

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Dissertação**

**ESTUDO DE SORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM "MONTMORILONITA K-10"**

**Mestranda:** Vanessa Cristina Gonçalves dos Santos

**Orientador:** Prof. Dr. Gilberto Abate.

**Co-orientador:** Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

**Área de Concentração:** Química Analítica

**CURITIBA**  
**2012**

A meu companheiro Caio Augusto, a minha mãe Claudia, minha avó Nazareth, a meus irmãos Andressa e Eduardo e a meu sobrinho Andrey, pelo apoio incondicional, incentivo, confiança e compreensão. A minhas tias Rosana e M<sup>a</sup> Cristina pelo apoio e incentivo.

*A meu avô Joaquim José dos Santos, que com toda certeza,  
sempre esteve comigo, e meu incentivo a chegar até aqui.*

***(In memmorian)***

"Assim devem fazer vocês: manterem-se loucos, mas comportados como pessoas normais. Corram o risco de ser diferentes, mas aprendam a fazê-lo sem chamar a atenção."

Paulo Coelho.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela existência, força e coragem que me concedeste.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, pela orientação, ensinamento, dedicação e paciência ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela orientação, ensinamentos, confiança e apoio constante ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora, pelo auxílio no desenvolvimento do planejamento fatorial e pela contribuição no exame de qualificação, aos ensinamentos e amizade.

Aos professores Dr. Márcio Fernando Bergamini e Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior, pelo apoio, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pelas valiosas sugestões e contribuições no exame de qualificação.

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), pelo apoio financeiro fornecido para o desenvolvimento deste trabalho.

À PETROBRAS pelo auxílio financeiro na condução desse trabalho.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) pela determinação da área superficial dos materiais e pela realização da microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas e amigos (as) Raquel, Maristela, Jeniffer, Mariane, Bárbara e Rafael do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA), pelo apoio, compreensão, forças para os momentos difíceis e acima de tudo a grande amizade conquistada ao longo destes dois anos de convívio que levarei para sempre.

Aos colegas Mônica e Edson pela ajuda cedida no desenvolvimento de etapas vencidas durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas dos LabQAM e Labsense, pelo apoio, amizade e sempre pronta ajuda ao longo deste período.

À CAPES e REUNI pela bolsa de mestrado concedida.

À coordenação de Pós-Graduação em Química da UFPR e ao Departamento de Química e a todas as pessoas, de maneira direta ou indireta, fizeram parte integrante deste processo.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT .....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
2.1. Mercúrio.....	1
2.1.1. Efeitos do mercúrio na saúde humana.....	5
2.1.2. Legislação ambiental .....	7
2.2. Materiais sorventes.....	8
2.2.1. Óxidos .....	9
2.2.2. Argilominerais .....	10
2.2.3. Montmorilonita K-10 Aldrich .....	13
2.3. Interação de espécies metálicas e fases minerais .....	13
2.4. Sorção .....	15
2.5. Técnicas analíticas direcionadas à quantificação de íons de mercúrio.....	16
3. OBJETIVOS.....	17
3.1. Objetivo geral.....	17
3.2. Objetivos específicos .....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
4.1. Material, equipamentos e reagentes .....	18
4.2. Métodos.....	19
4.2.1. Tratamento da MMT-K10 .....	19
4.2.2. Análise de argilominerais por Difractometria de Raio-X (XRD) .....	20
4.2.3. Caracterização utilizando espectrometria na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	20
4.2.4. Análise da montmorilonita – K10 por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).20	
4.2.5. Métodos de adsorção: Área Superficial Específica (BET), Volume e Diâmetro de Poro (BJH).....	20
4.2.6. Determinação de Hg(II) utilizando ICP-OES .....	21
4.2.6.1. Condição para determinação de Hg(II) por ICP-OES.....	21
4.2.6.1.1. Caminho entre o separador de fases e o plasma .....	21
4.2.6.1.2. Otimização das condições para geração de vapor de Hg por planejamento fatorial .....	23
4.2.6.2. Digestão das amostras de material certificado .....	24
4.2.7. Estudo de sorção de Hg(II) em suspensão de “montmorilonita K-10”.....	25
4.2.7.1. Efeito do tempo de contato no perfil de sorção .....	25

4.2.8. Efeito do pH e da força iônica na capacidade de sorção de Hg(II) .....	26
4.2.9. Curvas de sorção de íons Hg(II) com a montmorilonita .....	26
4.3. Estudo de dessorção .....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
5.1. Concentração das suspensões das fases minerais.....	27
5.2. Caracterização das fases minerais .....	28
5.2.1. Caracterização por XRD .....	28
5.2.2. Caracterização da MMT por FTIR.....	30
5.2.3. Caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	31
5.2.4. Análise textural das fases minerais .....	32
5.3. Otimização das condições para geração de vapor de Hg .....	33
5.3.1. Avaliação Preliminar .....	33
5.3.2. Emprego de planejamento fatorial para otimização das condições para geração de vapor de Hg .....	35
5.3.2.1. Estudo do volume de amostra.....	41
5.4. Validação analítica e parâmetros de mérito .....	42
5.5. Estudo de sorção .....	44
5.5.1. Efeito do tempo de contato .....	44
5.5.2. Estudo da influência do pH e força iônica no processo de sorção.....	47
5.5.3. Curvas de sorção.....	49
5.6. Estudo de dessorção .....	53
6. CONCLUSÕES.....	54
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo biogeoquímico do mercúrio no meio ambiente. _____	4
<b>Figura 2.</b> Diagrama de equilíbrio E/pH do mercúrio em sistemas aquáticos. _____	5
<b>Figura 3.</b> Foto de William Eugene Smith da menina Tomoko Uemura em seu banho. ____	6
<b>Figura 4.</b> Estrutura genérica da montmorilonita sob visão lateral e visão superior. ____	11
<b>Figura 5.</b> Esquema do separador de fases gás/líquido. _____	19
<b>Figura 6.</b> Esquema do sistema em fluxo de geração de vapor químico de Hg. _____	21
<b>Figura 7.</b> Fotografias do sistema de geração de vapor acoplado ao ICP-OES. _____	22
<b>Figura 8.</b> Difractogramas de raio X para a montmorilonita K-10 sem tratamento e com as diferentes saturações. _____	29
<b>Figura 9.</b> Espectros de FTIR para a MMT-K10; MMT-Na; MMT-K e MMT-Ca. _____	30
<b>Figura 10.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura para as diferentes fases minerais. ____	31
<b>Figura 11.</b> Curvas analíticas obtidas para os diferentes estudos. _____	34
<b>Figura 12.</b> Diagrama de Pareto com os seguintes fatores: A, $C_{HCl}$ ; B, $C_{NaBH_4}$ ; C, vazão do $NaBH_4$ ; D, vazão do HCl; E, vazão do argônio. _____	36
<b>Figura 13.</b> Representação geométrica dos resultados sobre o sinal analítico ao longo do planejamento fatorial $2^{5-1}$ . _____	37
<b>Figura 14.</b> Diagrama de Pareto com as seguintes variáveis: A, $C_{HCl}$ ; B, vazão do $NaBH_4$ ; C, vazão do HCl; D, vazão do Argônio. _____	39
<b>Figura 15.</b> Representação geométrica dos resultados visualizados para o sinal analítico ao longo do planejamento fatorial $2^4$ apresentados na Tabela 6. _____	40
<b>Figura 16.</b> Influência do volume de injeção de amostra sobre o sinal analítico. _____	41
<b>Figura 17.</b> Curvas analíticas obtidas para o teste de linearidade. _____	42
<b>Figura 18.</b> Curvas de sorção de Hg(II) em função do tempo de contato com as suspensões ( $1,00 \text{ g L}^{-1}$ ) de MMT-Ca (a,b); MMT-K (c,d) e MMT-Na (e,f). _____	45
<b>Figura 19.</b> Estudo do efeito da força iônica sobre a sorção de íons Hg(II). _____	47
<b>Figura 20.</b> Estudo da influência do pH sobre o processo de sorção de Hg(II). _____	48
<b>Figura 21.</b> Curvas de sorção de Hg(II) em suspensão de MMT-K, MMT-Ca e MMT-Na. _____	49
<b>Figura 22.</b> Curvas das isotermas de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir para a suspensão MMT-Na. _____	50
<b>Figura 23.</b> Curvas das isotermas de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir para a suspensão MMT-K. _____	51
<b>Figura 24.</b> Curvas das isotermas de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir para a suspensão MMT-Ca. _____	51
<b>Figura 25.</b> Diagrama de Pareto obtido o planejamento fatorial desenvolvido para o estudo de dessorção. _____	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Variáveis e níveis estudados no planejamento $2^{5-1}$ . _____	23
<b>Tabela 2.</b> Variáveis e níveis estudados no planejamento $2^4$ . _____	24
<b>Tabela 3.</b> Variáveis e níveis avaliados no planejamento $2^2$ no estudo de dessorção. ____	27
<b>Tabela 4.</b> Dados da análise textural dos diferentes materiais _____	32
<b>Tabela 5.</b> Sinais de intensidade de emissão obtidos para geração de vapor de Hg(II), de acordo com o planejamento $2^{5-1}$ descrito na Tabela 1. _____	35
<b>Tabela 6.</b> Sinais de intensidade de emissão obtidos para geração de vapor de Hg(II), de acordo com o planejamento $2^4$ descrito na Tabela 2. _____	39
<b>Tabela 7.</b> Dados obtidos pelas curvas analíticas apresentadas na Figura 15. _____	42
<b>Tabela 8.</b> Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados. ____	43
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros cinéticos do estudo de sorção de Hg(II) para as suspensões MMT-K, MMT-Na e MMT-Ca. _____	46
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros obtidos para os modelos Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir no estudo de sorção de Hg(II) nas diferentes suspensões. _____	52
<b>Tabela 11.</b> Estudo de dessorção de Hg(II) sorvido em suspensão de MMT-Ca _____	53

**LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS**

**AM:** Agitação Magnética

**ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**b:** capacidade máxima de sorção

**BET:** Isotermas de Brunauer, Emmett e Teller

**BJH:** Método de Barret, Joyner e Halenda

**C<sub>eq</sub>:** Concentração no equilíbrio

**CL50:** Concentração letal mediana

**C<sub>0</sub>:** Concentração inicial

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**CTC:** Capacidade de Troca Catiônica

**CV-AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (Cold Vapor - Atomic Absorption Spectrometry)

**CV-AFS:** Espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio (Cold Vapor - Atomic Fluorescence Spectrometry)

**DL50:** Dose Letal para 50% dos indivíduos testados

**FIA:** Análises por Injeção em Fluxo (Flow Injection Analysis)

**FTIR:** Espectrometria na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

**IAEA:** Agência Internacional de Energia Atômica (International Atomic Energy Agency)

**ICP-MS:** Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

**ICP-OES:** Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

**K:** Energia no equilíbrio segundo isoterma Two-site Langmuir

**K<sub>r</sub>:** Constante relacionada a capacidade de sorção

**K<sub>L</sub>:** Constante de Langmuir

**LD:** Limite de Detecção

**LQ:** Limite de Quantificação

**MMT-Ca:** Montmorilonita saturada com cálcio

**MMT-K:** Montmorilonita saturada com potássio

**MMT-K-10:** Montmorilonita K-10 Aldrich

**MMT-Na:** Montmorilonita saturada com sódio

**ND:** Não detectado

**NIST:** Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology)

**$q_{eq}$ :** Quantidade de íons sorvida no equilíbrio

**$q_t$ :** Quantidade de íons sorvidas em tempo  $t$

**RSD:** Desvio Padrão Relativo (Relative Standard Deviation)

**SEM:** Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)

**XRD:** Difractometria de Raio-X (X-Ray Diffraction)

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de interação de íons Hg(II) com a fase mineral “montmorilonita K-10” fornecida pela Aldrich, com diferentes saturações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , visando avaliar a possibilidade de emprego desse material como uma fase alternativa para remoção de Hg(II) de meio aquoso, e como um pré-concentrador analítico.

Para conduzir esse estudo, foram implementadas e otimizadas as condições instrumentais para a aplicação da técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) por geração de vapor para a quantificação do íon Hg(II), empregando Análise por Injeção em Fluxo (FIA). Para tal as concentrações de  $\text{NaBH}_4$ , HCl, vazões dos reagentes (HCl e  $\text{NaBH}_4$ ) e do gás Argônio, e volume de amostra foram otimizadas por planejamento fatorial. Foram elaboradas curvas analíticas e utilizados materiais de referência certificados para avaliação dos parâmetros de mérito e validação, os quais apresentaram boa linearidade, estimativa do Desvio Padrão Relativo (RSD) inferior a 15%, Limite de Quantificação (LQ) de  $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$  e recuperações próximas de 100%, além de uma frequência analítica de 36 amostras  $\text{h}^{-1}$ . Com base nessas características, o método se mostrou adequado para a quantificação de Hg(II) usando a técnica de ICP-OES.

No estudo de sorção de Hg(II) a suspensão que apresentou o melhor desempenho foi a montmorilonita saturada com potássio (MMT-K) com percentagem de remoção de 95%, seguido do material saturado do sódio (MMT-Na) com remoção de 93%. A montmorilonita saturada com cálcio (MMT-Ca) apresentou o menor percentual de remoção, sugerindo que a carga do cátion envolvido diminui a capacidade de sorção de Hg(II). Foi investigado o pH do meio e tempo de contato adequados para a sorção, sendo que em meio neutro e tempo de 10 h de agitação, foram obtidos os resultados mais elevados de sorção de Hg(II). Foi verificado que em forças iônicas mais elevadas, ocorre uma diminuição na capacidade de sorção de Hg(II) pelos diferentes materiais, indicando um processo de sorção competitiva. As fases minerais MMT-Na e MMT-K apresentaram boas propriedades no que diz respeito ao uso para a remoção de Hg(II) de meio aquoso. Por outro lado, um estudo mais aprofundado seria necessário para avaliar o uso do material como uma fase de pré-concentração, visto que os resultados obtidos não foram satisfatórios.

## ABSTRACT

In this work an interaction study between Hg(II) and the mineral phase “montmorillonite K-10” supplied by Aldrich was carried out, using  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , for saturating the mineral, aiming the use of this material as an alternative phase for Hg(II) removal from aqueous medium, as well as for preconcentration purposes.

In order to carry out the study, a previous optimization of the instrumental conditions by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) for Hg(II) quantification by vapor generation was studied using Flow Injection Analysis (FIA). A factorial design was employed in order to achieve the best analytical conditions, such as the  $\text{NaBH}_4$  and HCl concentrations, flow rate of the reagents and argon, as well as the sample volume. Analytical curves were performed and certified reference materials were employed aiming to evaluate the figures of merit, being verified good linearity, Relative Standard Deviation (RSD) lower than 15%, Limit of Quantification (LOQ) of  $0.39 \mu\text{g L}^{-1}$ , recovery values near 100%, and a sampling rate of 36 samples  $\text{h}^{-1}$ . Based on these characteristics, the method showed to be suitable for Hg(II) quantification using ICPOES.

For the study of Hg(II) sorption, the potassium montmorillonite (MMT-K) showed the best performance, with removal of 95%, followed by sodium montmorillonite (MMT-Na) that presented Hg(II) removal of 93%. The calcium montmorillonite (MMT-Ca) showed a lower removal percentage, suggesting that the charge of the cation may diminish the sorption capacity for Hg(II). The most appropriate pH for the sorption process was close to neutral, whereas the ideal contact time was near 10 hours, providing the better conditions for the maximum Hg(II) sorption. Increased ionic strength resulted in a decrease in the Hg(II) sorption by the different materials, indicating a competitive sorption process. The mineral phases MMT-Na and MMT-K showed good properties related to their use for Hg(II) removal from aqueous medium. On the other hand, a more detailed study would be important for evaluating this material as a preconcentration phase, since unsatisfactory results were obtained.

## 1. INTRODUÇÃO

A presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas em concentrações elevadas nos solos, ar e nos ecossistemas aquáticos é resultado direto do avanço demográfico e industrial de muitas regiões (TARLEY e ARRUDA, 2003). O constante avanço associado com o consumo, produção e exploração de matérias primas vem aumentando a geração de efluentes contendo íons metálicos, entre outros poluentes. A maioria destes quando lançados sem tratamento prévio, são altamente móveis além da possibilidade de serem bioacumulativos na cadeia alimentar, sendo prejudiciais à fauna, flora e a saúde humana (ALBERTINI *et al.*, 2007; RODRIGUES *et al.*, 2006; Dos SANTOS, *et al.*, 2010). Assim, conhecer o destino desses elementos nos diferentes compartimentos ambientais é essencial para a avaliação dos possíveis impactos.

Em muitas situações, estes íons metálicos podem se apresentar em concentrações muito baixas como é o caso do mercúrio que pode ser encontrado em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , ou menos. Para que seja possível a quantificação neste nível são requeridas técnicas de alta sensibilidade, porém muitas delas não apresentam sensibilidade suficiente, por isso etapas de pré-concentração, usualmente são requeridas antes da quantificação (FAN, 2006).

Para a condução da etapa de pré-concentração, muitos estudos baseados no processo de sorção dos íons de interesse em fases minerais vêm sendo conduzidos, dentre os quais pode-se citar: *i*) adsorção de íons de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em montmorilonita modificada com trioctilamina (AKTAŞ, 2005); *ii*) pré-concentração de íons em bentonita modificada com trioctilamina (AKTAŞ E ÍBAR, 2005); *iii*) pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em zeólita (AFZALI, *et al.*, 2007); *iv*) pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  em nanopartículas de argilas modificadas organicamente (AFZALI E MOSTAFAVI, 2008); *v*) pré-concentração de Cr(III) e especiação de Cr(III) e Cr(VI) empregando montmorilonita (FROIS *et al.*, 2011).

Em decorrência das características de interação das diferentes fases minerais com íons metálicos, as condições para essas fases atuarem na remoção de baixas concentrações de Hg(II) são bastante favoráveis. Tais características sugerem que há a possibilidade destes atuarem como pré-concentradores analíticos para íons Hg(II), que é uma aplicação de grande importância na determinação de baixos níveis de concentração.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Mercúrio

O mercúrio vem sendo utilizado comercialmente e clinicamente há séculos. No passado foi muito aplicado em medicamentos, principalmente em tratamentos de sífilis,

onde foi considerado um marco para a época (CLARKSON *et al.*, 2003; SARTIN E PERRY, 1995). A utilização do mercúrio no tratamento de doenças venéreas iniciou-se entre os séculos XV e XVI (SARTIN E PERRY, 1995), sendo ainda muito citada em teses de medicina no início do XX, com destaque às teses de Queiroz (1903) utilizando injeção de diferentes sais de Hg(I) e Hg(II), e o trabalho de Silva (1908) baseado no emprego de bi-brometo de mercúrio, sendo ambos os trabalhos apresentados à Escola Médico-Cirúrgica do Porto e direcionados ao tratamento de sífilis.

O mercúrio ainda é utilizado no meio hospitalar em termômetros e esfigmomanômetros (CLARKSON *et al.*, 2003). Em relação às atividades antrópicas que utilizam o mercúrio, estão indústrias que realizam a queima de combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineração de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, lâmpadas fluorescentes, produtos odontológicos e na recuperação artesanal de ouro (MICARONI *et al.*, 2000; MELAMED e LUZ 2006). O grande número de aplicações do mercúrio ocorre devido às inúmeras propriedades características, por ser um metal líquido sob temperatura ambiente. Dentre tais características, pode-se citar: expansão volumétrica uniforme em ampla faixa de temperatura, alta tensão superficial, baixa resistência elétrica, alta condutividade térmica, alto potencial de oxidação em relação ao hidrogênio, facilidade de formação de amálgama (MICARONI *et al.*, 2000).

No meio ambiente o mercúrio é encontrado em associação a outros elementos, sendo o enxofre o mais comum com o qual forma o minério cinabre (HgS). A obtenção do mercúrio metálico ocorre através do aquecimento do cinabre seguido de condensação. O mercúrio também é encontrado em outras fontes naturais como em erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio (MICARONI *et al.*, 2000).

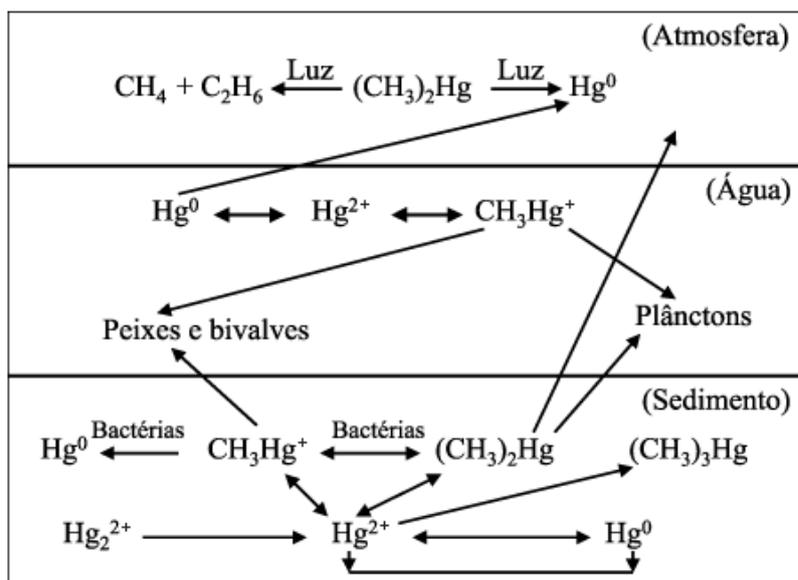
A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no ambiente aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento, caracterizando desta forma o ciclo biogeoquímico do mercúrio (MICARONI *et al.*, 2000; BISINOTI e JARDIM, 2004). Independente dos processos que regulam os ciclos, o mercúrio pode ser encontrado nos diferentes compartimentos ambientais e em diferentes formas, seja orgânica ou inorgânica. Em sua forma inorgânica pode estar em três estados de oxidação que são o mercúrio elementar (Hg) que é encontrado principalmente na forma de gás, íon mercúrio I ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) forma esta pouco estável em ambientes naturais, e como íon mercúrio II ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Em sua forma orgânica, o mercúrio II apresenta-se ligado de maneira covalente a radicais orgânicos, merecendo destaque o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) e o dimetilmercúrio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) (MICARONI *et al.*, 2000; BRIGATTI *et al.*, 2005).

Condições de pH, potencial de redução, força iônica e a concentração da matéria orgânica, de um modo geral, são responsáveis pela natureza das espécies de mercúrio, distribuídas nos ambientes aquáticos (HYPOLITO *et al.*, 2005). O ciclo biogeoquímico do mercúrio pode ser observado na Figura 1, este ciclo é caracterizado pelas inúmeras rotas que o mercúrio pode seguir no ambiente, com destaque para a liberação do mercúrio presente no solo e ambiente aquático para a atmosfera, como também o ciclo inverso, onde ocorre a deposição do mercúrio da atmosfera nos dois ambientes. (BISINOTI e JARDIM, 2004). As reações que ocorrem na atmosfera, as taxas de deposição do mercúrio da atmosfera ao solo ou águas superficiais, também dependem da concentração do mercúrio ou seus compostos, forma física, bem como a concentração das espécies que reagem como o mercúrio SEIGNEUR *et al.*, 1994). Os processos de re-emissão do mercúrio para a atmosfera podem ser influenciados por redução abiótica iniciada por substâncias húmicas ou fotoquímicas, como também por ambas (AMYOT *et al.*, 1994).

No solo, o mercúrio pode ser sorvido na forma insolúvel, podendo ocorrer uma etapa de metilação e/ou desmetilação (BISINOTI e JARDIM, 2004). O processo de sorção varia com as formas presentes, bem como o tipo de sedimento e seus constituintes. Para as formas apolares e não iônicas do mercúrio, estas podem ser sorvidas pelas substâncias orgânicas presentes. No caso da espécie iônica do mercúrio, a fração de argila presente nos sedimentos tende a sorver este elemento. Altas concentrações de cloreto no ambiente poderão complexar as formas inorgânicas e orgânicas do mercúrio, alterando significativamente o teor de mercúrio nos sedimentos marinhos (REIMERS E KRENKEL, 1974).

Neste ciclo biogeoquímico também é possível observar forte influência dos microrganismos e luz solar, que são responsáveis pela bioconversão entre as espécies inorgânicas e orgânicas que o mercúrio pode ser encontrado no meio ambiente. Outras rotas como a precipitação, a bioacumulação e biomagnificação do mercúrio na cadeia alimentar aquática, também podem ocorrer (BISINOTI e JARDIM, 2004).

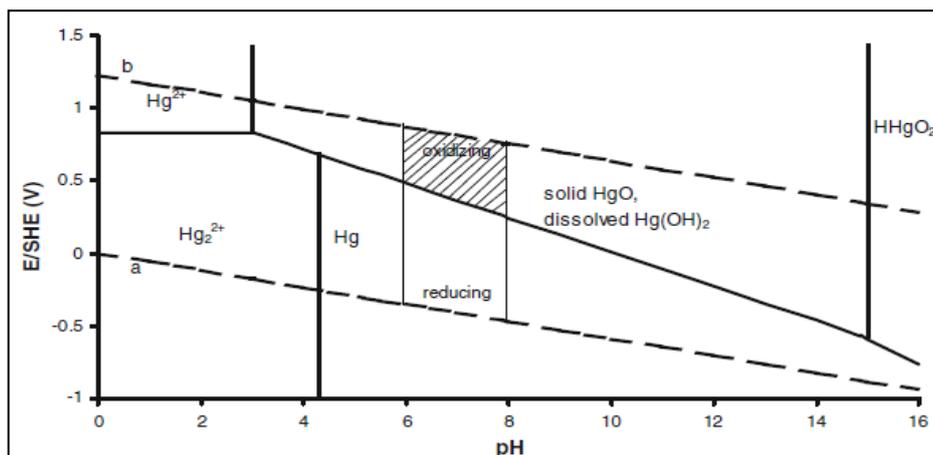
A metilação do mercúrio inorgânico está associada a transformações por bactérias, bem como reações com os ácidos fúlvicos e húmicos, radiação ultravioleta na presença de compostos orgânicos doadores de grupos metila (WASSERMAN *et al.*, 2001; BISINOTI e JARDIM 2004). A metilação bacteriana ocorre com a espécie Hg(II) e é resultante da oxidação do Hg presente na atmosfera pela ação de oxigênio e ozônio. Com isso, a emissão de Hg por fontes antrópicas pode resultar indiretamente em um incremento da deposição de Hg(II), aumentando sua disponibilidade para uma possível metilação (LACERDA *et al.*, 2007).



**Figura 1.** Ciclo biogeoquímico do mercúrio no meio ambiente (BISINOTI e JARDIM, 2004).

O diagrama de equilíbrio E/pH do mercúrio observado na Figura 2, apresenta as espécies termodinamicamente estáveis presentes em um ambiente aquático, representada pela região limitada entre as duas linhas paralelas marcadas com a e b (linhas pontilhadas). Nesta região é apresentada uma segunda situação, representada pelas linhas verticais, sólidas e finas, a qual se referem a valores de pH típicos de águas subterrâneas (pH 6-8) e na qual é dividida em duas regiões - oxidante (aeróbica) e redutora (anaeróbica). Já as linhas grossas também apresentadas na Figura 2, separam os diferentes domínios dos diferentes estados químicos do mercúrio (KÓNYA E NAGY, 2011).

Neste diagrama (Figura 2) também pode ser constatado que a estabilidade do mercúrio é fortemente dependente do potencial redox e pH do meio. O estado de oxidação 0 é estável sob condições anóxicas, em camadas mais profundas de solo. O estado de oxidação 2+ pode ser termodinamicamente estável em solução aquosa e em condições oxidantes, este ainda pode ser encontrado em três formas dissolvidas, que são dependentes do pH. Em  $\text{pH} < 3$  o íon  $\text{Hg}^{2+}$  é estável, em pHs superiores pode ser encontrado na forma  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  e  $\text{HHgO}_2^-$ . A espécie  $\text{Hg}_2^{2+}$  é pouco solúvel em água e em  $\text{pH} < 3$  pode ser esperado a troca catiônica o mercúrio com os cátions de minerais das argilas (KÓNYA E NAGY, 2011).



**Figura 2.** Diagrama de equilíbrio E/pH do mercúrio em sistemas aquáticos (KÓNYA E NAGY, 2011).

### 2.1.1. Efeitos do mercúrio na saúde humana

O mercúrio e seus compostos são poluentes ambientais potencialmente perigosos, podendo causar diversos danos significativos a saúde humana (LI *et al.*, 2008). A toxicidade do mercúrio está associada ao seu caráter cumulativo nos diferentes compartimentos ambientais, na biota e na cadeia alimentar (MELAMED e LUZ, 2005), e essa toxicidade é variável entre as diferentes formas, sendo a forma orgânica extremamente tóxica, não apenas aos seres humanos como também para toda a biota. Estudos indicam que o maior responsável por mortes não são as formas inorgânicas que o mercúrio apresenta, mas sim o metilmercúrio (MICARONI *et al.*, 2000; WASSERMAN *et al.*, 2001).

Devido a seu radical orgânico, o metilmercúrio pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central. Os compostos orgânicos de mercúrio são lipossolúveis, facilitando sua passagem através dos tecidos; também são absorvidos pela pele e aproximadamente 100% pelo trato gastrointestinal. O valor de DL50 (dose letal - concentração que provoca a morte de 50% dos indivíduos expostos) em trutas é de 84  $\mu\text{g L}^{-1}$ , inferior aos 903  $\mu\text{g L}^{-1}$  para sua forma inorgânica (MICARONI *et al.*, 2000).

O Hg na forma de vapor é absorvido pelo organismo humano através do pulmão, cerca de 80% do vapor de mercúrio inalado chega ao sangue onde é oxidado pelos eritrócitos, em seguida, a forma Hg(II) rapidamente é distribuída pelo corpo, podendo se ligar também a albumina e a hemoglobina (LI *et al.*, 2008; MICARONI *et al.*, 2000).

O mercúrio pode ocasionar uma variedade de efeitos adversos, sendo os principais neurológicos e renais. No caso do sistema nervoso central, tem como principais sintomas: febre, tosse, fadiga, tremores, distúrbios digestivos e distúrbios nervosos como ansiedade, cefaléia, depressão, letargia e perda de memória. Entre os outros efeitos

possíveis pode-se citar: câncer, problemas respiratórios, cardiovasculares, gastrointestinais e hepáticos, além de danos sobre a glândula tireóide, reprodutivos, de desenvolvimento e genotoxicidade (BASTOS e LACERDA, 2004; LI *et al.*, 2008).

O conhecimento da maioria dos efeitos que o mercúrio apresenta sobre o organismo humano, e um maior interesse sobre o ciclo deste composto aumentou após o incidente na Baía de Minamata, sudeste do Japão. Este incidente foi considerado o primeiro desastre ambiental de repercussão mundial onde expôs o risco iminente do mercúrio, o qual ocorreu por volta de 1953. A contaminação ocorreu em decorrência do despejo de efluentes contaminados, especialmente por metilmercúrio na baía, contaminando a biota marinha e águas vizinhas, chegando à população pelo consumo de peixes e frutos de mar. A “Doença de Minamata” foi oficializada somente em 1956, devido a mesma levar alguns anos a se desenvolver nos seres humanos, após esta data inúmeros casos começaram a surgir, sendo considerado até como epidemia, os sintomas vão desde os mais leves como fraqueza, deficiência visual até a paralisia cerebral (MICARONI *et al.*, 2000; BISINOTI e JARDIM, 2004; CETEM, 2006). O caso ficou conhecido mundialmente 20 anos após o desastre através do fotógrafo Smith que registrou imagens da menina Tomoko Uemura em 1972 quando ela tinha 17 anos (Figura 3), que veio a falecer em 1977. Tomoko tinha os braços e pernas deformados, os sentidos comprometidos, além de ser cega, surda e muda (ÉPOCA, 1997).



**Figura 3.** Foto de William Eugene Smith da menina Tomoko Uemura em seu banho, Minamata, 1972. (<http://www.brasilescola.com/quimica/contaminacao-por-mercuroio.htm>).

Outros casos de contaminação semelhantes a Minamata foram relatados ao longo da história, em comunidades ribeirinhas do rio Agano em Niigata no Japão entre 1964 e 1965, pelo consumo de peixes contaminados por metilmercúrio (GUZZI E LA PORTA, 2008). Na década de 70 vários casos foram registrados no Paquistão, Gana, Guatemala

e Iraque, devido ao uso de metilmercúrio como fungicida. Em 1997 houve um caso de bastante repercussão no meio científico, no qual a pesquisadora Karen E. Wetterhahn que estudava o impacto de metais tóxicos em organismos vivos, faleceu vítima da contaminação por dimetilmercúrio (BISINOTI e JARDIM, 2004; GUZZI E LA PORTA, 2008; MICARONI *et al.*, 2000).

No Brasil alguns trabalhos relatam casos de contaminação de mercúrio em peixes, e em seres humanos, podendo ser citados os trabalhos de Barbosa *et al.* (1997) e de Bidone *et al.* (1997). A maior parte dos casos ocorreu principalmente na região norte onde há alta atividade garimpeira (SOUZA E BARBOSA, 2000; HACON *et al.*, 2008); um dos casos de destaque é o do Rio Madeira, que em vários estudos apresentados na literatura relatam elevados teores de mercúrio na população ribeirinha (SOUZA E BARBOSA, 2000; MALM, 1998). A poluição de mercúrio neste rio afetou a população de Porto Velho (RO), onde no período entre 1993 e 2008, cerca de vinte crianças nasceram com malformações congênitas, de acordo com a reportagem de Townes (2008). Conforme relatos da literatura, o efeito gerado na população devido à alta contaminação de mercúrio vinda da atividade garimpeira no rio Madeira é datado do ano de 1987 (OTT *et al.*, 2009). A elevada concentração de mercúrio presente em águas pode estar associada com os altos teores desse elemento nos solos amazônicos (HACON *et al.*, 2008). Esse é o caso do Rio Negro e seus afluentes de águas escuras, que são ricas em matéria orgânica e apresentam baixo valor de pH, devido às características naturais das águas e dos solos da região, associado com a ação fotoquímica, ocasiona um efeito redox que inibe a volatilização do mercúrio (JARDIM E FADINI, 1999).

### **2.1.2. Legislação ambiental**

A resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE estabelece condições e padrões para lançamento de efluentes em corpos aquáticos. De acordo com essa resolução, a concentração máxima de mercúrio total que pode estar presente em efluentes aquosos é de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (CONAMA, 2011), em decorrência da elevada toxicidade. O CONAMA também é o responsável por determinar a qualidade das águas, seja para consumo ou outras atividades, bem como a classificação das mesmas como águas doces, salinas e salobras, sendo estipulado conforme resolução nº 357, de 17 de março de 2005, a concentração máxima de mercúrio de  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  para águas em que se desenvolvem atividades de pescas (águas salobras, classe 3),  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  para águas destinadas ao consumo humano após desinfecção (águas doces, classe especial) e a maior concentração estipulada é de 2,0

$\mu\text{g L}^{-1}$  após tratamento convencional ou avançado (águas doces, classe 3) (CONAMA, 2005).

A portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabelece limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos, e nesse contexto, estipula um teor máximo de mercúrio em peixes e produtos de pesca de  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e para peixes predadores de  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (ANVISA, 1998). Já o Ministério da Saúde, de acordo com a portaria 2.914/12 de dezembro de 2011 estipula padrões de qualidade para a água potável com valor máximo permitido para mercúrio de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Como foi citado anteriormente, a toxicidade do mercúrio varia com a forma química (especiação) que o mesmo se encontra, e apesar desta constatação estar bem difundida no meio científico, nenhuma das legislações brasileiras relatam esta diferença com base das diferentes espécies que o mercúrio pode ser encontrado. O Conama começa a considerar (em sua nova resolução n° 430 de 13 de maio de 2011) novos padrões para o lançamento de efluentes em corpos receptores. São levados em consideração fatores como concentração do efluente no corpo receptor, vazões do efluente e do corpo receptor e diferenciação dos corpos receptores; como por exemplo, o caso de áreas marinhas que leva em consideração estudos de dispersão física, concentração letal mediana (CL50), fator de toxicidade e em alguns casos a especiação de determinados elementos contaminantes como é o caso do cromo (CONAMA, 2011).

Em virtude das características de alta toxicidade e baixos níveis de concentração permitidos em meio aquoso, estudos envolvendo materiais alternativos de baixo custo para remoção de mercúrio de meio aquoso são de grande importância. Adicionalmente o estabelecimento e validação de métodos analíticos direcionados a quantificação do Hg que permitam auxiliar na busca de uma melhor compreensão dos efeitos deste elemento sobre o meio ambiente, são de grande valia.

## **2.2. Materiais sorventes**

Muitos estudos têm relatado a capacidade de sorção de íons em diferentes materiais, dentre os quais, muitos são diferentes fases minerais. Neste contexto se enquadram óxidos de ferro, alumínio e manganês, além dos diferentes argilominerais disponíveis. Neste contexto podem ser citados os trabalhos de Abollino *et al.* (2008) onde foi avaliado a interação de diferentes íons metálicos divalentes ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) com os argilominerais montmorilonita e vermiculita, neste contexto estudaram a influência do pH, e observaram uma diminuição da sorção com a diminuição do pH, além de avaliarem a presença de ligantes sobre a capacidade de sorção dos materiais. Rovira *et al.* (2008) estudaram a sorção de Se(IV) e Se(VI) em diferentes

óxidos de ferro, goethita e hematita, para isto avaliaram a influência da concentração de selênio, cinética e o pH do meio, e verificaram uma melhor sorção em uma faixa ácida de pH, o qual utilizaram estudos de modelos de complexação do selênio na superfície dos óxidos

Argilominerais e óxidos, principalmente óxidos de ferro, são empregados em processos de troca iônica, direcionados para estudos de sorção na remoção de íons de metais em solução aquosa e apresentam valores de retenção semelhantes à de outros tipos de materiais como zeólitas e resinas trocadoras de íons (CHUI, 2005). Dentre os estudos de remoção de espécies metálicas por zeólitas e resinas, podem ser citados os trabalhos de Ribeiro e Rodrigues (2010) que utilizaram zeólita natural e sintética sódica e cálcica para a redução do teor de níquel, já no trabalho de Dal Bosco *et al.* (2004) foi avaliada a adsorção seletiva de diferentes cátions metálicos (Mn(II), Ni(II), Cd(II) e Cr(III)) por zeólitas naturais, bem como a capacidade de dessorção do material e observaram a comportamentos diferenciados para cada metal. Já Rengaraj *et al.* (2001) utilizaram resinas comerciais de troca catiônica na remoção de cromo em águas e águas residuais, para isso avaliaram a quantidade de adsorvente, tempo de contato, pH e avaliaram os modelos cinéticos e isotérmicos.

### 2.2.1. Óxidos

A sorção de íons metálicos em fases minerais em geral, onde se enquadram diferentes óxidos, em particular os óxidos de ferro, é reconhecido como um processo importante que controla a geodisponibilidade, mobilidade e, conseqüentemente, o destino e a biodisponibilidade dos íons em meios aquáticos (BASÍLIO *et al.*, 2005).

Os óxidos metálicos são importantes trocadores iônicos inorgânicos, devido a isso, apresentam os requisitos de seletividade e estabilidade necessários à troca iônica, além de serem de fácil preparo e, em geral, com menores custos quando comparados às resinas orgânicas. Estes materiais são praticamente insolúveis em água e na maioria dos casos apresentam estruturas rígidas, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imersos em solução aquosa, as quais são características necessárias para um bom desempenho como trocador iônico (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

Os óxidos de ferro e alumínio insolúveis mais comuns encontrados são a goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), a hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a gibbsita ( $\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (ALLEONI e CAMARGO, 1995). A goethita, por exemplo, é uma transformação ocasionada ao longo do tempo das *schwertmannite*, é gerada em águas ácidas e o mineral formado inicialmente tem estrutura cristalina mal ordenada. Estes minerais representam um papel importante na

remoção de elementos traços de soluções por processos de sorção e co-precipitação (ASTA *et al.*, 2009).

Os óxidos de manganês são considerados importantes para a remoção de íons metálicos em níveis traços em meios aquosos na presença de solo, sedimento e rochas devido seu comportamento acentuado de sorção. Estes óxidos apresentam estruturas de camadas ou túnel, sendo aqueles provenientes de solos predominantemente amorfos. Além disso, possuem elevada área superficial, estrutura microporosa, alta afinidade com íons metálicos e carga superficial negativa, características que conferem elevada eficiência na remoção de íons metálicos de sistemas aquosos por processos de sorção (ZOU *et al.*, 2006).

A sorção dos íons metálicos pelos diferentes óxidos (ferro, alumínio e manganês) ocorre em uma ampla faixa de pH. Estes óxidos são considerados importantes na remoção de íons em soluções aquosas e/ou águas residuais, devido a características como elevada área superficial e estrutura microporosa, já citadas, além de possuírem grupos funcionais OH, capazes de reagir com íons metálicos e outras espécies (HAN *et al.*, 2006).

Recentemente vários estudos vêm relatando a utilização de óxidos em diferentes formas nos processos de sorção de diferentes íons metálicos (MUSIC e RISTIC, 1992, OLIVEIRA *et al.*, 2003, HAN *et al.*, 2006, MARTÍNEZ *et al.*, 2006, ZOU *et al.*, 2006, GIMÉNEZ *et al.*, 2007, ROVIRA *et al.*, 2008, ASTA *et al.*, 2009, DAS *et al.*, 2010, DONG *et al.*, 2010, TAGLIAFERRO *et al.*, 2011), entre outros. Esses estudos permitem inferir que há a possibilidade da utilização dos diferentes óxidos como fases sorventes de mercúrio, para aplicações no tratamento de efluentes ou mesmo como fases de pré-concentração direcionadas para química analítica.

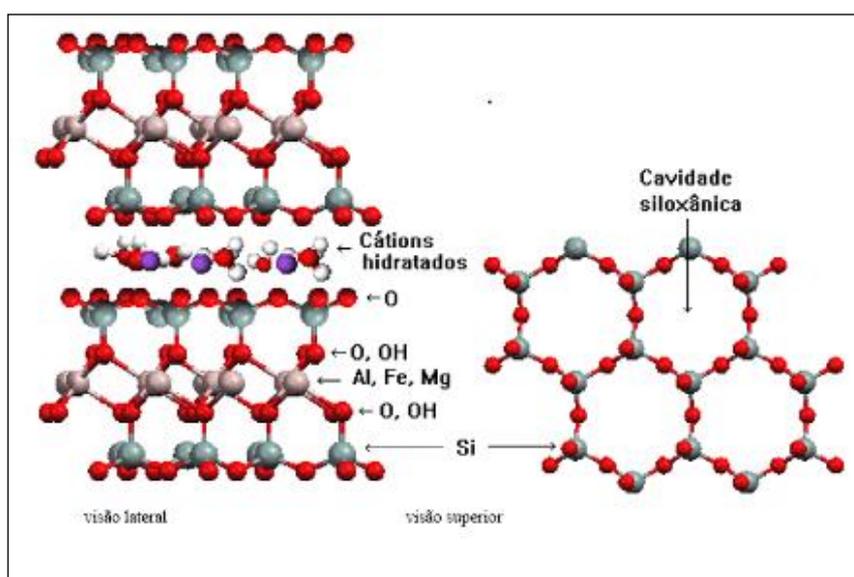
### **2.2.2. Argilominerais**

Os argilominerais são aluminossilicatos hidratados definidos como os minerais que compõem a fração coloidal dos solos, sedimentos, rochas e águas (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008). São compostos também por ferro, e ainda de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Podem conter matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, entre outros (SANTOS, 1989).

Em relação à estrutura física dos argilominerais, estes são constituídos de grãos muito finos, possuindo aspecto de folhas, as quais consistem de folhas de óxido de silício, alternadas com folhas de óxido de alumínio. As folhas constituídas por óxido de silício apresentam estrutura tetraédrica, onde cada átomo de silício é envolvido por quatro átomos de oxigênio, sendo que destes quatro átomos, três são divididos com outro átomo de silício de outro tetraedro, caracterizando desta forma a folha tetraédrica. As folhas

constituídas por óxido de alumínio são chamadas de folhas octaédricas, devido ao átomo de alumínio estar envolvido por seis átomos de oxigênio. A estrutura é formada de modo que alguns dos átomos de oxigênio estão ligados entre os átomos de alumínio, e outros às outras folhas tetraédricas (MCBRIDE, 1994; MANAHAN, 2000). Estas folhas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas, as quais são compostas por duas ou mais folhas, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os argilominerais de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos de lamelas 1:1, lamelas 2:1 e lamelas 2:2 ou 2:1:1 (AGUIAR *et al.*, 2002). Os argilominerais de camadas do tipo 1:1 têm a caulinita e a haloisita como os mais relevantes, já para aqueles de camada 2:1 os principais componentes deste grupo são as esmectitas, vermiculitas, cloritas e ilitas (AGUIAR *et al.*, 2002; MCBRIDE, 1994).

Os argilominerais pertencentes ao grupo estrutural 2:1 são compostos por lamelas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas, com uma folha central octaédrica, mantendo-se unidas por átomos de oxigênio comuns em ambas as folhas, gerando lamelas de aproximadamente 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300 Å a vários micrômetros. As lamelas deste mineral são ligadas umas as outras por forças relativamente fracas, e separadas por espaçamentos conhecidos como lacunas de van der Waals ou espaço interlamelar, as quais possuem uma quantidade de cátions de diferentes graus de hidratação, atraídos em decorrência de cargas negativas da lamela adjacente (SCHÖLLHORN, 1994; PAIVA *et al.*, 2006; GUERRA *et al.*, 2006). Essa estrutura pode ser visualizada na Figura 4.



**Figura 4.** Estrutura genérica da montmorilonita sob visão lateral e visão superior (WYPYCH, 2004).

No grupo das esmectitas, especial destaque pode ser dado à montmorilonita devido à sua maior predominância no solo. Sua fórmula simplificada é  $M^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$  (SCHÖLLHORN, 1994). A montmorilonita apresenta uma distribuição de cargas superficiais negativas, espaçamento basal que pode ser superior a 20 Å, CTC entre 80-150 mmol/100g e área superficial que pode atingir até 800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, o que justifica a grande atividade desse mineral como fase sorvente (AGUIAR *et al.*, 2002; SANTOS, 1989). As esmectitas apresentam um arranjo estrutural semelhante, podendo sorver íons metálicos através de dois mecanismos diferentes, sendo o primeiro por troca catiônica nos sítios planos, resultante das interações entre as espécies metálicas e a carga negativa permanente (complexos de esfera externa), e o segundo mecanismo ocorre pela formação de complexos de esfera interna através de grupos –O-Si e –O-Al presentes nas bordas dos argilominerais. Em ambos os mecanismos há uma dependência em relação ao pH, mas o último mecanismo sofre maior influência pelo pH, pois em condições ácidas (pH<4) um maior número de grupos silanol e aluminol estão protonados nas bordas dos argilominerais (MALANDRINO *et al.*, 2006), o que pode diminuir a capacidade de sorção de espécies metálicas. Devido às características citadas, os argilominerais têm sido bastante estudados visando à remoção de íons metálicos em meio aquoso (BRIGATTI *et al.*, 2005; MELAMED E LUZ, 2006; BHATTACHARYYA E GUPTA, 2008, GUERRA *et al.*, 2009; MALANDRINO *et al.*, 2006; PHOTHITONTIMONGKOL *et al.*, 2009).

Devido aos processos de interação dos argilominerais com íons metálicos, existe a possibilidade dos mesmos em atuarem como pré-concentradores analíticos de espécies metálicas em sua forma natural, ou após modificação química. Contudo, esse enfoque vem sendo pouco investigado, podendo-se citar os estudos de Aktaş e Ibar (2005) que avaliaram a sorção e pré-concentração de cádmio, ferro e antimônio em bentonita modificada; Aktaş (2005) estudou a pré-concentração de diferentes íons (Fe, Cd, Zn, Ni, Mn, Cr e Cu) em montmorilonita modificada; Afzali *et al.*, (2007) avaliaram a pré-concentração de cobre por zeólita modificada; Afzali e Mostafavi (2008) estudaram a utilização de nanoargilas modificadas na pré-concentração de cobre, níquel e manganês. Já Frois *et al.* (2011) avaliaram a pré-concentração de Cr(III) e a possibilidade de efetuar análise de especiação em montmorilonita saturada com íons potássio. Nesses estudos de modo geral, foram obtidos percentuais de recuperação bastante satisfatórios, sugerindo a viabilidade desse tipo de aplicação para os argilominerais.

### 2.2.3. Montmorilonita K-10 Aldrich

A montmorilonita K-10 (MMT-K10) é fornecida pela Aldrich Co., sendo comercializada como um argilomineral. Entretanto, a literatura relata que este material não apresenta fases cristalinas bem definidas e passíveis de comparação com os demais argilominerais. A MMT-K10 é originalmente uma montmorilonita natural, sendo submetida a calcinação a 873 K, seguida de lavagem ácida. Esse tratamento destrói grande parte da estrutura cristalina característica da montmorilonita natural (PINTO *et al.*, 2008). Em virtude desse tratamento, é provável que esse mineral seja constituído por uma mistura de argilomineral e óxidos. Apesar disso, essa fase tem sido estudada como um sorvente para íons metálicos, apresentando um desempenho altamente viável para a utilização como pré-concentrador analítico (FROIS *et al.*, 2011; DOS ANJOS *et al.*, 2011).

### 2.3. Interação de espécies metálicas e fases minerais

A interação de espécies metálicas com diferentes fases minerais é muito pronunciada, e tem sido relatada em diversos estudos, sendo que o processo de sorção é muito influenciado por diferentes fatores, como pH, composição do meio, concentração das espécies, concentração de sorvente entre outros (BENHAMMOU *et al.*, 2005; BRADBURY e BAEYENS, 2009; SARI *et al.*, 2007).

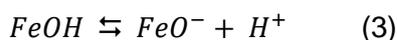
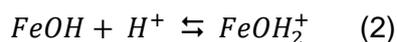
Muitos estudos têm proposto modelos que avaliam o desempenho dos processos de sorção de diferentes fases minerais, sendo que muitas vezes são tratados com complexidade nos diferentes processos que ocorrem na interface sólido/líquido, nos quais podem ser citados: a troca catiônica (complexação de esfera externa), protonação/desprotonação de grupos hidroxilas de diferentes tipos de superfícies anfotéricas e formação de complexos de superfície (complexos de esfera interna). Esses modelos são suposições dos processos de sorção com os sítios disponíveis, e apresentam a capacidade de descrever quantitativamente a sorção de diferentes espécies metálicas, em uma ampla faixa de pH e concentração e tipo de sorvente (BRADBURY *et al.*, 2005).

O processo de troca catiônica é o principal tipo de interação entre espécies metálicas e argilominerais, onde a carga permanente negativa da superfície dos argilominerais, que é resultante da substituição isomórfica, é compensada pelo excesso de cátions em meio aquoso que estão próximos, ocorrendo atração eletrostática pela parte externa das unidades Si-Al-Si. Os cátions ligados eletrostaticamente podem ser trocados com outros cátions em solução, sendo estas reações rápidas, estequiométricas e reversíveis, e influenciadas por processos competitivos quando há excesso de cátions

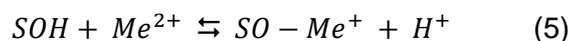
no meio. A abordagem pode ser representada pela equação 1 em que  $Me^{3+}$  representa cátion trivalente (BRADBURY e BAEYENS, 2002), e S representa a superfície de um mineral genérico.



Para os processos de sorção que envolvem complexação, estes são fortemente dependentes do pH da solução, pois englobam protonação/desprotonação dos sítios. São caracterizados por: *i*) interações intensas entre os cátions livres e o oxigênio dos grupos funcionais presentes na superfície e *ii*) pela liberação de prótons também da superfície (BENHAMMOU *et al.*, 2005; BONNISSEL-GISSINGER *et al.*, 1999; MUSIC e RISTIC, 1992). Em meio aquoso a superfície dos óxidos, seja de ferro, silício e outros, podem adquirir carga por protonação e/ou desprotonação dos sítios neutros (grupo -OH), semelhante às equações 2 e 3 (BONNISSEL-GISSINGER *et al.*, 1999; BRADBURY e BAEYENS, 2006; MUSIC e RISTIC, 1992).



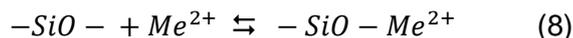
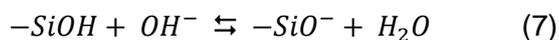
Com base nestas equações, mecanismos simples de complexação são propostos, em que a sorção de íons metálicos, por exemplo, cátions divalentes  $Me^{2+}$  em óxidos pode ser descrita no sentido da liberação de prótons equações 4 e 5 (BRADBURY e BAEYENS, 1997; BRADBURY e BAEYENS, 1999; MUSIC e RISTIC, 1992), nas quais S representa a superfície do mineral.



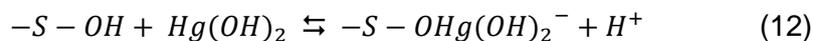
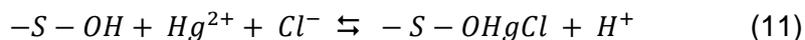
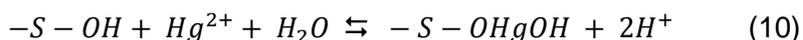
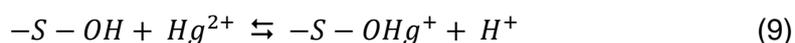
O efeito que o pH produz sobre os sítios pode ser explicado considerando a carga do material sorvente. Para meios mais ácidos a diminuição da sorção ocorre devido ao aumento de carga positiva ocasionada por excesso de prótons na superfície e, conseqüentemente repulsão eletrostática entre os íons metálicos e os grupos localizados nas bordas das fases minerais, como o  $-SiOH_2^+$  representado pela equação 6 (SARI *et al.*, 2007):



Em meios de  $\text{pH} \geq 7$ , a superfície fica carregada negativamente, o que provoca uma diminuição da repulsão eletrostática, redução da densidade de cargas positivas localizadas nos sítios das extremidades e conseqüentemente provoca um aumento na sorção dos íons metálicos de interesse, mecanismo que pode ser representado pelas equações 7 e 8 (SARI *et al.*, 2007):



No caso do mercúrio a literatura relata alguns mecanismos de sorção em diferentes minerais e estão representadas pelas equações 9 a 12, nas quais S denota a superfície de -Fe-OH; -Si-OH ou Al-OH (BENHAMMOU *et al.*, 2005; BONNISSEL-GISSINGER *et al.*, 1999).



## 2.4. Sorção

Os processos de sorção são conhecidos como sendo métodos eficazes e econômicos para a retenção de espécies metálicas, além de serem por vezes reversíveis, no qual o sorvente pode ser regenerado com métodos adequados de dessorção (FU e WANG, 2011).

Dentre todos os fenômenos que regem a mobilidade das espécies em meios porosos e ambientes aquáticos, a transferência destas espécies a partir de uma fase móvel (líquida ou gasosa) a uma fase sólida é um fenômeno de ocorrência universal, no qual se enquadram os processos de sorção. Devido a esta razão que as isotermas, que são curvas que descrevem a retenção de uma determinada substância em uma fase sólida em várias concentrações, são ferramentas importantes para descrever e prever estes processos (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

As isotermas de sorção podem ser consideradas como uma forma de investigar a retenção de uma espécie sobre uma fase sólida, em que a concentração remanescente da espécie no meio avaliado pode ser comparada com a concentração desta retida nas

partículas sólidas. Para que isto seja possível é necessário atingir a condição de equilíbrio químico e todos os parâmetros físico-químicos devem ser constantes. A palavra “isoterma” foi escolhida devido à influência da temperatura sobre os processos de sorção, e deve ser mantida constante e especificada (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Existem vários modelos de isotermas, sendo as propostas por Langmuir e Freundlich as mais utilizadas, e as demais que variam entre as mais simples e mais complexas como as de Brunauer–Emmett–Teller, Dubinin-Radushkevich, Farley–Dzombak–Morel, Redlich–Peterson, Sips, Temkin e Tóth (HINZ, 2001; ÖZCAN *et al.*, 2005; LIMOUSIN *et al.*, 2007; LIU e LIU, 2008; CAYLLAHUA e TOREM, 2010).

## 2.5. Técnicas analíticas direcionadas à quantificação de íons de mercúrio

As concentrações de mercúrio em águas, sejam elas poluídas ou não, se encontram habitualmente em níveis muito baixos, sendo necessárias técnicas com alta sensibilidade e baixos limites de quantificação (BRIGATTI *et al.*, 2005; FAN, 2006). Diferentes técnicas analíticas podem ser utilizadas para a determinação de mercúrio em baixas concentrações, sendo que as mais usadas são: espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV-AAS) (RIBEIRO *et al.*, 2004; MONSAVI *et al.*, 2010;), espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS) (ARANDA *et al.*, 2009), espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (DOS SANTOS *et al.*, 2005; FAN, 2006) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (RIBEIRO *et al.*, 2004; MALTEZ *et al.*, 2008). Essa última técnica apresenta a possibilidade de determinação de concentrações muito baixas, não requerendo na maioria das vezes uma etapa de pré-concentração. A espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ET-AAS) em forno de grafite (GF) foi muito relatada na determinação de mercúrio, mas devido à baixa estabilidade desse elemento, bem como as interferências espectrais associadas, com isso muitos estudos buscaram melhores condições para a quantificação de mercúrio utilizando modificadores químicos para o forno de grafite e refletiram na possibilidade de quantificação de mercúrio em baixos níveis, alta sensibilidade e baixos limites de detecção (WELZ *et al.*, 1992; YANG *et al.*, 2002; DA SILVA *et al.*, 2006).

Dentre as inúmeras técnicas de quantificação de mercúrio, ICP-OES e CV-AAS são as mais utilizadas na determinação de mercúrio em nível de concentração de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou menos, sendo que muitas vezes estas concentrações não são compatíveis com a detectabilidade e seletividade das técnicas empregadas, impossibilitando a determinação direta em baixos níveis de concentração (WUILLLOUD *et al.*, 2002).

Dessa forma, é possível recorrer à implementação de etapas de pré-concentração para que se possa efetuar a determinação de mercúrio por uma das técnicas citadas (WUILLLOUD *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2009). Nesse sentido, o emprego de argilominerais na forma natural ou modificada, poderia ser uma alternativa viável, o que, contudo, não vem sendo estudado com íons Hg(II), requerendo, portanto, um estudo do comportamento de sorção desse íon em meio aquoso. Deve-se salientar que a etapa de pré-concentração é de grande importância na determinação de baixos níveis de concentração de Hg(II), bem como de outros íons metálicos, em especial aqueles de elevada toxicidade.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Estudar a aplicabilidade da fase mineral montmorilonita (MT) em processos de sorção e de dessorção de íons Hg(II), em meio aquoso.

#### **3.2. Objetivos específicos**

Visando atingir o objetivo geral acima, as seguintes etapas foram conduzidas:

- Implementação e otimização das condições instrumentais adequadas para a aplicação da técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) por geração de vapor para a quantificação do íon Hg(II), empregando sistema por injeção em fluxo;
- Purificação e tratamento da MMT-K10, fornecida pela Aldrich com Na<sup>+</sup> (MMT-Na); K<sup>+</sup> (MMT-K) e Ca<sup>2+</sup> (MMT-Ca); e posterior caracterização por difração de raios X, espectrometria na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e determinação da área superficial;
- Estudos de sorção de íons Hg(II) com MMT-Na, MMT-K e MMTCa;
- Determinação da capacidade de sorção das fases minerais frente o íon Hg(II). Estudo da influência das seguintes variáveis: pH de sorção; concentração de Hg(II); tempo de contato; força iônica e a influência do meio ácido para avaliar o processo de dessorção.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Material, equipamentos e reagentes

Foi utilizada a fase mineral comercializada pela Aldrich como montmorilonita K10 (28152-2) com área superficial de 220-270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, de acordo com o fornecedor, identificada como (MMT-K10).

Para o tratamento da MMT-K10, e para a geração de vapor de Hg foi empregado HCl (Merck, 37%). Para a saturação da MMT-K10, foram utilizados os sais NaCl (J.T. Baker 99,0%), KCl (J.T. Baker 99,8%) e CaCl<sub>2</sub> (J.T. Baker 99,2%). Como padrão de mercúrio, foi utilizado o sal de HgCl<sub>2</sub> (Vetec, 99,0%), e como agente redutor, o sal de borohidreto de sódio, NaBH<sub>4</sub> (Merck, 98%). Em virtude da elevada instabilidade, a solução de NaBH<sub>4</sub> era preparada no momento do uso em meio de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup>, conforme sugerido na literatura (TAKASE *et al.*, 2002).

Após obter as melhores condições analíticas para o método, o mesmo foi validado empregando dois materiais certificados, uma amostra de sedimento - Buffalo River Sediment (NIST 2704) e de cabelo - Human Hair (IAEA 085).

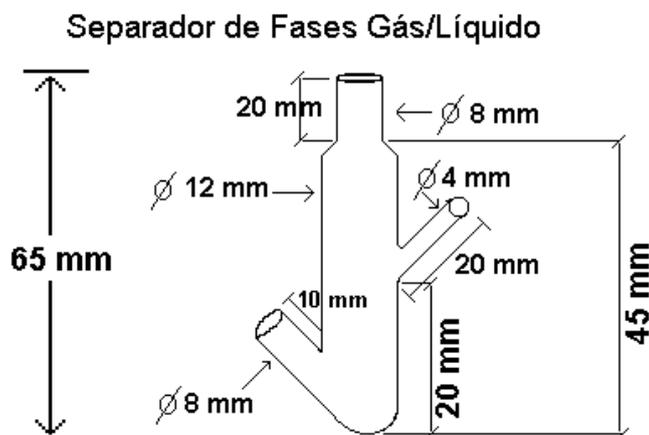
Visando a limpeza de toda a vidraria foi utilizado detergente alcalino (Detertec) 3% (v/v), sendo que após o enxágue a vidraria foi mantida em HNO<sub>3</sub> (Vetec) 5% (v/v) por no mínimo 18 h, sendo em seguida enxaguada abundantemente com água obtida por sistema de osmose reversa (Marca Quimis, Q842-210) e finalmente em água ultrapura. Essa água ultrapura também foi utilizada para preparo de todas as soluções, sendo obtida pelo equipamento da Millipore modelo Simplicity, dotado de lâmpada UV, proporcionando água com resistividade superior a 18 MΩ cm.

Para todas as pesagens necessárias, foi usada uma balança analítica com precisão de ± 0,1 mg, da marca Bel, modelo UMark 250A.

A fase mineral foi mantida sob agitação com o auxílio de um agitador orbital de Kline da marca Evlab, modelo EV07E e para centrifugação foi empregada uma centrífuga da marca Evlab, modelo EV025A. Foram empregadas micropipetas com volume variável da marca Labmate, visando à transferência de soluções. Demais equipamentos auxiliares como estufa, potenciômetro, agitador magnético, entre outros, foram empregados.

Foi utilizada uma bomba peristáltica de quatro canais da marca Ismatec, modelo 78016-30, para desenvolvimento do sistema em fluxo contínuo ou por injeção em fluxo, sendo usados tubos de Tygon® próprios para a bomba peristáltica e tubos de Teflon®, para condução das fases líquidas, com diâmetro interno de 0,8 mm. As soluções foram direcionadas para uma válvula de acrílico, produzida no CENA-USP, a qual foi acoplada a um separador de fases, construído em vidro na oficina hialotécnica do DQUI-UFPR, no

qual foram conduzidas as reações químicas de redução do mercúrio, bem como a separação da fase vapor e subsequente condução ao plasma do ICP-OES. A Figura 5 mostra o esquema do separador de fases, com volume aproximado de 3,5 mL.



**Figura 5.** Esquema do separador de fases gás/líquido.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Tratamento da MMT-K10

Uma massa de 10 g de MMT-K10 foi colocada em uma coluna de vidro com 30 cm de altura, com capacidade para 150 mL, dotada de uma torneira na parte inferior. Essa massa foi suspensa em 125 mL de água ultrapura. Após homogeneização, a suspensão foi deixada em repouso por 15 min, em seguida descartou-se uma alíquota de aproximadamente 15 mL a partir do fundo da coluna para a remoção das partículas maiores da fase mineral, de acordo com a literatura (ABATE e MASINI, 2003). Esse procedimento foi conduzido quatro vezes de modo a proporcionar uma quantidade de massa adequada para o preparo das três suspensões.

A fase mineral presente na parte superior foi transferida para tubos de centrifuga de 50 mL, sendo adicionados 20 mL de HCl em concentração  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Os tubos foram mantidos sob branda agitação orbital durante 30 min para eliminação de possíveis interferentes sorvidos na fase mineral, especialmente íons metálicos que poderiam interferir no processo de sorção da espécie de interesse, seguido de centrifugação por 5 min a 2200 rpm, sendo o sobrenadante descartado. A fase mineral foi lavada três vezes com água ultrapura, sendo separada por centrifugação. Um volume de 20 mL de soluções dos sais de NaCl, KCl e  $\text{CaCl}_2$  em concentração inicial de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionado separadamente à fase mineral restante. Os tubos foram mantidos sob agitação por 30 min, seguido de centrifugação por 5 min, como anteriormente. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada material. O excesso de sais foi eliminado

com lavagens usando cerca de 50 mL com água ultrapura, seguido de centrifugação. As fases minerais saturadas com os sais foram ressuspensas em 100,0 mL de água ultrapura, sendo a suspensão homogeneizada. Foram retiradas alíquotas de 1,00 mL, imediatamente após a homogeneização, visando determinar as concentrações das suspensões pela secagem dessas alíquotas a 60°C, sendo efetuadas pesagens até massa constante.

#### **4.2.2. Análise de argilominerais por Difratomia de Raio-X (XRD)**

Para a determinação do espaçamento basal, as amostras de MMT com as diferentes saturações foram analisadas em difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiações  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), 40 kV, 30 mA, com velocidade de varredura de 2°/minuto e passo de 0,02°. Os difratogramas obtidos abrangem um intervalo de 3 a 80° (2 $\theta$ ).

#### **4.2.3. Caracterização utilizando espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros por FTIR das amostras da MMT-K10, MMT-Na, MMT-K e MMT-Ca foram obtidos em um equipamento da marca Bomem, modelo Michelson MB100, no intervalo de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , sendo empregadas pastilhas preparadas com KBr contendo ao redor de 1% de amostra.

#### **4.2.4. Análise da montmorilonita – K10 por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As análises morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) utilizando um equipamento da marca Philips XL Series XL30, sendo todas as amostras preparadas com película de ouro (Au) em metalizador SCD 030 BALZERS UNION FL 9496. Essas determinações foram efetuadas no laboratório do LACTEC.

#### **4.2.5. Métodos de adsorção: Área Superficial Específica (BET), Volume e Diâmetro de Poro (BJH)**

O equipamento utilizado na determinação da área superficial específica pelo método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) e distribuição de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) foi o Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report, modelo NOVA 1200. Essas determinações foram efetuadas no laboratório do LACTEC.

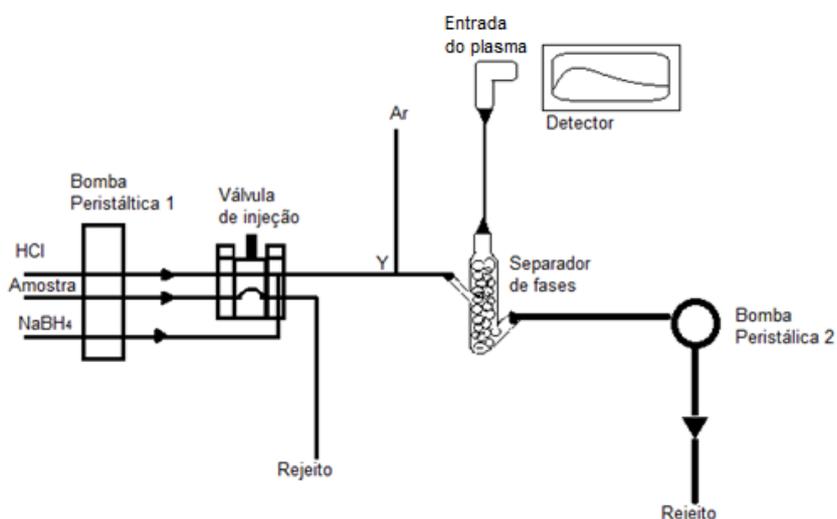
#### 4.2.6. Determinação de Hg(II) utilizando ICP-OES

Para as determinações de Hg(II), foi utilizado um ICP-OES, da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6500. A configuração empregada foi axial e o comprimento de onda da linha de emissão do Hg foi fixado em 184,950 nm, porém também foi avaliada a emissão em 194,227 nm, potência de radiofrequência em 1350 W, vazão do gás auxiliar em 0,1 L min<sup>-1</sup>, vazão do gás de refrigeração 14 L min<sup>-1</sup> e tempo de integração de 21 s. Para a alimentação do plasma, foi utilizado o gás argônio da marca White Martins com pureza de 99,99%. As condições vazão do gás de nebulização e vazão de amostra foram otimizadas, bem como as condições do sistema de geração de vapor.

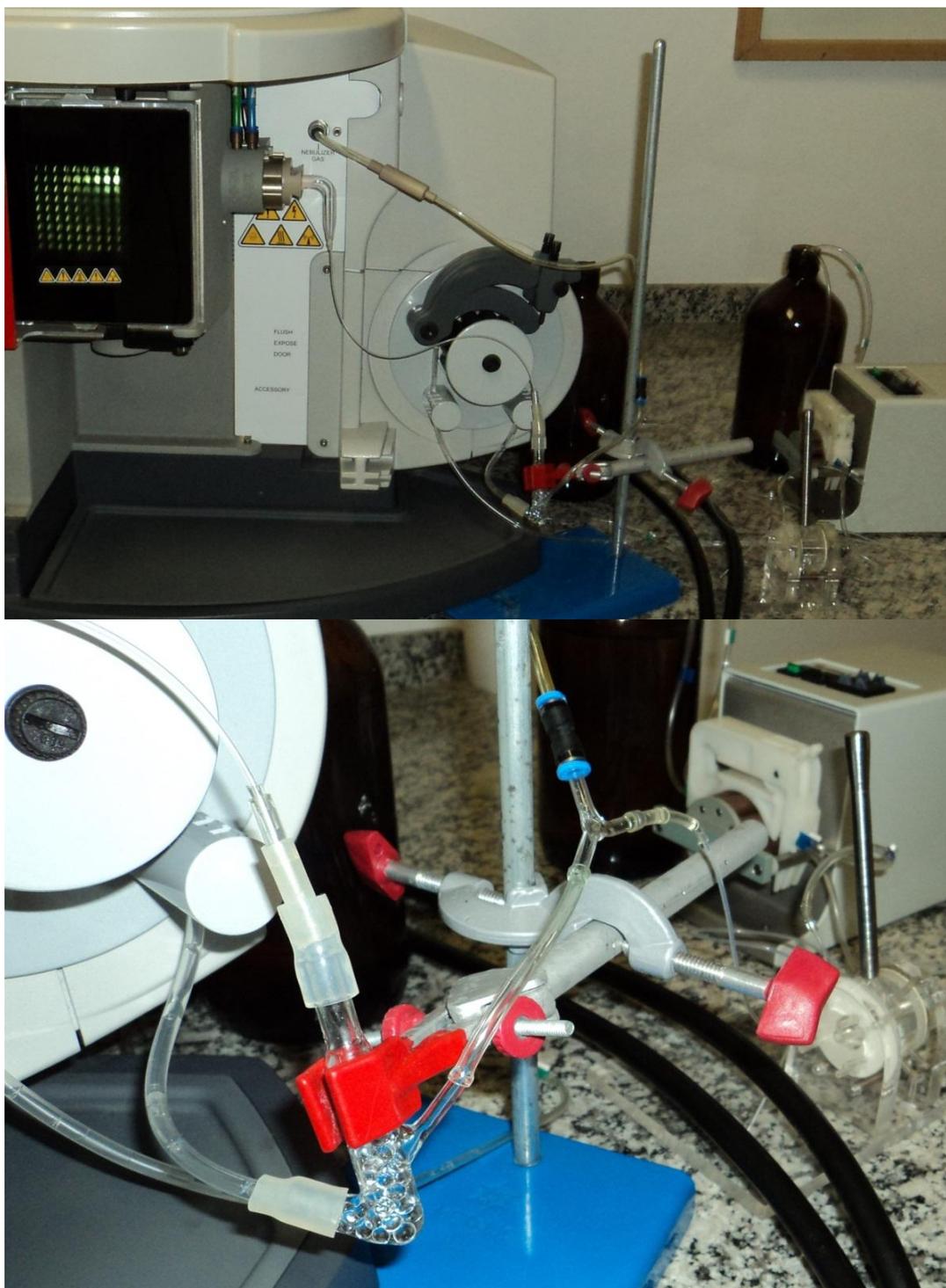
##### 4.2.6.1. Condição para determinação de Hg(II) por ICP-OES

###### 4.2.6.1.1. Caminho entre o separador de fases e o plasma

Inicialmente foram testadas algumas configurações para efetuar a redução do Hg no separador de fases, dotado da entrada das soluções de HCl (1,0 mol L<sup>-1</sup>); NaBH<sub>4</sub> (0,10% m/v) e solução padrão de Hg(II), nesse caso em concentração de 10,0 µg L<sup>-1</sup>. Essa solução, bem como as demais soluções de padrão de Hg(II) para gerar as curvas analíticas, foram obtidas a partir de uma solução de Hg(II) em concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, em meio de 2% (v/v) de HNO<sub>3</sub>. As soluções confluíram em uma válvula de acrílico, juntamente com a solução padrão de Hg(II), sendo direcionadas para uma nova confluência em vidro na forma de “Y”, recebendo o gás argônio, com a função de direcionar o vapor de Hg para o plasma. A Figura 6 mostra o esquema empregado após a otimização, ao passo que a Figura 7 mostra duas fotos para uma melhor visualização do sistema após montagem.



**Figura 6.** Esquema do sistema em fluxo de geração de vapor químico de Hg.



**Figura 7.** Fotografias do sistema de geração de vapor acoplado ao ICP-OES.

Após o procedimento de otimização para obter a melhor configuração do sistema em fluxo de geração de vapores, conforme Figuras 6 e 7, foram efetuadas curvas analíticas na faixa de 0,50 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Para o percurso analítico, foram inicialmente testados tubos de Tygon® com diâmetro interno de 2,0 mm e Teflon® com 0,8 mm.

#### 4.2.6.1.2. Otimização das condições para geração de vapor de Hg por planejamento fatorial

Para a determinação da condição ótima para a geração de vapor de Hg que proporcionasse o melhor sinal analítico, foi realizado um planejamento fatorial associado à operação evolucionária. Para o primeiro planejamento foram avaliadas as concentrações dos reagentes, vazões dos reagentes e do gás de argônio, conforme Tabela 1, no qual delimitou a tendência para um próximo planejamento.

Para a otimização foi utilizado um primeiro planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  com ponto central em triplicata, desenvolvido seguindo os modelos propostos por Barros Neto *et al.*, (2010). Para tal, foi elaborado a partir da relação 5=1234, o que reflete um planejamento com função de ordem 5, ou seja, os sinais da coluna 5 referente à variável vazão de argônio foram obtidos pela multiplicação dos sinais das quatro colunas anteriores. O planejamento fatorial fracionário é indicado para os casos em que o número de variáveis a ser estudado é elevado, e o resultado na presença de interações entre os efeitos principais com efeitos de altas ordens, que podemos considerar insignificantes e determinar seus valores, não é motivo suficiente para a realização de um maior número de experimentos necessários para o desenvolvimento de um planejamento completo. A utilização do planejamento fracionário permite obter informações sobre os efeitos mais importantes com menor número de experimentos (TEÓFILO e FERREIRA, 2006; BARROS NETO *et al.*, 2010).

**Tabela 1.** Variáveis e níveis estudados no planejamento  $2^{5-1}$ .

Níveis	Variáveis				
	$C_{\text{HCl}}^1$	$C_{\text{NaBH}_4}^2$	Vazão <sup>3</sup> HCl	Vazão <sup>3</sup> NaBH <sub>4</sub>	Vazão <sup>3</sup> Ar
Inferior (-)	1,0	0,050	3,33	1,87	60
Ponto central (0)	2,0	0,285	6,67	3,13	80
Superior (+)	3,0	0,525	10,0	4,67	100

<sup>1</sup> C = Concentração analítica em mol L<sup>-1</sup>; <sup>2</sup> % (m/v); <sup>3</sup> vazão em mL min<sup>-1</sup>.

Os efeitos principais, por definição, são obtidos através da média das respostas nos níveis estudados. Supondo um planejamento fatorial com n ensaios e  $y_i$  observações, os efeitos para uma matriz com os coeficientes de contrastes, ou seja, os diferentes níveis para as variáveis são obtidos utilizando a equação 13 (TEÓFILO e FERREIRA, 2006):

$$ef = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{n/2} \quad (13)$$

A equação 13 descreve o cálculo dos efeitos para as variáveis e interações utilizando a diferença entre as médias das observações no nível máximo ( $y_{i(+)}$ ) e nível mínimo ( $y_{i(-)}$ ). Já para os efeitos de interação, a obtenção dos contrastes utilizados é gerada pelo produto dos sinais das variáveis envolvidas e o cálculo para a obtenção dos valores destes efeitos é realizado de maneira semelhante aos efeitos principais (TEÓFILO e FERREIRA, 2006; BARROS NETO *et al.*, 2010).

Obtidos os valores dos efeitos, é necessário decidir quais efeitos que são significativos. Para avaliar a significância estatística foi empregado o teste  $t$  (distribuição de Student), que no nosso caso foi para um intervalo de confiança de 95%. Para tal é necessária a obtenção do erro experimental, que pode ser calculado a partir dos experimentos no ponto central, que no caso deve ser realizado no mínimo em triplicata. O ponto central além possibilitar a verificação de tendência ao ponto ótimo do planejamento, também permite a obtenção do erro experimental com um menor número de experimentos realizados (TEÓFILO e FERREIRA, 2006; BARROS NETO *et al.*, 2010).

Com os resultados obtidos no primeiro planejamento foi verificada a presença de efeitos altamente significativos, devido a isto e pelo fato do planejamento ser composto por ponto central, foi conduzido um novo planejamento baseado em operação evolucionária. Com base nos resultados do primeiro planejamento e seguindo o método da operação evolucionária sugerido por Barros Neto *et al.*, (2010), um segundo planejamento completo  $2^4$  foi desenvolvido, sendo as variáveis e os níveis estudados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Variáveis e níveis estudados no planejamento  $2^4$ .

Níveis	Variáveis			
	$C_{\text{HCl}}^1$	Vazão <sup>2</sup> HCl	Vazão <sup>2</sup> NaBH <sub>4</sub>	Vazão <sup>2</sup> Argônio
Inferior (-)	0,10	10,0	1,0	80
Ponto central (0)	0,60	13,0	1,45	100
Superior (+)	1,10	16,0	1,9	120

<sup>1</sup>C = Concentração analítica em mol L<sup>-1</sup>; <sup>2</sup>vazão em mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.6.2. Digestão das amostras de material certificado

Para a amostra de sedimento foi utilizada uma massa de 250 mg da amostra em um balão volumétrico de 50 mL, sendo adicionado 4,0 mL de água régia, 1,0 mL de HClO<sub>4</sub> e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura sendo aquecido por 30 min. a 90°C em frasco aberto e seguido de centrifugação (HORTELLANI *et al.*, 2005). Para a amostra de cabelo o procedimento foi similar, porém, empregando 20 mg de amostra, com a digestão em HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e água ultrapura, usando 1,0 mL de cada um, seguido de aquecimento

por 30 min. a 90°C (De CAMPOS *et al.*, 2002). A quantificação do teor de mercúrio foi conduzida com base no procedimento otimizado, de acordo com o subitem 4.2.6.1.

#### 4.2.7. Estudo de sorção de Hg(II) em suspensão de “montmorilonita K-10”

A parte inicial dos estudos de sorção de Hg(II) foi efetuada para os materiais com diferentes saturações (MMT-Na, MMT-K e MMT-Ca) nas mesmas condições.

##### 4.2.7.1. Efeito do tempo de contato no perfil de sorção

Foram utilizadas diferentes alíquotas das suspensões obtidas conforme subitem 4.2.1., de modo a proporcionar concentração de 1,00 g L<sup>-1</sup> da fase mineral, em volume final de 4,00 mL, sendo esse estudo conduzido em *vials* de 4 mL. Para determinar o tempo de equilíbrio aparente de sorção dos íons de Hg(II) foi estudado o tempo de contato de 15 min a 20 h sob agitação orbital nas concentrações de 50,0 e 100 µg L<sup>-1</sup>, sendo que cada ponto foi realizado em duplicata. Após cada período de agitação os *vials* foram levados a centrifuga a 2200 rpm por 2 min, ao final da centrifugação 3,00 mL do sobrenadante foi coletado e ao mesmo adicionado 1,0 mL de HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>, sendo que as concentrações de Hg(II) remanescente foram determinadas conforme subitem 4.2.6.1.

A quantidade de íons Hg(II) sorvido por grama de argilomineral ( $q_{eq}$ ) foi calculada conforme equação 14:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{M} \quad (14)$$

Onde  $C_0$  e  $C_{eq}$  são, respectivamente, as concentrações iniciais e no equilíbrio de Hg(II),  $V$  volume (L) e  $M$  massa (g) (Dos SANTOS *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2009).

Com o estudo para determinar o tempo de equilíbrio do processo foi possível avaliar os parâmetros cinéticos do mesmo. Para isto foram avaliados dois modelos, pseudo-primeira ordem que segue o modelo proposto por Lagergren (equação 15) e o modelo cinético pseudo-segunda ordem (equação 16).

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (15)$$

Onde  $q_t$  é a quantidade de íon sorvido (µg g<sup>-1</sup>) em  $t$  tempo (min) e  $k_1$  é a constante pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>). Através do coeficiente linear e angular do gráfico de  $\log(q_{eq} - q_t)$  em função de  $t$ , é possível calcular os valores de  $q_{eq}$  e  $k_1$ , respectivamente (DOĞAN *et al.*, 2004; GURGEL *et al.*, 2009; ÖZCAN *et al.*, 2005; OZSOY e KUMBUR, 2006).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (16)$$

Onde  $k_2$  é a constante pseudo-segunda ordem ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) obtida pelo coeficiente angular do gráfico  $t/q_t$  vs  $t$  e  $q_{eq}$  calculado através do coeficiente linear (DOĞAN *et al.*, 2004; GURGEL *et al.*, 2009; ÖZCAN *et al.*, 2005; OZSOY e KUMBUR, 2006).

#### 4.2.8. Efeito do pH e da força iônica na capacidade de sorção de Hg(II)

Este estudo foi conduzido de maneira análoga ao subitem 4.2.7.1., porém foi verificada a influência do pH do meio e da força iônica sobre o processo de sorção, sendo que o tempo de contato foi de 10 h. Para verificar o efeito do pH foram estudados valores entre 2,0 e 8,0. Inicialmente o pH da suspensão dos argilominerais foi ajustado no valor desejado, sendo monitorado e corrigido dentro de um período de 3 h para que fosse estabelecido o equilíbrio, quando então foram adicionadas alíquotas de soluções de Hg(II) de modo que a concentração inicial nos *vials* fosse de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . A concentração de Hg(II) remanescente foi determinada e o valor de  $q_{eq}$  calculado, como anteriormente.

O efeito da força iônica sobre o processo de sorção foi estudado utilizando  $\text{KNO}_3$  nas concentrações de 0,10 e 0,01  $\text{mol L}^{-1}$  e na ausência de  $\text{KNO}_3$  e Hg(II) na concentração inicial de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 4.2.9. Curvas de sorção de íons Hg(II) com a montmorilonita.

Este estudo foi feito de modo similar aos anteriores, porém as concentrações de Hg(II) estudadas foram entre 5,00 e 550  $\mu\text{g L}^{-1}$ , distribuídas de modo a proporcionar 12 concentrações diferentes. O pH do meio foi escolhido de acordo com os resultados obtidos no subitem 4.2.8., sendo o estudo conduzido em triplicata. A concentração de Hg(II) remanescente foi determinada e o valor de  $q_{eq}$  calculado.

Com o estudo das curvas de sorção foram avaliados os modelos de isothermas não lineares de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir, equações 17 a 19, respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (17)$$

Onde  $K_L$  é a constante de sorção de Langmuir ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ), relacionada com a energia livre de sorção e  $q_m$  é a capacidade máxima de sorção em monocamadas do sorvente ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) (SARI e TUZEN, 2009; SARI *et al.*, 2011; TUZEN e SARI, 2010; EI-KHAIARY e MALASH, 2011).

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (18)$$

Onde  $K_f$  é a constante relacionada à capacidade de sorção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e  $1/n$  é um parâmetro empírico relacionado com intensidade da sorção (SARI e TUZEN, 2009; SARI *et al.*, 2011; TUZEN e SARI, 2010; EL-KHAIARY e MALASH, 2011).

$$q_{eq} = \frac{b_A K_A C_{eq}}{1 + K_A C_{eq}} + \frac{b_B K_B C_{eq}}{1 + K_B C_{eq}} \quad (19)$$

Onde  $b$  indica a capacidade máxima de sorção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e  $K$  está associado a energia no equilíbrio ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ) (GALUNIN *et al.*, 2010).

As isotermas de sorção foram desenvolvidas utilizando *cftool* (*interactive environment for fitting curves to onedimensional data*) incluída no software matemático MATLAB 7.0.1 (The Mathworks, Inc., 2004) e os valores dos coeficientes foram determinados com 95% de confiança.

### 4.3. Estudo de dessorção

Para avaliar a possibilidade de remoção do Hg(II) sorvido na fase mineral, alguns testes foram realizados, sendo inicialmente avaliado o percentual de remoção através de um estudo por planejamento fatorial. As variáveis e os níveis estudados estão apresentados na Tabela 3. Neste estudo foi utilizada a suspensão de MMT-Ca em concentração de  $1,00 \text{ g L}^{-1}$  e concentração de Hg(II) de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Foram conduzidas duas extrações, sendo que a primeira foi realizada na metade do tempo de agitação previsto na Tabela 3.

**Tabela 3.** Variáveis e níveis avaliados no planejamento  $2^2$  no estudo de dessorção.

Níveis	Variáveis	
	$C_{\text{HCl}}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Tempo de agitação <sup>2</sup> (min)
Inferior (-)	0,10	30
Ponto central (0)	0,55	75
Superior (+)	1,00	120

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Concentração das suspensões das fases minerais

O procedimento efetuado conforme subitem 4.2.1., teve como propósito separar as partículas de menores dimensões, em virtude de tais partículas proporcionarem uma maior área superficial. Foram efetuadas secagens das alíquotas de modo a conhecer a

variabilidade nas concentrações da suspensão. Isso teve como objetivo, facilitar a retirada de alíquotas, ao invés de pesar as massas em cada um dos tubos, para os estudos de sorção de Hg(II). Esse tipo de procedimento já foi utilizado em trabalhos anteriores (ABATE e MASINI, 2003; ABATE e MASINI, 2005). Entretanto, é fundamental verificar como seria o comportamento da estimativa do desvio padrão, visto que se faz necessário uma boa repetitividade entre as diferentes alíquotas utilizadas. Dessa forma, foram conduzidas replicatas de determinações ( $n = 5$ ), pela secagem de alíquotas de 1,00 mL das suspensões, retiradas imediatamente após a homogeneização das suspensões. A média e a estimativa do desvio padrão para as concentrações das fases minerais com diferentes saturações apresentaram os seguintes resultados:  $10,8 \pm 0,7 \text{ g L}^{-1}$  (MMT-Na),  $10,2 \pm 0,8 \text{ g L}^{-1}$  (MMT-K) e  $10,2 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  (MMT-Ca). Estes resultados mostram uma repetitividade adequada, o que é de grande importância, visto que em todos os estudos de sorção de Hg(II), serão utilizados volumes pré-determinados das suspensões, de modo a gerar massas que devem ser concordantes entre si. Além disso, essa estratégia permite uma menor geração de resíduos, o que é de especial interesse no caso de compostos altamente tóxicos como o Hg(II), e por isso foi adotada em todos os estudos de sorção e de dessorção.

## 5.2. Caracterização das fases minerais

Com o objetivo de conhecer algumas características do material utilizado no estudo, foram conduzidas algumas análises para a caracterização da montmorilonita K10 da Aldrich (MMT-K10) e demais saturações, por XRD, FTIR, por microscopia eletrônica de varredura (SEM), para a caracterização morfológica, além da determinação da área superficial.

### 5.2.1. Caracterização por XRD

Para a determinação dos espaçamentos basais, os difratogramas obtidos por XRD foram analisados segundo lei de Bragg (equação 20) (ALBERS, *et al.* 2002).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (20)$$

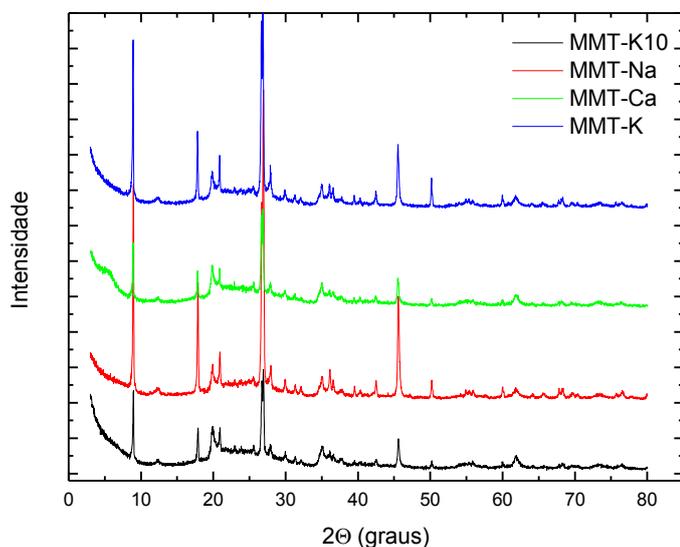
$n$  = número inteiro (1), correspondente à ordem de difração,

$\lambda$  = Comprimento de onda dos raios X incidente =  $1,5418 \text{ \AA}$ ,

$d$  = distância interplanar ( $\text{\AA}$ ),

$\theta$  = ângulo de difração (graus),

Os quatro difratogramas obtidos para a MMT-K10, MMT-Na, MMT-K e MMT-Ca, são mostrados na Figura 8.

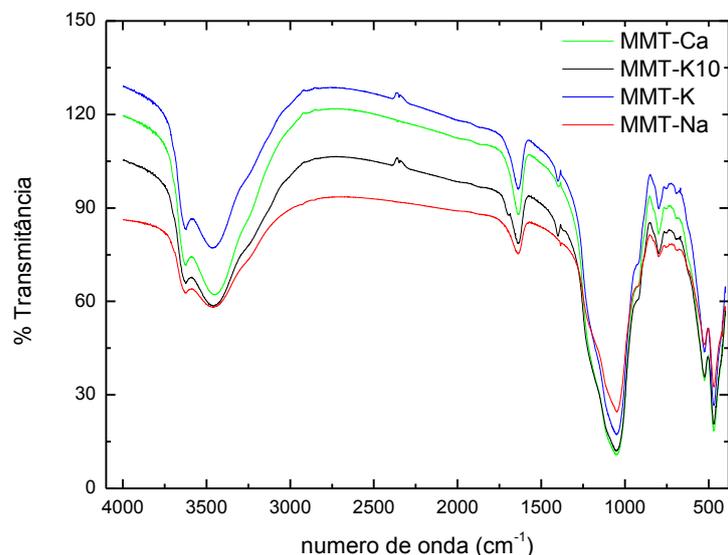


**Figura 8.** Difratogramas de Raio X para a montmorilonita K-10 sem tratamento e com as diferentes saturações.

De acordo com a Figura 8, é possível verificar que após os tratamentos e saturações com os diferentes cátions, não ocorreram mudanças significativas nos difratogramas quando comparados com aqueles da MMT-K10. Também foi verificada a presença de interferentes como em  $2\theta = 27,9^\circ$  com espaçamento de  $3,2 \text{ \AA}$  referente à presença de albita (JUNG *et al.*, 2010), quartzo em  $2\theta = 20,9^\circ$ ,  $22,95^\circ$  e  $25,6^\circ$  (PHOTHITONTIMONGKOL, *et al.*, 2009), caulinita em  $2\theta = 12,4^\circ$  (CARRERA, *et al.*, 2008; ALBERS, *et al.*, 2002). Os difratogramas obtidos para as quatro fases minerais estudadas apresentaram boa similaridade com aqueles da montmorilonita K10 apresentada na literatura (PINTO *et al.*, 2008). Todavia, cabe salientar, que embora alguns picos mostrados na Figura 8 ( $2\theta = 19,8^\circ$  e  $28,0^\circ$  referentes a montmorilonita e  $2\theta = 61,9^\circ$  referente a presença de esmectitas dioctaédricas), sugerem a presença da montmorilonita, de acordo com a literatura (PHOTHITONTIMONGKOL, *et al.*, 2009; CARRERA, *et al.*, 2008), a MMT-K10 não apresenta as características cristalinas de montmorilonita, em virtude do rigoroso tratamento térmico e ácido (PINTO *et al.*, 2008). A amostra de montmorilonita padrão internacional (SWY-2), quando saturada com íons potássio, apresenta um sinal característico bem definido em  $11,6 \text{ \AA}$  (FROIS *et al.*, 2011), o que não foi observado na amostra MMT-K. De acordo com McBride (1994), tratamentos com diferentes cátions como no presente caso, deveria gerar diferentes espaçamentos basais para amostras de montmorilonita, o que não foi observado, de acordo com a similaridade dos difratogramas. Isso corrobora que o material apresenta a característica de uma mistura de óxidos e não de montmorilonita.

### 5.2.2. Caracterização da MMT por FTIR

As análises por FTIR foram realizadas com o intuito de auxiliar na confirmação da fase mineral escolhida, na Figura 9 estão apresentados os espectros com as bandas características da MMT- K10 e com as diferentes saturações.



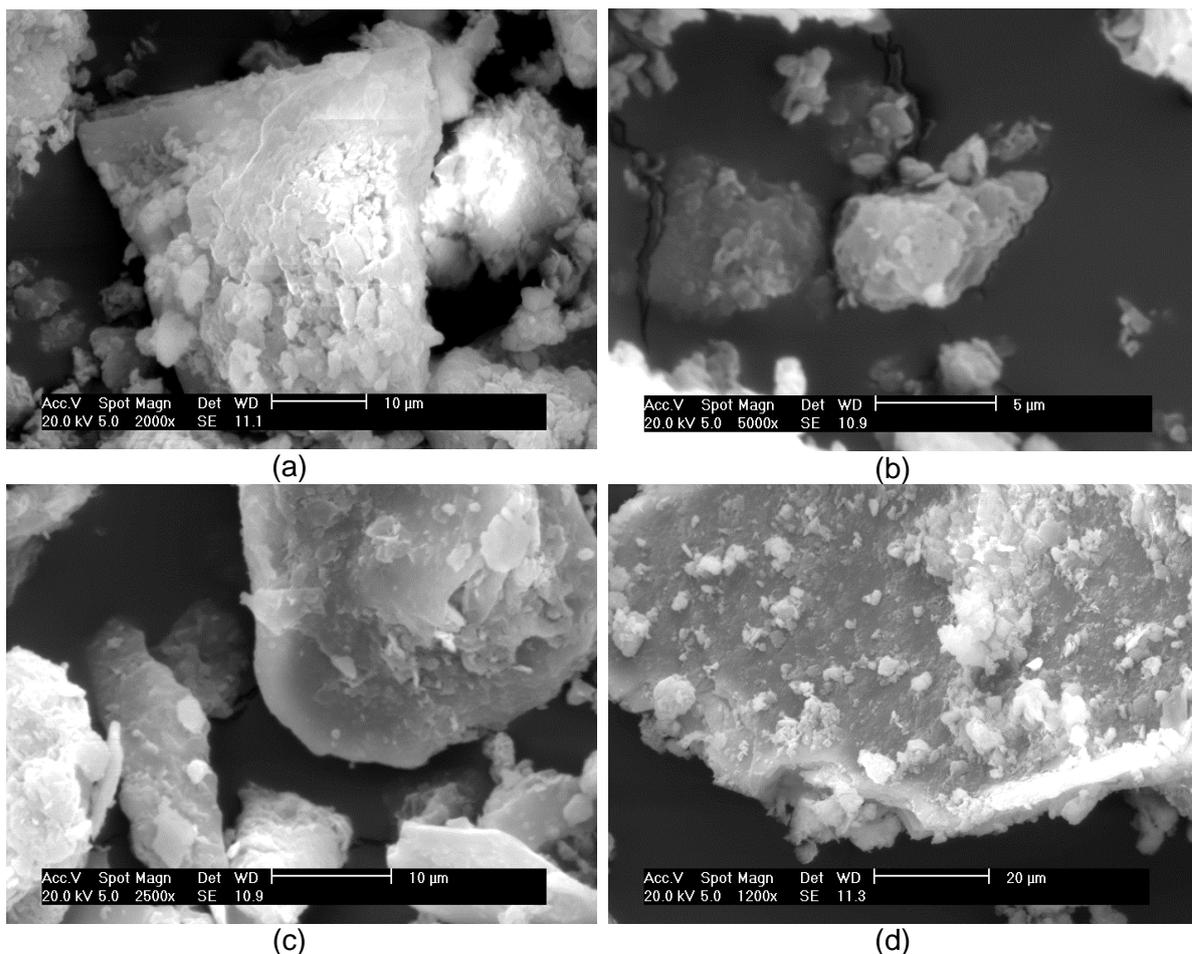
**Figura 9.** Espectros por FTIR para a MMT-K10; MMT-Na; MMT-K e MMT-Ca.

Os espectros para os materiais apresentam bandas em  $3620\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento de OH presente no grupamento Al-OH,  $3440$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$ , referentes à vibração de estiramento e deformação da OH da água, respectivamente (JUNG, *et al.*, 2010; PHOTHITONTIMONGKOL, *et al.*, 2009). Também foi verificado nos espectros uma banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$  que é referente à vibração de estiramento no tetraedro do grupamento Si-O. A banda em  $795\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento de Si-O e as bandas em  $520$  e  $470\text{ cm}^{-1}$ , são referentes a vibração do Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente (PHOTHITONTIMONGKOL, *et al.*, 2009; CHEN, *et al.*, 2006).

De acordo com os espectros mostrados na Figura 9, as bandas existentes indicam a presença de grupos responsáveis pelos processos de sorção e troca catiônica. Apesar disso, um grande número de minerais poderia apresentar comportamento espectral semelhante, o que não auxiliou em diferenciar as fases minerais estudadas de montmorilonita. Também foi constatado que após as saturações não ocorreram mudanças significativas nas bandas apresentadas, de acordo com a Figura 9.

### 5.2.3. Caracterização da morfologia por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Com as imagens obtidas através do SEM e apresentadas na Figura 10 foi possível notar as diferentes características texturais das amostras, bem como a natureza porosa. Independente do tratamento realizado pode ser verificada a característica lamelar dos materiais, bem como a irregularidade e os diferentes tamanhos entre elas.



**Figura 10.** Microscopia Eletrônica de Varredura para as diferentes fases minerais. Materiais: MMT-K10 (a), MMT-Ca (b), MMT-K (c) e MMT-Na (d).

Na Figura 10a é mostrada a estrutura irregular da MMT-K10 após sedimentação, nela podemos notar aglomerados de perfil irregular e granulometria heterogênea.

Após a saturação da MMT-K10 com íons  $\text{Ca}^{2+}$  (MMT-Ca Figura 10b) foi verificada uma diminuição da irregularidade sobre as estruturas lamelares, os veios característicos de placas e lamelas sobrepostas, característico do empilhamento de tactóides que são constituídos de empilhamento face-a-face das camadas da fase mineral. Nestas regiões os íons são sorvidos internamente e externamente. A área superficial destes materiais é determinada pelo número e espessura das lamelas, ou seja, quanto mais fina e maior o

número de lamelas existentes, maior é a área superficial do material (SILVA, 2005; KANEKO *et al.*, 2007). Para o material saturado com potássio (MMT-K) apresentado na Figura 10c, foi constatada uma maior quantidade de aglomerados. Na microscopia obtida para a MMT-Na, conforme Figura 10d é possível distinguir com maior facilidade os contornos lamelares das partículas elementares de tactóides ligados entre si (SILVA *et al.*, 2006; NEAMAN *et al.*, 2003; KANEKO *et al.*, 2007).

Por fim, as imagens obtidas por SEM para estes materiais evidenciaram estruturas lamelares e distribuição de partículas heterogêneas (SILVA *et al.*, 2006).

#### 5.2.4. Análise textural das fases minerais

Os valores de área superficial, volume total e diâmetro de poro estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Dados da análise textural dos diferentes materiais

Material	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio do poro (Å)	Volume de microporo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
MMT – K10	294	30,3	0,38
MMT– Na	223	27,0	0,24
MMT– Na Hg	331	26,9	0,38
MMT– K	254	27,3	0,31
MMT– K Hg	332	30,2	0,39
MMT– Ca	237	30,0	0,29
MMT– Ca Hg	290	27,0	0,33

De acordo com a Tabela 4, foi constatado que após a saturação com os diferentes sais houve uma diminuição nos parâmetros analisados quando comparados com a MMT-K10 após sedimentação. O decréscimo observado nos valores obtidos sugere que houve um preenchimento dos poros pelos cátions. Entretanto, isso não é conclusivo visto que para os materiais que foram tratados com Hg (II), uma situação oposta foi verificada, havendo um aumento na área superficial. Os resultados para a área superficial das partículas são semelhantes ao que vem sendo relatado na literatura, no qual apresentam valores muito próximos, com valores variando de 220 a 242 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (De REZENDE *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2008). Estes valores também estão de acordo com o valor reportado pelo fabricante de 220-270 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

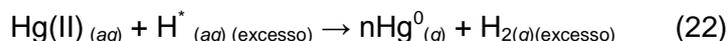
### 5.3. Otimização das condições para geração de vapor de Hg

#### 5.3.1. Avaliação Preliminar

Em processos convencionais de quantificação por espectrometria de emissão atômica, apenas ao redor de 10% das soluções que formam o aerossol chega ao plasma. Pelo fato do Hg apresentar um valor de pressão de vapor apreciável, é possível gerar o vapor, para ser conduzido à tocha. Dessa forma, quando o metal na forma iônica é reduzido, em princípio todo ele é direcionado para a medida de emissão, o que gera um grande ganho no que diz respeito ao limite de quantificação (TAKASE *et al.*, 2002). O borohidreto de sódio foi adotado como agente redutor, devido à menor geração de resíduos tóxicos, e por apresentar um desempenho altamente satisfatório, o que tem gerado uma larga utilização (TAKASE *et al.*, 2002; GUILHEN *et al.*, 2010). As reações químicas envolvidas no processo são mostradas conforme equações 21 e 22 (GUILHEN *et al.*, 2010):



Os íons Hg(II) na solução são reduzidos pela espécie  $\text{H}^*$  presente em excesso:

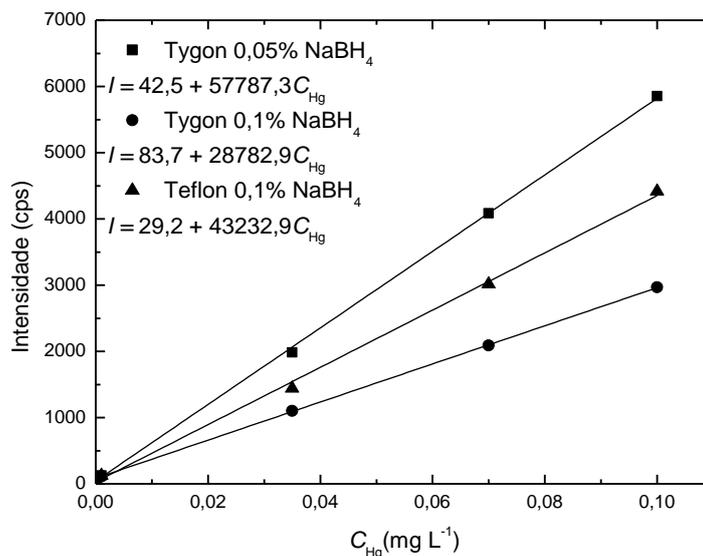


Dessa forma, o Hg na forma de vapor é conduzido até o sistema de detecção (Figuras 6 e 7) com o auxílio do gás argônio, para ser quantificado com base nas suas linhas características de emissão. A possibilidade de geração de vapor tem como grande vantagem o fato de proporcionar a separação do analito, o que diminui a possibilidade de interferência espectral, que é crítica na técnica de ICP-OES. Isso permite o uso da linha principal de emissão para quantificação do elemento, proporcionando atingir menores limites de quantificação (LQ). Nesse caso, foi empregado o comprimento de onda de 184,950 nm.

Foi conduzida uma otimização inicial do sistema de geração de vapor com o intuito de proporcionar um melhor LQ para a determinação de Hg(II). O primeiro teste realizado foi quanto ao caminho entre o separador de fases e o ICP-OES. Foi testado o sistema de fluxo contínuo, de acordo com o esquema mostrado na Figura 6.

Duas diferentes situações foram estudadas, empregando tubos de Tygon e de Teflon, bem como as concentrações de  $\text{NaBH}_4$ , com o propósito de verificar se poderia haver influência no sinal analítico. Foram utilizados os mesmos pontos da curva analítica, sendo as demais condições constantes para a geração do vapor, as quais foram: vazão

dos reagentes, vazão dos padrões e do gás argônio e concentração do HCl. A Figura 11 mostra as curvas analíticas obtidas.



**Figura 11.** Curvas analíticas obtidas para os diferentes estudos. NaBH<sub>4</sub> em concentração de 0,05 e 0,10% (m/v); HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>; vazão de NaBH<sub>4</sub> 2,0 mL min<sup>-1</sup>, vazão de HCl 10,0 mL min<sup>-1</sup>, vazão de Ar 125 mL min<sup>-1</sup>. I = intensidade de emissão (contagens s<sup>-1</sup>); C<sub>Hg</sub> = Concentração analítica de Hg (II) (mg L<sup>-1</sup>).

A importância de conduzir tal estudo reside na possibilidade de haver influência do material de composição do percurso analítico, além da concentração do agente redutor. Foram constatados bons valores nos coeficientes de determinação ( $r^2$ ) para as três situações estudadas. Cabe salientar que embora não mostrado na Figura 11, foi investigado o comportamento da curva analítica até 1,00 mg L<sup>-1</sup>, tendo sido verificada linearidade semelhante, o que é característico dos processos de emissão frente àqueles de absorção atômica, ou seja, um ampla faixa linear de trabalho (SKOOG *et al.*, 2009). Entretanto, houve uma ligeira tendência de queda no sinal analítico, e conseqüentemente uma indesejável elevação no coeficiente linear, o que seria inadequado para o escopo do presente trabalho, que tem por foco a investigação em baixos níveis de concentração, e por tal motivo a avaliação foi efetuada até 0,10 mg L<sup>-1</sup>. Foi possível constatar um considerável incremento na sensibilidade pelo emprego de Teflon ao invés de Tygon utilizando a mesma concentração de NaBH<sub>4</sub>, este aumento pode ser observado de acordo com o maior valor do coeficiente angular, apresentado pela equação da reta junto à curva analítica (NOGUEIRA, *et al.*, 1997; ROCHA e Dos REIS, 2000).

Embora pelo emprego de uma maior concentração de NaBH<sub>4</sub>, fosse esperado um maior sinal analítico, no presente estudo um efeito contrário foi observado. A diminuição da concentração desse agente redutor de 0,10% para 0,05% proporcionou um aumento próximo de 50% na intensidade de emissão, o que é interessante, em virtude de um grande ganho no sinal analítico.

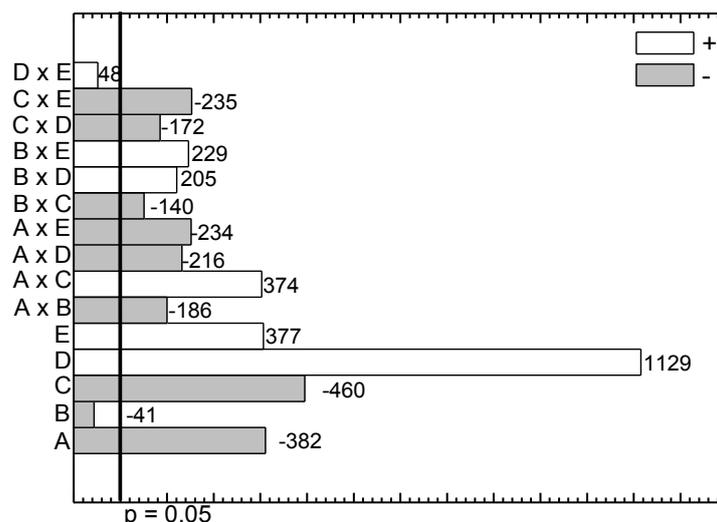
### 5.3.2. Emprego de planejamento fatorial para otimização das condições para geração de vapor de Hg

Na otimização das condições para a geração de vapor de mercúrio se fez uso de metodologias multivariadas, no qual foi utilizado inicialmente um planejamento fatorial fracionário, conforme apresentado na Tabela 1, para o qual a matriz de experimentos e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5. Com estes resultados foi possível calcular os efeitos principais e combinados que é resultante da interação entre as variáveis estudadas, conforme mostra o gráfico de Pareto (Figura 12).

**Tabela 5.** Sinais de intensidade de emissão obtidos para geração de vapor de Hg(II), de acordo com o planejamento  $2^{5-1}$  descrito na Tabela 1.

Experimentos	C <sub>HCl</sub>	C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub>	Vazão NaBH <sub>4</sub>	Vazão HCl	Vazão gás Ar	Intensidade cps
1	+	+	+	+	+	1466
2	-	+	+	+	-	1456
3	+	-	+	+	-	1671
4	-	-	+	+	+	1670
5	+	+	-	+	-	1444
6	-	+	-	+	+	3489
7	+	-	-	+	+	1751
8	-	-	-	+	-	2105
9	+	+	+	-	-	382
10	-	+	+	-	+	683
11	+	-	+	-	+	815
12	-	-	+	-	-	555
13	+	+	-	-	+	760
14	-	+	-	-	-	693
15	+	-	-	-	-	721
16	-	-	-	-	+	1411
17	0	0	0	0	0	1619
18	0	0	0	0	0	1640
19	0	0	0	0	0	1662

Para que os valores dos efeitos sejam estatisticamente significativos com 95% de confiança, o valor absoluto do efeito deve ser superior a  $t_{2 \times s}(\text{efeito})$  onde  $t$  de Student com 2 graus de liberdade é igual a 4,303, o desvio padrão foi obtido pela triplicata do ponto central com o valor de 21,59. Desta forma temos  $4,303 \times 21,59 = 92,9$  contagens  $s^{-1}$ , sendo esse valor representado pela linha em preto na vertical no gráfico de Pareto (Figura 12).



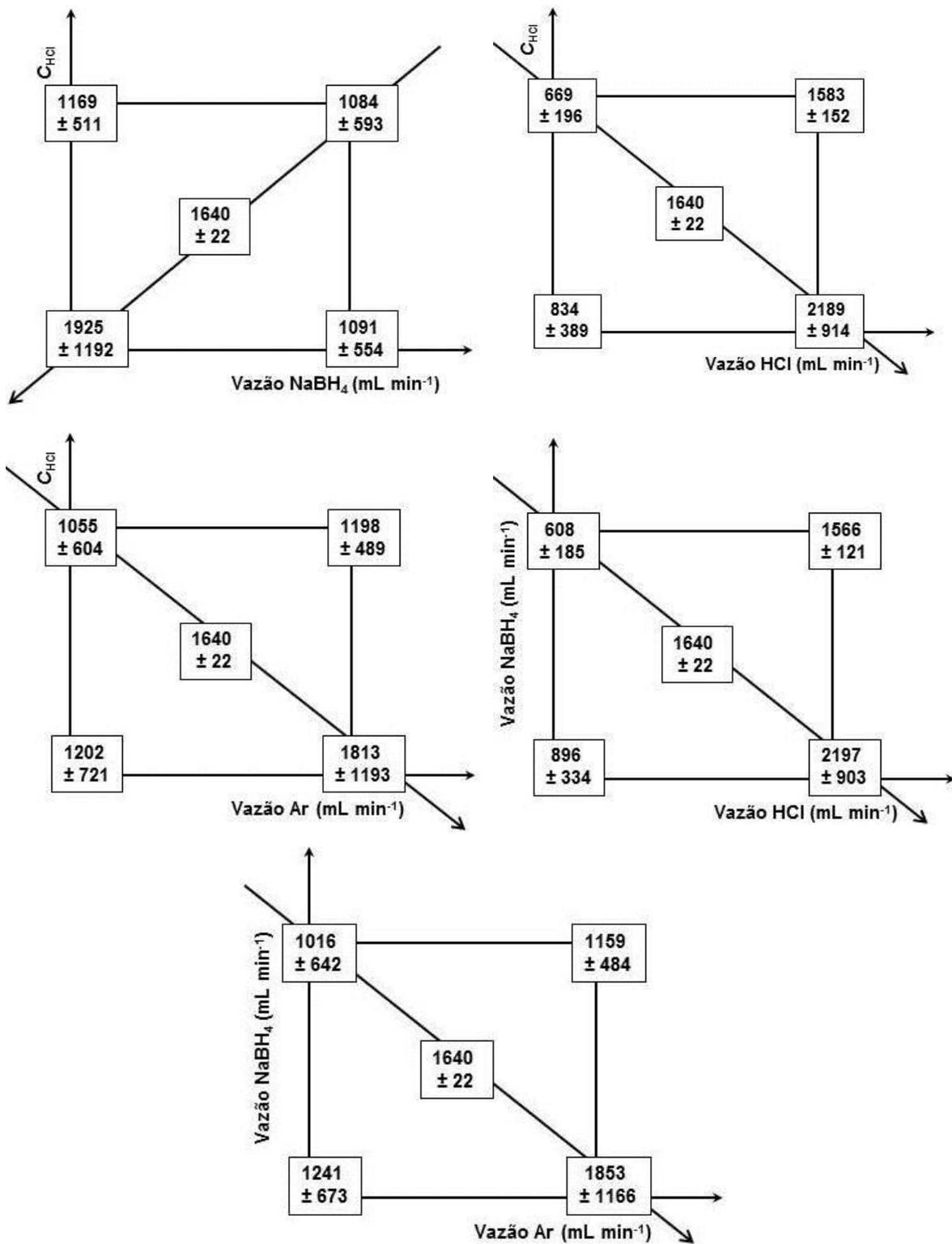
**Figura 12.** Diagrama de Pareto com os seguintes fatores: A,  $C_{HCl}$ ; B,  $C_{NaBH_4}$ ; C, vazão do  $NaBH_4$ ; D, vazão do  $HCl$ ; E, vazão do argônio.

Analisando o gráfico de Pareto pode ser observado que a variável referente à concentração do  $NaBH_4$  (barra B) não se apresenta estatisticamente significativa, com isso podemos concluir que seus efeitos combinados também não se apresentam de maneira significativa. As demais variáveis apresentam efeitos individuais e combinados significativos, devido à presença destes efeitos combinados significativos, os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente, conforme sugerido por Barros Neto *et al.* (2010). Analisando os efeitos de maneira conjunta podemos perceber que uma melhor resposta ocorre para a menor concentração do  $HCl$  (barra A) com a menor vazão de  $NaBH_4$  (barra C), como para uma maior vazão de  $HCl$  (barra D) e vazão do Ar (barra E).

Os efeitos de ordem superior, terceira e quarta ordem, estão confundidos devido o emprego do planejamento fatorial fracionário, estes efeitos estão confundidos da seguinte forma: efeitos de quarta ordem estão confundidos com os de primeira ordem e os efeitos de terceira ordem estão confundidos com efeitos de segunda ordem. Além do fato do planejamento se mostrar com efeitos de primeira e segunda ordem insignificantes, muitos destes efeitos superiores também variam desta forma e ainda quando o número de variáveis aumenta, cresce a possibilidade de um ou mais deles não afetarem de maneira significativa a resposta, sejam eles principais ou de interações (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Com a análise dos efeitos, bem como o planejamento fatorial foi possível verificar as melhores condições, sendo que  $C_{HCl} \leq 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $C_{NaBH_4}$  fixada em 0,05% (m/v), vazão do  $HCl \geq 10 \text{ mL min}^{-1}$ , vazão de  $NaBH_4 \leq 1,87 \text{ mL min}^{-1}$  e vazão de Ar  $\geq 100 \text{ mL min}^{-1}$ . Isso permitiu avaliar a tendência das melhores condições com base nos efeitos dos fatores estudados, o que só foi possível devido ao ponto central no planejamento, sendo necessária a condução de um novo planejamento fatorial na região indicada. A Figura 13

mostra a representação geométrica dos resultados juntamente com os efeitos de segunda ordem apresentados na Figura 12, com esta representação facilita a visualização da tendência do planejamento no sentido dos melhores resultados.



**Figura 13.** Representação geométrica dos resultados sobre o sinal analítico ao longo do planejamento fatorial  $2^{5-1}$ .

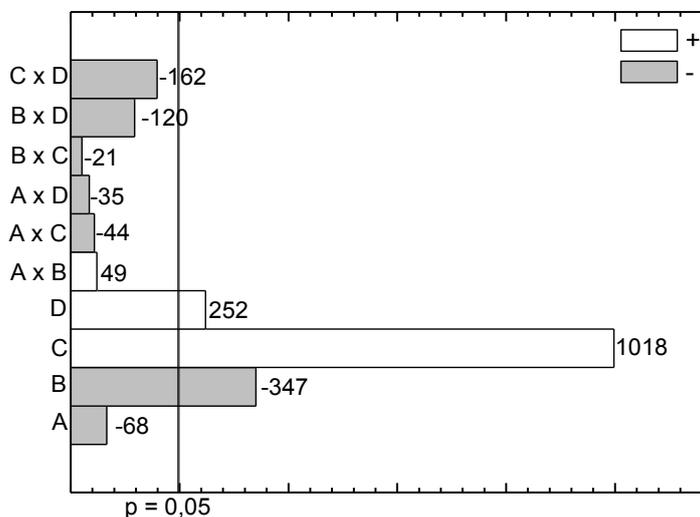
Como no caso do  $\text{NaBH}_4$  não foi constatado efeito significativo em decorrência da variação da concentração, a mesma foi mantida constante no menor valor estudado, sendo de grande valia, não apenas pelo alto custo do reagente, como também pela possibilidade de gerar grandes quantidades de resíduos, pela elevada instabilidade do reagente.

Outra questão de relevância foi observada para o ponto central utilizado no caso da vazão do  $\text{NaBH}_4$ , conforme apresentado na Tabela 1, que não foi centrado entre os dois níveis estudados, isso ocorreu pelo surgimento de problemas no desenvolvimento do experimento. Primeiramente os parâmetros escolhidos causaram turbulência no separador de fases, devido ao excesso de  $\text{H}_2$  produzido, levando à instabilidade e extinção do plasma, impossibilitando a condução dos experimentos e sendo necessária a diminuição imediata dos níveis das vazões e concentrações dos reagentes estudados. Outro imprevisto gerado foi que com a diminuição das vazões, os tubos de Tygon® disponíveis não apresentavam diâmetro adequado, o que ocasionou a pequena diferença no nível central da vazão do  $\text{NaBH}_4$ . Com base nessas limitações descritas, os níveis utilizados foram aqueles apresentados na Tabela 1.

Após verificar quais variáveis apresentaram efeito significativo, foi realizado um novo planejamento fatorial, como sugerido pela literatura para a operação evolutiva (BARROS NETO *et al.*, 2010; MUKHERJEE e BANERJEE, 2004; KUMAR *et al.*, 2011). Neste caso foi realizado um planejamento fatorial completo de dois níveis de  $2^4$  com 16 experimentos e triplicata do ponto central. Como a variação da concentração de  $\text{NaBH}_4$  mostrou efeito insignificante, sua concentração foi mantida no valor mais baixo estudada no primeiro planejamento (0,05% m/v). As variáveis e níveis estudados foram apresentados na Tabela 2. Com base nos resultados obtidos com o segundo planejamento, apresentados na Tabela 6, foram calculados os efeitos principais e de interação e para que sejam significativos com 95% de confiança e 2 graus e liberdade o valor dos mesmos devem ser superiores a 203,9 contagens  $\text{s}^{-1}$ , conforme mostrado na Figura 14 pelo diagrama de Pareto.

**Tabela 6.** Sinais de intensidade de emissão obtidos para geração de vapor de Hg(II), de acordo com o planejamento  $2^4$  descrito na Tabela 2.

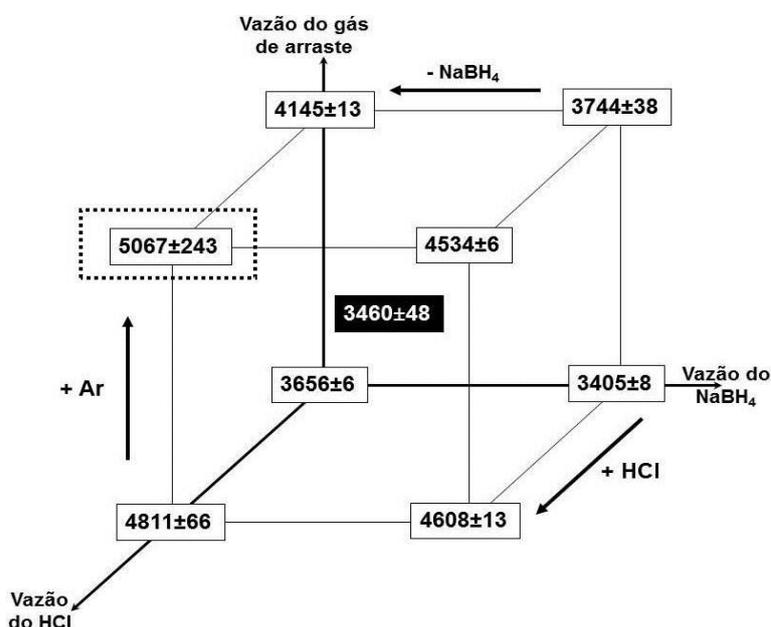
Experimentos	$C_{HCl}$	Vazão $NaBH_4$	Vazão HCl	Vazão gás Ar	Intensidade cps
1	+	+	+	+	4538
2	-	+	+	+	4529
3	+	-	+	+	4894
4	-	-	+	+	5239
5	+	+	-	+	3717
6	-	+	-	+	3771
7	+	-	-	+	4135
8	-	-	-	+	4154
9	+	+	+	-	4599
10	-	+	+	-	4617
11	+	-	+	-	4764
12	-	-	+	-	4857
13	+	+	-	-	3399
14	-	+	-	-	3410
15	+	-	-	-	3651
16	-	-	-	-	3660
17	0	0	0	0	3510
18	0	0	0	0	3456
19	0	0	0	0	3415



**Figura 14.** Diagrama de Pareto com as seguintes variáveis: A,  $C_{HCl}$ ; B, vazão do  $NaBH_4$ ; C, vazão do HCl; D, vazão do argônio.

Analisando o gráfico de Pareto da Figura 14 é possível observar que a variável referente à concentração de HCl (barra A) não apresentou efeitos significativos neste segundo planejamento, sugerindo que para esta variável a melhor condição foi obtida. As demais variáveis apresentam efeitos significativos; para a vazão do HCl (barra C) foi observado efeito altamente positivo, porém a realização de um novo planejamento seria

inviável, pois vazões superiores de HCl e argônio gerariam turbulência no separador de fases que ocasionaria a extinção do plasma. Já para o fator referente à vazão de NaBH<sub>4</sub> (barra B) sua diminuição não foi possível, visto que já está no limite mínimo possível para a combinação de vazões. As melhores condições observadas com base nos resultados apresentados na Tabela 6, e no diagrama de Pareto (Figura 14), proporcionaram a elaboração da representação geométrica das melhores condições estipuladas pelo segundo planejamento (Figura 15) com a melhor região destacada. Nessa figura, fica constatado o que já havia sido observado pelo diagrama de Pareto (Figura 14) em que a intensidade de sinal aumenta quando associamos uma menor vazão de NaBH<sub>4</sub>, com maior vazão de HCl e vazão crescente de gás argônio.



**Figura 15.** Representação geométrica dos resultados visualizados para o sinal analítico ao longo do planejamento fatorial 2<sup>4</sup> apresentado na Tabela 6.

Outra observação possível está relacionada com a ausência de efeitos de interação, conforme observado para o primeiro planejamento, e sugere que a resposta no sinal analítico não é dependente da combinação entre os fatores, mas sim reflexo da influência individual de cada fator sobre a resposta.

A principal vantagem da metodologia da operação evolucionária é que a tomada de decisão é indicada pela mudança das variáveis, de modo que influenciam para os máximos ou mínimos desejados buscando encontrar o melhor sinal dos parâmetros individuais. Esta metodologia integra os múltiplos parâmetros e determina a pequena variação que pode ser ocasionada nas melhores condições iniciais (KUMAR *et al.*, 2011; MUKHERJEE e BANERJEE, 2004).

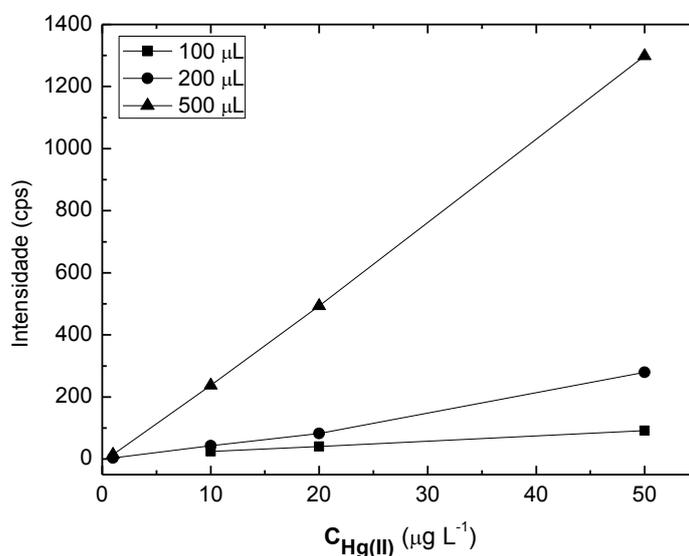
As condições otimizadas pelo sistema multivariado associado a operação evolucionária, foram vazões de HCl, argônio e NaBH<sub>4</sub> de 16 mL min<sup>-1</sup>, 120 mL min<sup>-1</sup> e 1,0

mL min<sup>-1</sup>, respectivamente, concentração de HCl de 0,10 mol L<sup>-1</sup> inferior ao relatado pela literatura que esta entre 1,8 e 6 mol L<sup>-1</sup> (DE CAMPOS *et al.*, 2002; DOS SANTOS *et al.*, 2005), concentração de NaBH<sub>4</sub> de 0,05 % (m/v) também inferior ao apresentado ao intervalo de 0,25 e 3% (m/v) (DE CAMPOS *et al.*, 2002; WUILLOUD *et al.*, 2002; DITTERT *et al.*, 2007).

Com o resultado obtido pela otimização, é possível inferir que neste caso o transporte do analito se mostrou como a variável mais importante diferentemente do que a literatura relata no qual tem maior enfoque a concentração do redutor, no qual fazem uso em concentrações elevadas (DOS SANTOS *et al.*, 2005; DITTERT *et al.*, 2007). Este fator pode estar ligado ao equilíbrio da reação, no qual provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido de uma maior redução de mercúrio devido ao excesso de reagente de transporte presente no meio.

### 5.3.2.1. Estudo do volume de amostra

A segunda parte do sistema a ser otimizado foi relacionada ao sistema de injeção em fluxo, sendo avaliado o volume de amostra sobre o sinal analítico. Para isto foram utilizadas alças com volumes de 100, 200 e 500 µL e concentração de Hg(II) que variou de 1,00 a 50,0 µg L<sup>-1</sup>, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 16.



**Figura 16.** Influência do volume de injeção de amostra sobre o sinal analítico.

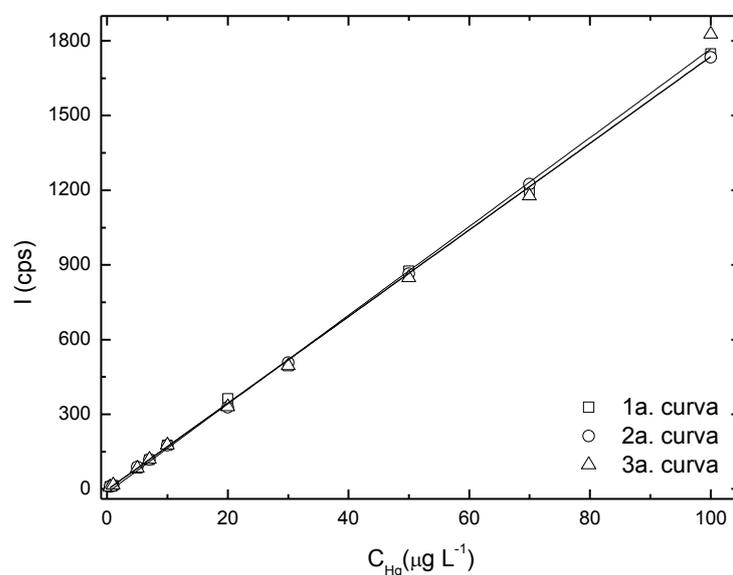
É possível observar um considerável incremento no sinal analítico ocasionado pelo aumento de volume, por exemplo, ao serem comparados os sinais obtidos para a concentração de 50 µg L<sup>-1</sup>, pelo aumento de 200 para 500 µL o sinal aumentou por volta de 4,6 vezes. Devido aos resultados é clara a justificativa da escolha em utilizar o volume

de 500  $\mu\text{L}$ . Cabe salientar que volumes maiores não foram estudados, em virtude de ocasionar uma diminuição da frequência analítica.

#### 5.4. Validação analítica e parâmetros de mérito

Com o sistema analítico otimizado, a próxima etapa consistiu na validação do método, para a qual foram avaliados alguns dos parâmetros estipulados com base em norma vigente pelo Inmetro (INMETRO, 2010).

O primeiro parâmetro avaliado foi a linearidade do método, que é determinada pelo coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e deve ser superior a 0,90 segundo a literatura (RIBANI *et al.*, 2004). Foram preparadas três curvas analíticas, com concentrações entre 0,50 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as mesmas apresentadas na Figura 17.



**Figura 17.** Curvas analíticas obtidas para o teste de linearidade.  $I$  = intensidade de emissão em contagens por segundo (cps).

Foi verificada uma ótima linearidade, sendo que as três curvas obtidas estão praticamente sobrepostas, conforme Figura 17. Os valores de  $r^2$  e as respectivas equações das curvas analíticas foram determinados e estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Dados obtidos pelas curvas analíticas apresentadas na Figura 15.

Curva	$r^2$	Equação da reta
1 <sup>a</sup>	0,9995	$I = -2,574 + 17,399C_{\text{Hg}}$
2 <sup>a</sup>	0,9998	$I = -4,448 + 17,405C_{\text{Hg}}$
3 <sup>a</sup>	0,9969	$I = -14,978 + 17,824C_{\text{Hg}}$

Cabe informar que menores valores de concentração foram investigados, entretanto, os resultados não apresentaram boa confiabilidade. Por outro lado, maiores concentrações não são de interesse para o escopo do presente estudo, visto que as concentrações usualmente esperadas para matrizes ambientais são relativamente baixas. Além disso, maiores concentrações demonstraram uma tendência de ocasionar efeitos de memória. De acordo com os dados mostrados na Tabela 7 e na Figura 17 pode-se afirmar que foi obtida uma linearidade adequada para a faixa estudada, com bons valores dos coeficientes linear, angular e de determinação.

Com os dados obtidos do teste de linearidade, foi possível verificar a precisão do método. Para isso foi utilizado os pontos apresentados na curva analítica, e para os quais foram calculados os valores de RSD, e o desvio mais alto obtido foi de 15% para o primeiro ponto da curva com  $C_{Hg}$  de  $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ , porém ainda dentro do estipulado pela literatura, confirmando a boa precisão do método.

Também foram avaliados os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), de acordo com as expressões:  $LD = 3s/S$  e  $LQ = 10s/S$ , onde  $s$  representa a estimativa do desvio padrão com base nos sinais analíticos obtidos para 10 provas em branco, cujo valor foi de 0,68; e  $S$  é a inclinação da curva analítica que foi  $17,5 \pm 0,2$ . Foram obtidos valores de  $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ , para o LD e LQ, respectivamente. Entretanto, cabe ressaltar que o menor valor utilizado foi de  $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ , que propiciou um valor de RSD de 15%, conforme já citado, sendo, portanto, essa concentração adotada como limite de quantificação, visto que concentrações de 0,30 e  $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$  foram avaliadas, porém não foi possível obter uma precisão aceitável. Valores entre  $0,25$  e  $0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ , foram reportados na literatura, para sistemas empregando diferentes métodos acoplados à técnica de ICP-OES (WUILLLOUD *et al.*, 2002; DOS SANTOS *et al.*, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2009), sugerindo que o método aqui proposto apresentou um atrativo valor de LD, indicando uma boa detectabilidade.

Também foi avaliada a exatidão do método, sendo comparado o grau de concordância entre o valor encontrado e o valor verdadeiro ou valor de referência. Nessa etapa, foram utilizados dois materiais de referência certificados, Buffalo River Sediment (NIST 2704) e Human Hair (IAEA 085). Os resultados obtidos para os materiais de referência, bem como os valores certificados estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados obtidos na análise dos materiais de referência certificados.

Material	Certificado	Faixa de variação	Média	Recuperação (%)
Sedimento	1,47	1,40-1,54	$1,46 \pm 0,02$	$99 \pm 1$
Cabelo	23,2	22,4-24,0	$22,8 \pm 0,5$	$98 \pm 2$

\*Teor em  $\mu\text{g g}^{-1}$  ( $n = 3$ )

Com base nos resultados apresentados na Tabela 8, foi possível constatar a boa exatidão do método, de acordo com a boa concordância entre os valores obtidos e aqueles certificados, gerando percentuais de recuperação próximos de 100%. Adicionalmente, os valores das estimativas de desvio padrão corroboram a boa precisão do método de acordo com os baixos valores de desvios obtidos para os dois diferentes materiais de referência.

Com os resultados obtidos para os parâmetros de mérito, é possível inferir que o método proposto mostrou-se adequado para conduzir determinações de mercúrio, com boa detectabilidade, com base nos baixos valores de LD e LQ obtidos e ótima linearidade observada pelos valores de  $r^2$ . Também foi constatada uma boa precisão de acordo com os baixos valores de estimativa de desvios para as diferentes concentrações estudadas ao longo da curva analítica, bem como para os dois materiais certificados avaliados, para os quais foram obtidas recuperações próximas de 100%, confirmando a boa exatidão do método. Além dos resultados apresentados para o sistema proposto, cabe informar também que o método proporcionou uma frequência analítica de 36 análises por hora, o que em virtude da complexidade do método empregado é um resultado bastante atrativo. Além disso, deve-se mencionar que foi possível utilizar concentração de borohidreto de sódio de 0,05% (m/v), que é bem inferior à menor concentração mencionada na literatura de 0,25% (m/v) (DE CAMPOS *et al.*, 2002), o que constitui em uma vantagem adicional.

Para avaliar a eficiência do sistema aqui proposto para a geração de vapores de mercúrio, foi realizada a análise do rejeito coletado no separador de fases. Para tal, foram realizadas três leituras do padrão de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ , coletado o rejeito e seguido da quantificação em triplicata do mercúrio presente. Para ambas as leituras não foi possível sua quantificação, devido o sinal ser abaixo do limite de quantificação. Com este resultado foi possível confirmar a adequada eficiência do sistema de geração de vapor, o que sugere que todo o  $\text{Hg}^{2+}$  é reduzido a mercúrio elementar.

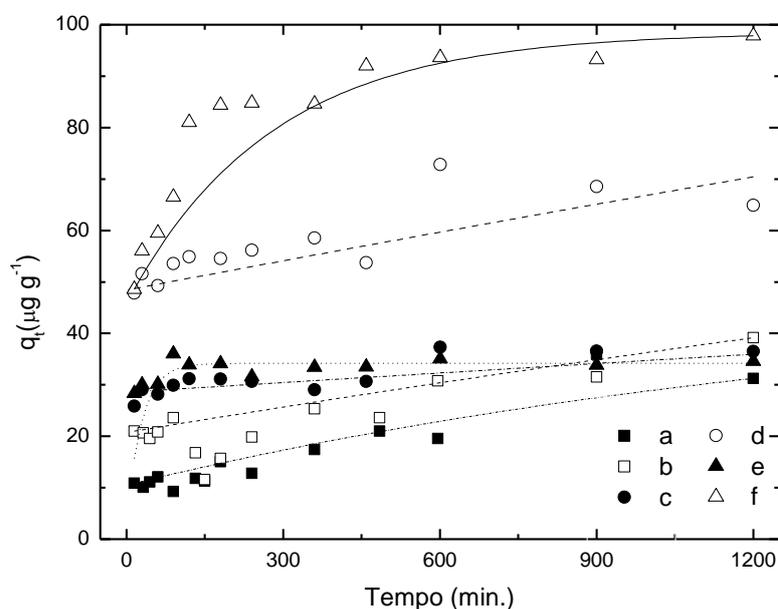
## **5.5. Estudo de sorção**

Após a validação do método para a determinação de  $\text{Hg(II)}$ , foi iniciado o estudo de sorção, empregando inicialmente a montmorilonita saturada com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , a fim de verificar se haveria influência dos diferentes cátions no processo de interação da fase mineral com o  $\text{Hg(II)}$ , com base no desempenho dos processos de sorção.

### **5.5.1. Efeito do tempo de contato**

Os estudos para determinar o melhor tempo de contato foram conduzidos sem o ajuste de pH para os três materiais. Nessa situação, o pH observado para a MMT-Ca foi

de 5,6, para a MMT-K em 5,4 e para a MMT-Na em 5,9. Na Figura 18 estão apresentadas as curvas de sorção de íons Hg(II) em função do tempo.



**Figura 18.** Curvas de sorção de Hg(II) em função do tempo de contato com as suspensões ( $1,00 \text{ g L}^{-1}$ ) de MMT-Ca (a,b); MMT-K (c,d) e MMT-Na (e,f). Concentrações iniciais de Hg(II) de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (a,c,e) e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  (b,d,f). Tempo de contato entre 15 min e 20 h. Os pontos expressam o resultado médio obtido de dois experimentos.

O tempo de equilíbrio aparente observado para os três materiais foi atingido em aproximadamente 10 h, mostrando que os materiais apresentam comportamento semelhante, no que diz respeito ao tempo de contato. Todavia, para os três materiais na presença de Hg(II) em concentração inicial de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , (curvas - a,c,e), bem como para a concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  com MMT-Ca (curva b), a maior parte do Hg(II) foi sorvido em 15 min, ao passo que para essa maior concentração de Hg(II) para os materiais tratados com os cátions monovalentes, foi constatada uma diferença mais significativa entre o início da curva e o tempo de 10 h, especialmente para MMT-Na. De acordo com as curvas apresentadas, pode-se inferir que a MMT-Ca mostrou uma menor eficiência de remoção de Hg(II), seguido pela MMT-K e MMT-Na, a qual propiciou a maior remoção de Hg(II). Isso pode estar relacionado com o fato do  $\text{Ca}^{2+}$  ter um processo de atração eletrostática mais enérgico com a fase mineral em comparação com os cátions monovalentes, e devido ao  $\text{K}^+$  ser menos hidratável, permitiria um processo de interação direto com a superfície do mineral, requerendo uma maior energia para remoção do mesmo (SPOSITO, 2008). Dessa forma, o material saturado com  $\text{Na}^+$  seria mais facilmente trocável, admitindo que o processo ocorra por interação eletrostática. Considerando o material de melhor desempenho (MMT-Na), e as concentrações iniciais

de Hg(II) de 50,0 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , foram observados percentuais de remoção ao redor de 83 e 87%, respectivamente.

Com os valores obtidos no estudo do tempo de contato para a concentração de 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e tempo de contato de até 10 h, juntamente com os modelos cinéticos, equações 15 e 16, foi possível estimar os valores da quantidade de íons de Hg(II) sorvido no equilíbrio para ambos os modelos. Os valores obtidos através da modelagem para este parâmetro, bem como os demais parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Parâmetros cinéticos do estudo de sorção de Hg(II) para as suspensões MMT-K, MMT-Na e MMT-Ca.

Material	$q_{\text{eq exp.}}^1$	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
		$k_1^2$	$q_{\text{eq cal.}}^1$	$r^2$	$k_2^3$	$q_{\text{eq cal.}}^1$	$r^2$
<b>MMT-K</b>	37,3	$1,2 \times 10^{-4}$	8,5	0,0948	$4,1 \times 10^{-2}$	30,3	0,9980
<b>MMT-Na</b>	41,9	$2,6 \times 10^{-3}$	4,1	0,2228	$1,6 \times 10^{-2}$	40,3	0,9989
<b>MMT-Ca</b>	19,6	$3,7 \times 10^{-3}$	11,1	0,6914	$6,6 \times 10^{-4}$	21,1	0,8874

<sup>1</sup>  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; <sup>2</sup>  $\text{min}^{-1}$ ; <sup>3</sup>  $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ; Desvios < 15%.

Ao serem comparados os valores calculados de  $q_{\text{eq}}$  para ambos os modelos, foi verificado que o  $q_{\text{eq}}$  obtido pelo modelo pseudo-segunda ordem apresenta melhor similaridade com os valores obtidos experimentalmente. Além disso, os valores de  $r^2$  entre 0,8874 e 0,9989 corroboram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta uma melhor concordância, sugerindo que o processo de sorção segue o modelo de pseudo segunda ordem. Este modelo também sugere que a interação dos íons Hg(II) nos diferentes materiais é governada por processos de quimissorção, sendo que o processo de sorção é controlado por mecanismos de complexação na superfície (SEN e GOMEZ, 2011; BENHAMMOU *et al.*, 2005). Esta equação também vem sendo interpretada como um tipo de cinética de Langmuir, seguindo esta linha de interpretação onde assume que *i*) a concentração do sorbato se mantém constante com o tempo e *ii*) o número total dos sítios de ligação depende da quantidade de sorbato sorvido em equilíbrio. A vantagem deste modelo para estimar os valores de  $q_{\text{eq}}$  é devido à pequena sensibilidade para influências dos erros aleatórios experimentais (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

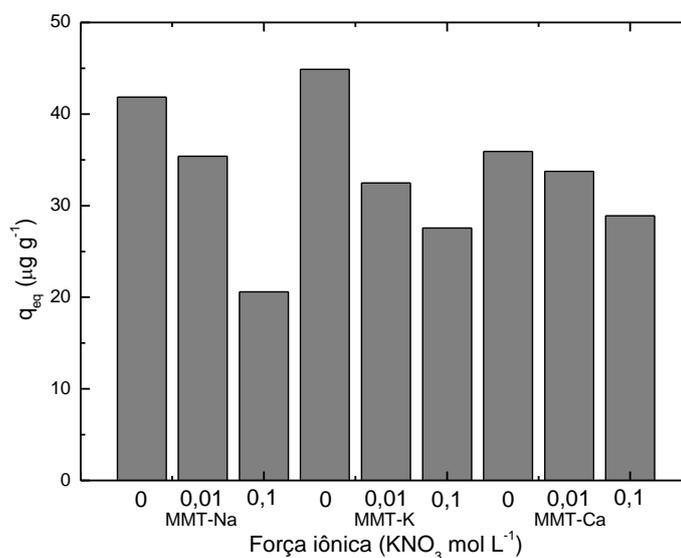
A sorção de uma espécie sobre uma superfície sólida é relatada na literatura em três etapas, *i*) transporte da massa de sorbato para a superfície externa do sorvente, *ii*) a passagem através do filme líquido junto à superfície sólida, e *iii*) as interações com os átomos da superfície do sólido, o que leva a uma quimissorção (interação enérgica do sorbato e sorvente) que são interações equivalentes a formação de ligações covalentes

ou uma adsorção fraca (interações muito semelhante às forças de van der Waals), neste último caso, pode ser ocasionado um processo de dessorção. Para os casos em que a etapa *iii* é mais lenta, a sorção é controlada por um processo químico e a eficiência do sorvente pode ser influenciada pelas interações do sorbato com a superfície. Com a presença dos grupos funcionais ativos na superfície do sorvente, que permitem as interações químicas com o sorbato, são produzidos efeitos diferenciados e menos reversíveis que os processos de sorção física (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

A literatura apresenta outros estudos que avaliam os modelos cinéticos de estudos de sorção de íons metálicos em diferentes fases minerais, em ambos os casos os processos seguem o modelo pseudo-segunda ordem, confirmando o obtido neste estudo (SEN e GOMEZ, 2011; PANUCCIO *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011; SARI *et al.*, 2007; KARTHIKEYAN *et al.*, 2005; BENHAMMOU *et al.*, 2005; BHATTACHARYYA e GUPTA, 2011).

### 5.5.2. Estudo da influência do pH e da força iônica no processo de sorção

Inicialmente foi avaliado o efeito da força iônica do meio sobre a quantidade sorvida de Hg(II) para os diferentes materiais, conforme mostra a Figura 19.

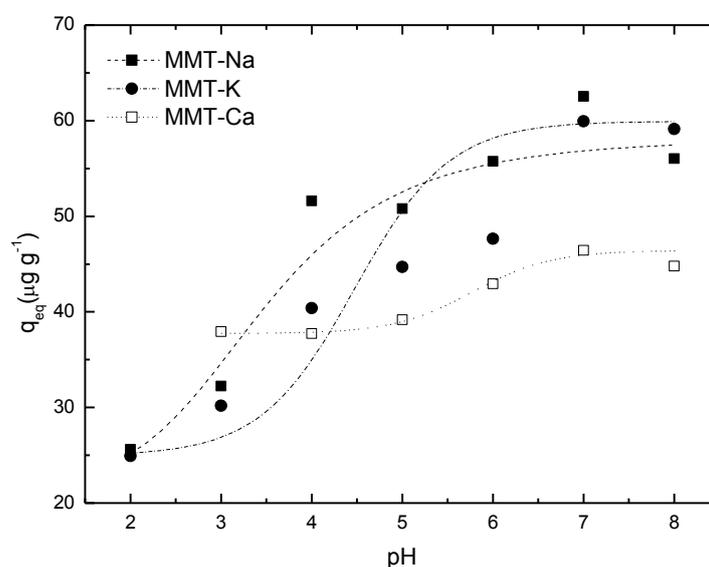


**Figura 19.** Estudo do efeito da força iônica sobre a sorção de íons Hg(II). Concentração das suspensões de 1,00 g L<sup>-1</sup>; concentração inicial de Hg(II) de 50,0 µg L<sup>-1</sup>; tempo de contato de 10 h. Os resultados expressam o valor médio obtido de dois experimentos.

Pode-se observar que o processo de sorção é consideravelmente influenciado, pois com o aumento da força iônica há uma diminuição da quantidade de Hg(II) sorvida, para os três materiais, sendo perceptível uma menor influência para MMT-Ca, em comparação com os outros dois materiais, embora esse material tenha apresentado um desempenho inferior em comparação com MMT-K e MMT-Na. Resultados semelhantes

foram apresentados na literatura (MALANDRINO *et al.*, 2006; TRAKARNPRUK e CHIRANDORN, 2005; UNDABEYTIA *et al.*, 2002) e citam que em meio de menor força iônica a sorção dos íons ocorre tanto em sítios planares, como naqueles localizados nas extremidades. Entretanto quando a força iônica é superior, há uma maior disponibilidade de cátions no meio, o que gera um processo de sorção competitivo, principalmente nos sítios planares que apresentam menor afinidade, refletindo em uma menor sorção dos íons de interesse. Isso sugere que a sorção de Hg(II) ocorre principalmente nos sítios localizados nas extremidades, que apresentam alta afinidade com os íons metálicos.

O estudo para verificar o efeito do pH do meio sobre o processo de sorção está apresentado na Figura 20.



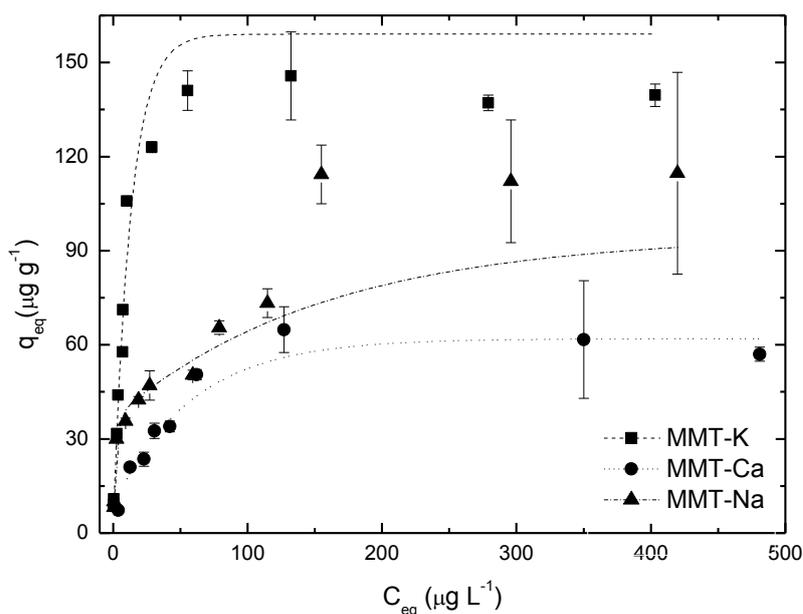
**Figura 20.** Estudo da influência do pH sobre o processo de sorção de Hg(II). Concentração das suspensões de  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ ; concentração inicial de Hg(II) de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; tempo de contato de 10 h. Os resultados expressam o valor médio obtido de dois experimentos.

Analisando a Figura 20, é possível notar que em pH 7, ocorreu uma maior sorção de íons Hg(II) para os três materiais. Foram observados percentuais de remoção de 93, 89 e 69% para os materiais MMT-Na, MMT-K e MMT-Ca, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por Abollino *et al.* (2008) e Malandrino *et al.* (2006), que estudaram a sorção de diferentes íons metálicos em vermiculita. Esse comportamento ocorre, pois em menores valores de pH há uma competição entre os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e o Hg(II) pelos sítios de sorção, ocasionando uma diminuição da sorção de Hg(II) (MALANDRINO *et al.*, 2006), o que justifica a maior remoção de íons Hg(II) nos valores de pH próximos a neutralidade. Por outro lado, valores de pH mais elevados não são indicados para o estudo de sorção de íons metálicos, devido a presença de processos de precipitação pela formação de hidróxidos metálicos, ou formas intermediárias como  $\text{HgOH}^+$ , o que dificulta

avaliar a diminuição da concentração dos íons em solução como sendo unicamente indicada pela sorção dos mesmos. De qualquer forma, não foi verificado um aumento na quantidade de Hg(II) sorvido para pH 8,0, em relação ao pH 7,0.

### 5.5.3. Curvas de sorção

As curvas de sorção de íons Hg(II) nas suspensões de MMT-Na, MMT-Ca e MMT-K estão apresentadas na Figura 21.



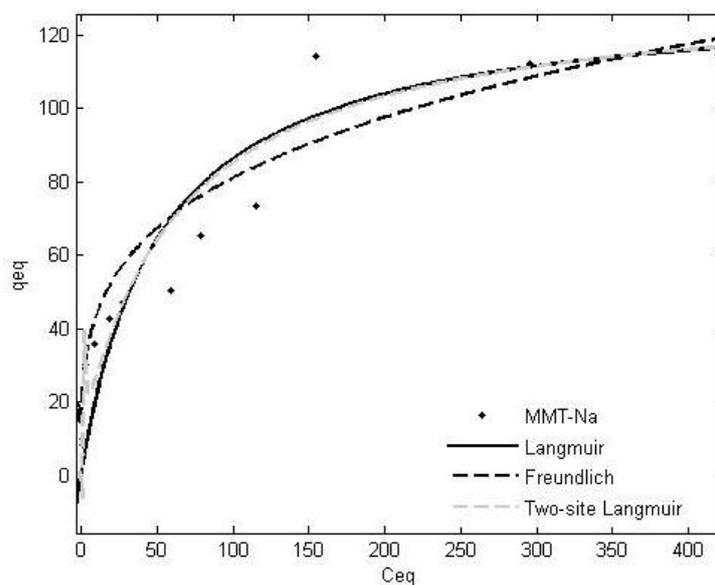
**Figura 21.** Curvas de sorção de Hg(II) em suspensão de MMT-K, MMT-Ca e MMT-Na. Concentração das suspensões de  $1,00 \text{ g L}^{-1}$ ; tempo de contato de 10 horas. Os pontos denotam o resultado médio de três experimentos.

Pode ser notado que para a amostra de MMT-Ca, o processo de sorção teve um comportamento atípico, indicando uma pequena capacidade de sorção para todas as concentrações estudadas, mostrando um pequeno aumento para as concentrações mais elevadas de Hg(II) e estabilizando a quantidade sorvida em concentrações mais elevadas. Um perfil muito diferente foi observado para as curvas obtidas com a suspensão de MMT-K e MMT-Na, onde foi possível verificar a saturação dos sítios de sorção nas concentrações mais elevadas de Hg(II). A MMT-K e MMT-Na apresentaram percentuais de remoção bastante atrativos, para todos os pontos estudados, em particular no caso das menores concentrações utilizadas. Para a concentração inicial de  $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$  foi observado um percentual de remoção superior a 90%, em ambos os casos, não sendo possível determinar o valor exato, visto que o sinal de emissão foi inferior àquele para o padrão de menor concentração ( $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Em contrapartida, para a concentração inicial de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg(II), foi possível determinar um percentual de

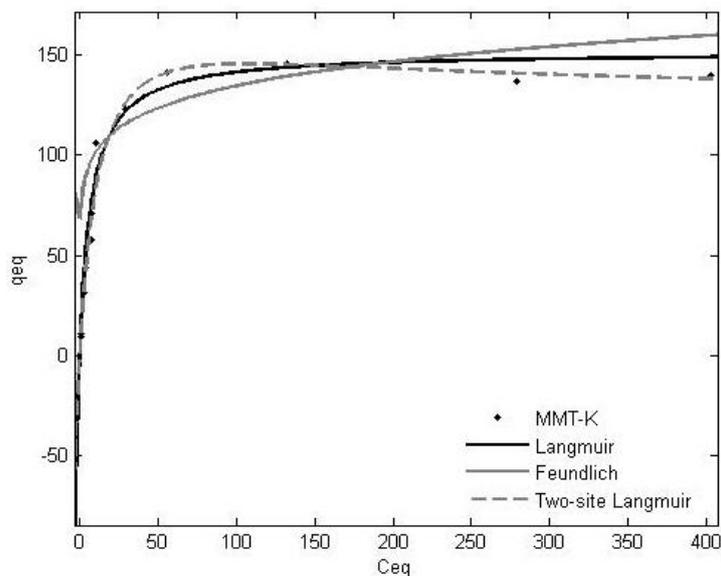
remoção de  $95 \pm 3\%$  e  $93 \pm 1\%$  para MMT-K e MMT-Na, respectivamente. Estes resultados sugerem que em concentrações inferiores os percentuais de remoção podem se aproximar de 100%, indicando que esse material poderia atuar como fase sorvente para utilização como um pré-concentrador analítico para íons Hg(II), apesar do longo tempo de contato necessário.

As curvas mostradas permitem inferir novamente, que a suspensão MMT-K, apresenta uma maior capacidade de sorção, seguida de MMT-Na. Em ambos os casos foram constatados percentuais de remoção muito superiores em comparação com a suspensão de MMT-Ca. Esta diferença ocorre pelo fato que os cátions bivalentes apresentam uma maior afinidade com as cargas negativas da superfície do material, necessitando de maior energia para que ocorra a substituição por outros íons (KÓNYA e NAGY, 2011).

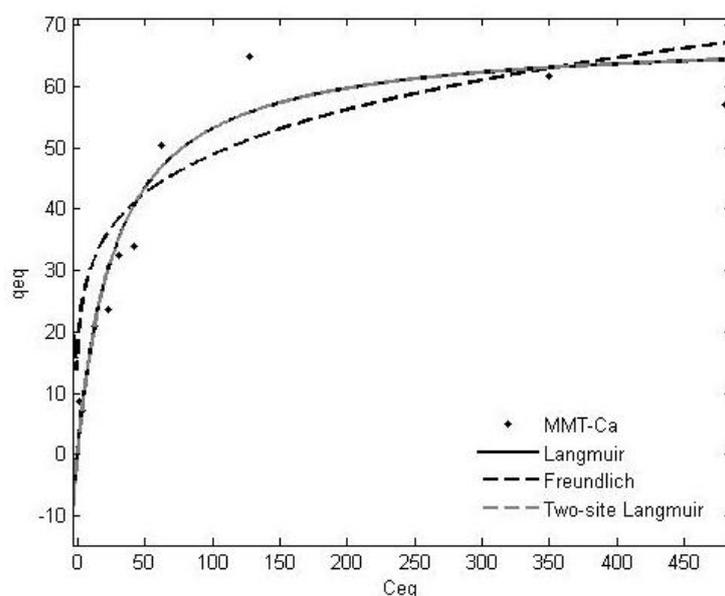
Com os dados obtidos nesta etapa do trabalho, foram avaliados os diferentes modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir, conforme subitem 4.2.9 com os quais foi possível calcular os diferentes parâmetros que cada equação fornece (equações 17 a 19). Dessa forma, foi possível estimar a quantidade máxima de Hg(II) sorvido para os diferentes materiais. As curvas estão apresentadas nas Figuras 22 a 24, ao passo que os parâmetros calculados são mostrados na Tabela 10.



**Figura 22.** Curvas das isotermas de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir para a suspensão MMT-Na.  $C_{eq} = \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $q_{eq} = \mu\text{g g}^{-1}$ .



**Figura 23.** Curvas das isothermas de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir para a suspensão MMT-K.  $C_{eq} = \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $q_{eq} = \mu\text{g g}^{-1}$ .



**Figura 24.** Curvas das isothermas de Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir para a suspensão MMT-Ca.  $C_{eq} = \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $q_{eq} = \mu\text{g g}^{-1}$ .

De acordo com as curvas para as diferentes suspensões (Figuras 22 a 24), bem como aquelas apresentadas na Figura 21, pode-se observar a tendência da formação de um patamar, sugerindo uma estabilização do processo de sorção. Para a MMT-Na a estabilização da quantidade sorvida ( $q_{eq}$ ) ocorreu em concentrações iniciais a partir de  $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , gerando um valor de  $q_{eq}$  de  $114,0 \mu\text{g g}^{-1}$ , o que representa uma remoção de 42%. Para a suspensão MMT-K, foi verificada uma estabilização em concentração inicial semelhante ao material anterior, porém seu  $q_{eq}$  foi próximo a  $177 \mu\text{g g}^{-1}$ , o que representa um percentual de remoção de 63%, mostrando ser o material com maior capacidade de sorção de Hg(II). No caso da MMT-Ca, um valor de  $q_{eq}$  próximo a  $60 \mu\text{g g}^{-1}$ , foi obtido,

proporcionando um percentual de remoção de 43%; porém a concentração inicial foi inferior àquelas observadas para os demais materiais, sendo de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , confirmando uma menor capacidade de remoção de Hg(II) do meio.

**Tabela 10.** Parâmetros obtidos para os modelos Langmuir, Freundlich e Two-site Langmuir no estudo de sorção de Hg(II) nas diferentes suspensões.

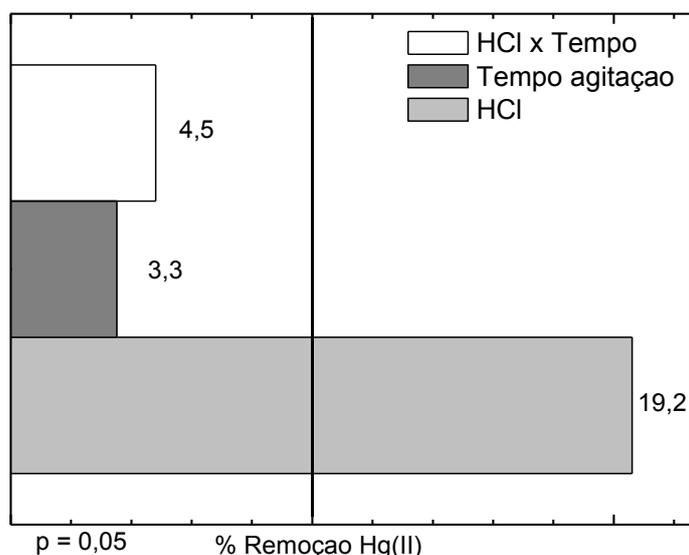
Isoterma	Parâmetros	MMT-K	MMT-Na	MMT-Ca
Langmuir	$K_L$	$0,14 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02$
	b	$151 \pm 9$	$130 \pm 1$	$68 \pm 4$
	$r^2$	0,9202	0,877	0,8577
Freundlich	$K_f$	$76 \pm 33$	$24 \pm 15$	$19 \pm 15$
	1/n	$0,12 \pm 0,09$	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
	$r^2$	0,5701	0,8203	0,6675
Two-site Langmuir	$K_A$	$0,07 \pm 0,07$	$0,01 \pm 0,02$	$2950 \pm 461$
	$b_A$	$209 \pm 4$	$125 \pm 33$	$0,2 \pm 0,2$
	$K_B$	$0,09 \pm 0,03$	$-0,6 \pm 2$	$0,04 \pm 0,11$
	$b_B$	$-83 \pm 128$	$8 \pm 43$	$68 \pm 11$
	$r^2$	0,9736	0,8855	0,8579

Com os valores observados na Tabela 10 para o coeficiente de determinação ( $r^2$ ), foi possível verificar que o modelo Two-site Langmuir apresentou os melhores valores, sendo mais próximos de 1, seguido do modelo de Langmuir, com uma similaridade nos valores de  $r^2$  para as suspensões MMT-Na e MMT-Ca.

O modelo de Two-site Langmuir, considera que a sorção dos íons em fases minerais ocorre em duas classes de sítios de sorção. Essa abordagem é a mais indicada a ser utilizada, pois o processo de sorção pode ocorrer por diferentes mecanismos (GALUNIN *et al.*, 2010), e dessa forma foi avaliado o processo de sorção de Hg(II) nas diferentes suspensões. As suspensões MMT-K e MMT-Na apresentam comportamentos semelhantes quando foram avaliados os valores de  $K$  e  $b$ , no qual a sorção do Hg(II) ocorreu em sítios de alta energia (descrito pelo alto valor de  $b_A$ ) e alguns sítios de baixa energia (visto o baixo valor de  $b_B$ ), porém com destaque para a suspensão MMT-K que apresentou uma capacidade máxima de sorção ( $b$ ) superior ao MMT-Na. Para a suspensão MMT-Ca, foram obtidos menores valores referentes à capacidade de sorção e estes mostram que a sorção de Hg(II) pelo material ocorreu na maioria em sítios de baixa energia, com base nos baixos valores de  $b_A$  e valor superior de  $b_B$  (GALUNIN *et al.*, 2010). De modo geral, esse estudo permitiu confirmar o desempenho mais satisfatório da MMT-K e MMT-Na, frente a MMT-Ca, como fases sorventes.

### 5.6. Estudo de dessorção

O resultado obtido para o planejamento fatorial (Tabela 3) desenvolvido para avaliar a recuperação do Hg(II) sorvido na suspensão está representado no diagrama de Pareto mostrado na Figura 25. Para que os efeitos neste caso sejam significativos com 95% de confiança e 2 graus de liberdade, os mesmos devem apresentar valores superiores a 9,3% de remoção. Foi constatado que apenas o efeito referente à variável  $C_{\text{HCl}}$  apresentou-se significativo e positivo, sugerindo que uma melhor dessorção de Hg(II) poderá ser obtida utilizando concentrações mais elevadas deste reagente.



**Figura 25.** Diagrama de Pareto obtido com base no planejamento fatorial desenvolvido para o estudo de dessorção.

Devido ao resultado obtido para o primeiro estudo de dessorção, foi conduzido um novo estudo onde foram avaliadas as concentrações de HCl e  $\text{HNO}_3$  de 3,0 e 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Adicionalmente, foi avaliado um tempo de 2 h de agitação mecânica frente à extração utilizando 30 min. em banho de ultrassom, sendo nos dois casos utilizadas duas etapas de extração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Estudo de dessorção de Hg(II) sorvido na suspensão de MMT-Ca

Condição AM <sup>1</sup>	Remoção (%)	Condição US <sup>2</sup>	Remoção (%)
HCl 3 mol L <sup>-1</sup>	137±26	HCl 3 mol L <sup>-1</sup>	151±31
HCl 6 mol L <sup>-1</sup>	188±71	HCl 6 mol L <sup>-1</sup>	200±27
HNO <sub>3</sub> 3 mol L <sup>-1</sup>	ND <sup>3</sup>	HNO <sub>3</sub> 3 mol L <sup>-1</sup>	ND
HNO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup>	26±20	HNO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup>	32±15

<sup>1</sup>AM = Agitação mecânica; <sup>2</sup>US = ultra-som; <sup>3</sup>ND = não detectado

De acordo com os resultados obtidos, é possível verificar uma grande incoerência nos valores. Com o aumento da concentração dos ácidos utilizados foi observado um aumento muito expressivo nos sinais das provas em branco, além de elevados valores de estimativas de desvio padrão. Para avaliar esse efeito do ácido, foram realizadas 15 leituras da prova em branco ( $\text{HCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), sendo obtido o resultado de  $291 \pm 47$ , que é um valor muito elevado, e que pode ter sido ocasionado devido ao excesso de espécies presentes no meio, e eventualmente ter proporcionado os valores incoerentes. Entretanto, esse aspecto precisaria de uma melhor avaliação, principalmente pelo fato dessas espécies não serem direcionadas para a tocha, e sim o vapor de Hg. Outro fator importante que pode estar associado a elevação o sinal do branco, são os efeitos de memória que o mercúrio ocasiona nos diferentes sistemas, visto que este material é facilmente adsorvido em diferentes materiais. Nesse sentido, ao serem utilizadas concentrações mais elevadas de ácido, pode ocorrer o arraste de mercúrio aderido às paredes internas do sistema de geração de vapor e refletindo em um sinal elevado de mercúrio na prova em branco e ao longo do estudo de dessorção. No caso do  $\text{HNO}_3$ , é possível que seu caráter oxidante tenha evitado o processo de redução do Hg pelo borohidreto. Esse estudo de dessorção impediu a continuidade de um estudo confiável, e conseqüentemente de avaliar o processo de recuperação para baixos níveis de concentração desse elemento, não possibilitando avaliar o material como um pré-concentrador analítico, pelo menos até esse momento.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para a MMT-K10 mostram de acordo com as análises de caracterização, FTIR e XRD, que os materiais podem ser constituídos por uma mistura de diferentes fases minerais, com base nos picos observados por XRD. Estas duas técnicas também permitiram verificar que a saturação com os diferentes sais estudados não ocasionaram a perda das características da MMT-K10 original. Com a microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar que independente do tratamento realizado, é possível verificar a característica lamelar dos materiais, bem como a irregularidade e os diferentes tamanhos entre elas, além de apresentar uma estrutura irregular, observada pelos aglomerados de perfil irregular e granulometria heterogênea. Com as análises de área superficial observou-se que após as diferentes saturações ocorreu um decréscimo da mesma, resultado que sugere um preenchimento dos poros pelos cátions presentes.

Com relação ao sistema de geração de vapor de Hg, este se mostrou eficiente na conversão do  $\text{Hg(II)}$  para Hg, e a otimização utilizando planejamento fatorial se mostrou satisfatória, possibilitando a melhora do sinal analítico. Com a otimização do sistema foi

possível obter um método adequado para a quantificação de íons Hg(II), que de acordo com a etapa de validação apresentou boa sensibilidade, linearidade, precisão e exatidão. Além disso, o método apresentou ainda uma economia considerável de borohidreto de sódio, e uma boa frequência analítica de 36 análises h<sup>-1</sup>, que são características bem favoráveis para o emprego desse método como um método de rotina.

O processo de sorção de Hg(II) nas diferentes suspensões, mostrou-se fortemente influenciado pelo meio, em que o pH e força iônica afetam a capacidade de sorção do Hg(II) pelos materiais e também foi constatado um elevado tempo de contato. Também foi possível verificar que a saturação dos materiais com cálcio diminui a capacidade do material em sorver Hg(II), sugerindo que os cátions monovalente são mais adequados para o tratamento do material, o que é corroborado pelos bons percentuais de remoção para a MMT-K de 95%, seguido da MMT-Na com remoção de 93%.

Cabe salientar que embora o material estudado possa não reunir as características da montmorilonita, de acordo com a caracterização efetuada e com base na literatura, o mesmo tem sido estudado e apresentado comportamento de sorção bastante atrativo no que diz respeito a íons metálicos. Em virtude disso houve o interesse de conduzir esse estudo com o mercúrio, sendo que os bons resultados de sorção sugerem que a fase mineral estudada poderia ser empregada como uma alternativa de baixo custo na remoção de íons Hg(II) de meio aquoso.

O processo de dessorção mostrou-se insatisfatório, visto que a recuperação do Hg(II) sorvido nos materiais só foi possível com elevada concentração de ácido o que provocou aumento dos sinais das provas em branco associado a um alto RSD, o que inviabilizou esse procedimento. Uma melhor avaliação desse estudo precisaria ser investigada, em especial no sentido de viabilizar o uso do mineral estudado como um pré-concentrador analítico.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G.; MASINI, J.C.; Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. **Coll. Surf. A: Physicochem. Engineer. Aspects**, 226, 25-34, 2003.
- ABATE, G.; MASINI, J.C.; Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **J. Agric. Food Chem.**, 53, 1612-1619, 2005.
- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Appl. Clay Sci.**, 38, 227–236, 2008.
- AFZALI, D.; MOSTAFAVI, A.; Determination of trace amounts of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> ions after preconcentration onto PAN-Immobilized organo nanoclay as a new sorbent, **J. AOAC Internat.**, 91, 1430-1434, 2008.
- AFZALI, D.; MOSTAFAVI, A.; TAHER, M.A.; MORANDIAN, A.; Flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper after separation and preconcentration onto TDMBAC-treated analcime pyrocatechol-immobilized. **Talanta**, 71, 971-975, 2007.
- AGUIAR, M.R.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S.; Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, **Quim. Nova**, 25, 1145-1154, 2002.
- AKTAŞ, Y.K. Flame atomic absorption determination of some metal ions in water samples after preconcentration on montmorillonite modified with trioctylamine. **Fresenius Environ. Bull.** 14, 993-998, 2005.
- AKTAŞ, Y.K; IBAR, H. Sorption and preconcentration of cadmium, iron and antimony on bentonite modified with trioctylamine. **Fresenius Environ. Bull.** 14, 983-985, 2005
- ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X, **Cerâmica**, 48,34-37, 2002.
- ALBERTINI, S.; CARMO, L.F.; PRADO-FILHO, L.G.; Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para a adsorção de cádmio, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27, 113-118, 2007.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; Óxidos de ferro e de alumínio e a mineralogia da fração argila deferrificada de latossolos ácidos, **Scientia Agricola**, 52, 416-412, 1995.

- ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685\\_98.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm)>. Acessada em 15 de dezembro de 2011.
- AMYOT, M.; MIERLE, G.; LEAN, D.R.S.; MCQUEEN, D.J.; Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters, **Environ. Sci. Technol.**, 28, 2366-2371, 1994.
- ARANDA, P.R.; GIL, R.A.; MOYANO, S.; DE VITO, I.; MARTINEZ, L.D.; Slurry sampling in serum blood for mercury determination by CV-AFS, **J. Hazard. Mater.**, 161, 1399–1403, 2009.
- ASTA, M.P.; CAMA, J.; MARTÍNEZ, M.; GIMÉNES, J.; Arsenic removal by goethite and jarosite in acidic conditions and its environmental implications, **J. Hazard. Mater.**, 171, 965–972, 2009.
- BARBOSA, A.C.; GARCIA, A.M.; DE SOUZA, J.R.; Mercury contamination in hair of riverine populations of Apicás Reserve in the Brazilian Amazon, **Water, Air, Soil Pollut.**, 97, 1-8, 1997.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.; **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 4° Ed. Bookman, Porto Alegre, 2010.
- BASÍLIO, M.S; FRIESE, K.; De LENA, J.C.; NALINI Jr, H.A.; ROESER, H.M.P.; Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro, **Quim. Nova**, 28, 822-828, 2005.
- BASTOS, W.R.; LACERDA, L.F.; Contaminação por mercúrio na bacia do rio madeira: Uma breve revisão, **Geochim. Brasiliensis**, 18, 99-114, 2004.
- BENHAMMOU, A.; YAACOUBI, A. ; NIBOU, L.; TANOUTI, B.; Study of the removal of mercury(II) and chromium(VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite, **J. Hazard. Mater.**, B117, 243–249, 2005.
- BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S.; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review, **Advances Coll. Interf. Sci.**, 140, 114-131, 2008.
- BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S.; Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics, **Desalination**, 272, 66–75, 2011.
- BIDONE, E.D.; CASTILHOS, Z.C.; SANTOS, T.J.S.; SOUZA, T.M.C.; LACERDA, L.D.; Fish contamination and human exposure to mercury in Tartarugalzinho River, Amapá

- State, Northern Amazon, Brazil. A screening approach, **Water, Air, Soil Pollut.**, 97, 9-15, 1997.
- BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F.; O comportamento do metilmercúrio (MetilHg) no Ambiente, **Quim. Nova**, 27, 593-600, 2004.
- BONNISSEL-GISSINGER, P.; ALNOT, M.; LICKES, J.; EHRHARDT, J.; BEHRA, P.; Modeling the Adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides II:  $\alpha$ -FeOOH (Goethite) and Amorphous Silica, **J. Coll. Interf. Sci.**, 215, 313–322, 1999.
- BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B.; A quase-mechanistic non electrostatic modelling approach to metal sorption on clay minerals, Surface Complexation Modelling – chapter 19. **Interf. Sci. and Technol.**, 11, 518-538, 2006.
- BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B.; A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part II: modeling, **J. Contaminant Hydrol.**, 27, 223-248, 1997.
- BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B.; GECKEIS, H.; RABUNG, T.; Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part 2: Surface complexation modeling, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 69, 5403–5412, 2005.
- BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B.; Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 63, 325–336, 1999.
- BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B.; Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 66, 2325–2334, 2002.
- BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B.; Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 73, 1004–1013, 2009.
- BRIGATTI, M.F.; COLONNA, S.; Malferrari, D.; Medici, L.; Poppi, L.; Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study, **Appl. Clay Sci.**, 28, 1-8, 2005.
- CARRERA, A.M.M.; VARAJÃO, A.F.D. C.; GONÇALVES, M.A.; Caracterização mineralógica das argilas da península de Santa Elena, Equador, **Revista Escola de Minas**, 61, 97-105, 2008.
- CAYLLAHUA, J.H.B.; TOREM, M.L.; Biosorption of aluminum ions onto *Rhodococcus opacus* from wastewaters, **Chem. Eng. J.**, 161, 1–8, 2010.
- CETEM, **Centro de Tecnologia Mineral**, Método Allegra, 2006. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/mercurio/semiquanti/por/caso\\_minamata.htm](http://www.cetem.gov.br/mercurio/semiquanti/por/caso_minamata.htm)>. Acessada em 15 de dezembro de 2011.

- CHEN, B.; LEE, Y.; LIN, W.; LIN, F.; LIN, K.; Understanding the characteristics of l-ascorbic acid-montmorillonite nanocomposite: chemical structure and biotoxicity, **Biomed. Engineering-Applications, basis & communications**, 18, 30-36, 2006.
- CHUI, Q.S.H.; Uso de vermiculita Massapé Paulistana como adsorvedora de metais, **Engenharia Sanitária Ambiental**, 10, 58-63, 2005.
- CLARKSON, T.W.; MAGOS, L.; MYERS, G.J.; The toxicology of mercury — current exposures and clinical manifestations, **N Engl J Med**, 349, 1731-7, 2003.
- CONAMA, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acessado em 15 de dezembro de 2011.
- CONAMA, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Resolução nº 430, de 13 maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessada em 25 de julho de 2012
- DA SILVA, A.F.; LEPRI, F.G.; BORGES, D.L.B.; WELZ, B.; CURTIUS, A.J.; HEITMANN, U.; Determination of mercury in biological samples using solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with calibration against aqueous standards, **J. Anal. At. Spectrom.**, 21, 1321-1326, 2006.
- DA SILVA, B.A.; **Doenças venereas. Tratamento de syphilis pelo bi-brometo de mercúrio**. Dissertação apresentada a Escola Médico-Cirúrgica de Porto, 1908.
- DAL BOSCO, S.M.; JUMENEZ, R.S.; CARVALHO, W.A.; Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção, **Ecl. Quím.**, 29, 47-57, 2004.
- DAS, D.; SURESHKUMAR, M.K.; KOLEY, S.; MITHAL, N.; PILLAI, C.G.S.; Sorption of Uranium on magnetite nanoparticles, **J. Radioanal. Nuclear Chem.**, 285, 447-454, 2010.
- DE CAMPOS, M.S.; SARKIS, J.E.S.; MÜLLER, R.C.S.; BRABO, E.S.; SANTOS, E.O.; Correlation between mercury and selenium concentrations in Indian hair from Rondônia State, Amazon region, Brazil, **Sci. Total Environ.**, 287, 155-161, 2002.
- DE REZENDE, E. I. P.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G.; Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita, **Quim. Nova**, 34, 21-27, 2011.
- DE SOUZA, J.R.; BARBOSA, A.C.; Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia, **Quim. Nova na Escola**, 12, 3-7, 2000.

- DITTERT, I.M.; MARANHÃO T.A.; BORGES, D.L.G.; VIEIRA M.A.; WELZ, B.; CURTIUS, A.J.; Determination of mercury in biological samples by cold vapor atomic absorption spectrometry following cloud point extraction with salt-induced phase separation, **Talanta**, 72, 1786-1790, 2007;
- DOĞAN, M.; ALKAN, M.; TÜRKYILMAZ, A.; ÖZDEMİR, Y.; Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, **J. Hazard. Mater.**, B109, 141–148, 2004.
- DONG, L.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J.; Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent, **Chem. Engineer. J.**, 165, 827–834, 2010.
- DOS ANJOS, V.E.; ABATE, G.; GRASSI, M.T.; Potentiality of the use of montmorillonite in diffusive gradients in thin film (DGT) devices for determination of labile species of Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, Pb, and Zn in natural waters, **Braz. J. Anal. Chem.**, 04, 187-193, 2011.
- DOS SANTOS, E.J.; HERMANN, A.B.; FRESCURA, V.L.A.; STURGEON, R.E.; CURTIUS, A.J.; A novel approach to cold vapor generation for the determination of mercury in biological samples, **J. Braz. Chem. Soc.**, 19, 929–934, 2008.
- DOS SANTOS, E.J.; HERMANN, A.B.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J.; Evaluation of slurry preparation procedures for the simultaneous determination of Hg and Se in biological samples by axial view ICP OES using on-line chemical vapor generation, **Anal. Chim. Acta**, 548, 166-173, 2005.
- DOS SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUSNKI, D.C.; Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium, **Water, Sci. Technol.**, 62, 457-465, 2010.
- EL-KHAIARY, M.I.; MALASH, G.F.; Common data analysis errors in batch adsorption studies, **Hydrometallurgy**, 105, 314–320, 2011.
- ÉPOCA ONLINE, **Especial Milênio, vergonhas – desastre ecológico**. Disponível em: <<http://epoca.globo.com/especiais/milenio/verg7.htm>>. Acessada em 15 de dezembro de 2011.
- FAN, Z.; Hg(II)-imprinted thiol-functionalized mesoporous sorbent micro-column preconcentration of trace mercury and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Talanta**, 70, 1164-1169, 2006.
- FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel, **J. Hazard. Mater.**, 164, 1286-1292, 2009.

- FROIS, S.R.; GRASSI, M.T.; FERNANDES, T.C.; BARRETO, R.A.S.; ABATE, G. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio, **Quim. Nova**, 34, 462-467, 2011.
- FU, F.; WANG, Q.; Review Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, **J. Environ. Manage.**, 92, 407-418, 2011.
- GALUNIN E.; ALBA, M.D.; SANTOS, M.J.; ABRÃO, T.; VIDAL, M.; Lanthanide sorption on smectitic clays in presence of cement leachates, **Geoch. Cosmochim. Acta**, 74, 862–875, 2010.
- GIMÉNEZ, J.; MARTÍNEZ, M.; De PABLO, J.; ROVIRA, M.; DURO, L.; Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, **J. Hazard. Mater.**, 141, 575–580, 2007.
- GUERRA, D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLDI, C.; Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita, **Cerâmica**, 52, 200-206, 2006.
- GUERRA, D.L.; VIANA, R.R.; AIROLDI, C.; Adsorption of Mercury cation on chemically modified clay, **Mater. Res. Bull.**, 44, 485-491, 2009.
- GUILHEN, S.N.; PIRES, M.A.F.; DANTAS, E.S.K.; XAVIER, F.V. Validação de Metodologia Analítica para Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Urina por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV-AAS). Estudo de Caso. **Quim. Nova**, 33, 1285-1290, 2010.
- GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K.G.; Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, **Advances Coll. Interf. Sci.**, 162, 39–58, 2011.
- GURGEL, L.V.A.; De MELO, J.C.P.; De LENA, J.C.; GIL, L.F.; Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups, **Biores. Technol.**, 100, 3214–3220, 2009.
- GUZZI, G., LA PORTA, C. A.M.; Molecular mechanisms triggered by mercury, **Toxicology** 244 (2008) 1–12.
- HACON, S.; BARROCAS, P.R.G.; DE VASCONCELLOS, A.C.S.; BARCELLOS, C.; WASSERMAN, J.C.; CAMPOS, R.C.; RIBEIRO, C.; AZEVEDO-CARLONI, F.B.; An overview of mercury contamination research in the Amazon basin with an emphasis on Brazil, **Cad. Saúde Pública**, 24, 1479-1492, 2008.
- HAN, R.; ZOU, W.; ZHANG, Z.; SHI, J.; YANG, J.; Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand I. Characterization and kinetic study, **J. Hazard. Mater.**, B137, 384–395, 2006.
- HESSE, P.R.; **A textbook of soil chemical analysis**, John Murray Publishers, London, 1971.

- HINZ, C.; Description of sorption data with isotherm equations, **Geoderma**, 99, 225–243, 2001.
- HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; BONETTI, J.; BONETTI, C.; Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos - São Vicente estuarine system, São Paulo State, Brazil, **J. Braz. Chem. Soc.**, 16, 1140-1149, 2005.
- HYPOLITO, R.; FERRER, L.M.; NASCIMENTO, S.C.; Comportamento de espécies de mercúrio no sistema sedimento-água do mangue no município de Cubatão, São Paulo, **Águas Subterrâneas**, 19, 15-24, 2005.
- INMETRO, Coordenação Geral de Acreditação, DOQ-CGC-RE-008. Revisão 03-FEV/2010.
- JARDIM, W.F.; FADINI, P.S.; Fim do mistério – Há muito mercúrio natural no Rio Negro, sem relação com o garimpo, **Pesquisa online FAPESP**, 47, 1999. Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/index.php?art=786&bd=1&pg=1&lg=>>>. Acessada em 15 de dezembro de 2011.
- JUNG, H.; MALEK M.A.; RYU, J.; KIM, B.; SONG, Y.; KIM, H.; RO, C.; Speciation of individual mineral particles of micrometer size by the combined use of attenuated total Reflectance-Fourier Transform-Infrared Image and quantitative energy-dispersive electron probe X-ray microanalysis techniques. **Anal. Chem.**, 82, 6193-6202, 2010.
- KANEKO, L. Q. A.; TORRIANI, I. L.; YOSHIDA, I. V. P. Morphological Evaluation of Silicone/Clay Slurries by Small-angle/Wide-angle X-ray Scattering. **J. Braz. Chem. Soc.**, 18, 4, 765-773, 2007.
- KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L.R.; Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasiliensis* sawdust activated carbon, **J. Hazard. Mater.**, B124, 192–199, 2005.
- KÓNYA, J.; NAGY, N.M; Sorption of dissolved mercury (II) species on calciummontmorillonite: an unusual pH dependence of sorption process, **J Radioanal. Nucl. Chem.**, 288, 447-454, 2011.
- KUMAR, S.; KATIYAR, N.; INGLE, P.; NEGI, S.; Use of evolutionary operation (EVOP) factorial design technique to develop a bioprocess using grease waste as a substrate for lipase production, **Bioresource Technol.**, 102, 4909–4912, 2011.
- LACERDA, L.D.; SANTOS, A.F.; MARINS, R.V.; Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil, **Quim. Nova**, 30, 366-369, 2007.

- LI, P.; FAN, Q.; PAN, D.; LIU, S.; WU, W.; Effects of pH, ionic strength, temperature, and humic acid on Eu(III) sorption onto iron oxides, **J Radioanal. Nucl. Chem.**, 289, 757–764, 2011.
- LI, P.; FENG, X.; QIU, G.; LI, Z.; FU, X.; SAKAMOTO, M.; LIU, X.; WANG, D.; Mercury exposures and symptoms in smelting workers of artisanal mercury mines in Wuchuan, Guizhou, China, **Environ. Res.**, 107, 108–114, 2008.
- LI, Z.; CHANG, X.; ZOU, X.; ZHU, X.; NIE, R.; HU, Z.; LI, R.; Chemically-modified activated carbon with ethylenediamine for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions, **Anal. Chim. Acta**, 632, 272-277, 2009.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M.; Review Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, **Appl. Geochem.**, 22, 249–275 , 2007.
- LIU, Y.; LIU, Y.; Review Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, **Sep. Purif. Technol.**, 61, 229–242, 2008.
- MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E.; Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, **J. Coll. and Interf. Sci.**, 299, 537-546, 2006.
- MALM, O.; Gold Mining as a Source of Mercury Exposure in the Brazilian Amazon, **Environ. Res.**, 77, 73-78, 1998.
- MALTEZ, H.F.; VIEIRA, M.A.; RIBEIRO, A.S.; CURTIUS, A.J.; CARASEK, E.; Simultaneous on-line pre-concentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using silica gel modified with niobium(V) oxide, **Talanta**, 74, 586–592, 2008.
- MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. Lewis Publisher, Seventh edition, 2000
- MARTÍNEZ, M.; GIMÉNEZ, J.; De PABLO, J.; ROVIRA, M.; DURO, L.; Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto magnetite, **Appl. Surf. Sci.**, 252, 3767–3773, 2006.
- MCBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University Press, 1994.
- MELAMED, R.; LUZ, A.B.; Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents, **Sci. Total Environ.**, 368, 403-406, 2006.
- MELAMED, R.; LUZ, A.B.; Utilização de minerais industriais na retenção de espécies de mercúrio, **XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa** – Natal – RN, 01, 504-508, 2005.

- MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F.; Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte, **Quim. Nova**, 23, 487-495, 2000.
- MINISTERIO DA SAÚDE, Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: < [http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_2914\\_12\\_12\\_2011.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_2914_12_12_2011.pdf) >. Acessada em 25 de julho de 2012.
- MOUSAVI, H. Z.; ASGHARI, A.; SHIRKHANLOO, H.; Determination of Hg in Water and Wastewater Samples by CV\_AAS Following On-Line Preconcentration with Silver Trap, **J. Anal. Chem.**, 65, 935–939, 2010.
- MUKHERJEE, G.; BANERJEE, R.; Evolutionary Operation–Factorial Design Technique for Optimization of Conversion of Mixed Agroproducts Into Gallic Acid, **Appl. Biochem. Biotechnol.** 118, 33-46, 2004.
- MUSIC, S.; RISTIC, M.; Adsorption of Zn(II) on hydrous iron oxides, **J. Radioanal. Nuclear Chem.**, 162, 351-362, 1992.
- NEAMAN, A.; PELLETIER, M.; VILLIERAS, F.; The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite, **Appl. Clay Sci.**, 22, 153– 168, 2003.
- NOGUEIRA, A.R.A.; De SOUZA, G.B.; Da SILVA, F.V.; ZAGATTO, E.A.G.; Sistema polivalente de análises químicas por injeção em fluxo: determinação espectrofotométrica de cálcio, magnésio e fósforo em plantas. **Scientia Agrícola**, 54, 209-216, 1997.
- OLIVEIRA, L.C.A.; RIOS, R.V.R.A.; FABRIS, J.D.; SAPAG, K.; GARG, V.K.; LAGO, R.M.; Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, **Appl. Clay Sci.**, 22, 169– 177, 2003.
- OTT, A.M.T; MAIA, D.S.; SIENA, F.I.; De ABREU, R.S.; “Bebê com corpo de peixe nasceu em porto velho”. As notícias de jornal sobre os vinte anos de pesquisa em mercúrio no rio madeira, **Geochim. Brasiliensis**, 23, 11-28, 2009.
- ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A. S.; TUNALI S.; AKAR, T.; KIRAN, I.; Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*, **J. Hazard. Mater.**, B124, 200–208, 2005.
- OZSOY, H. D.; KUMBUR, H.; Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll, **J. Hazard. Mater.**, B136, 911–916, 2006.

- PANUCCIO, M.R.; SORGONÀ A.; RIZZO, M.; CACCO, G.; Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, **J. Environ. Management**, 90, 364-374, 2009.
- PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R.; Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 136-140, 2006.
- PHOTHITONTIMONGKOL, T.; SIEBERS, N.; NIPAKA, S.; FUANGFA, U.; Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution, **Appl. Clay Sci.**, 43, 343-349, 2009.
- PINTO, A.C.; OLIVEIRA, C.H.; RIBEIRO, N.M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Quim. Nova**, 31, 3, 562-568, 2008
- QUEIROZ, H.J.C.; **Injeções intra-musculares no tratamento da syphilis**, tese apresentada a Escola Médico-Cirúrgica do Porto, 1903.
- REIMERS, R.S.; KRENKEL, P.A.; Kinetics of Mercury adsorption and desorption in sediments, **Journal W.P.C.F.**, 46, 352-365, 1974.
- RENGARAJ, S.; YEON, K.; MOON, S.; Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, **J. Hazard. Mater.**, 87, 273-287, 2001.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C.; validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, **Quim. Nova**, 27, 771-780, 2004.
- RIBEIRO, A.S.; VIEIRA, M.A.; CURTIUS, A.J.; Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B**, 59, 243-353, 2004.
- RIBEIRO, A.S.; VIEIRA, M.A.; CURTIUS, A.J.; Slurry Sampling for Hg Determination in Sediments, Sewage Sludge and Coal Samples by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, **J. Braz. Chem. Soc.**, 15, 825-831, 2004.
- RIBEIRO, A.S.; VIEIRA, M.A.; GRINBERGC, P.; STURGEON, R.E.; Vapor generation coupled with furnace atomization plasma emission spectrometry for detection of mercury, **J. Anal. Atomic Spectrom.**, 24, 689-694, 2009.
- RIBEIRO, K.D.F.; RODRIGUES, S.; Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos, **Cerâmica Industrial**, 15, 42-46, 2010.

- RODRIGUES, R.F.; TREVEZOLI, R.L.; SANTOS, L.R.G.; LEÃO, V.A.; BOTARO, V.R.; Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico, **Engenharia Sanitária Ambiental**, 11, 21–26, 2006.
- ROCHA, F.R.P.; Dos REIS, P.B.M.B.F.; Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo. **Quim. Nova**, 23, 119-125, 2000.
- ROVIRA, M.; GIMÉNEZ, J.; MARTÍNEZ, M.; MARTÍNEZ-LLADÓ, X.; De PABLO, J.; MARTÍ, V.; DURO, L.; Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides: Goethite and hematite, **J. Hazard. Mater.**, 150, 279–284, 2008.
- SANTOS, P.S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.
- SARI, A.; ULUOZLU, O.D.; TÜZEN, M.; Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genuflexa*) biomass, **Chem. Engineer. J.**, 167, 155–161, 2011.
- SARI, A.; TÜZEN, M.; Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass, **J. Hazard. Mater.**, 171, 973–979, 2009.
- SARI, A.; TÜZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, **J. Hazard. Mater.**, 149, 283–291, 2007.
- SARTIN, J.S.; PERRY, H.O.; From mercury to malaria to penicillin: The history of the treatment of syphilis at the Mayo Clinic-1916-1955, **J. Amer. Acad. Dermatol.**, 32, 255-261, 1995.
- SCHÖLLHORN, R.; **Progress in Intercalation Research**; Müller-Warmuth, W.; Schöllhorn, R., eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.
- SEIGNEUR, C.; WROBEL, J.; CONSTANTINOU, E.; A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury, **Environ. Sci. Technol.**, 28, 1589-1597, 1994.
- SEN, T.K.; GOMEZ, D.; Adsorption of zinc ( $Zn^{2+}$ ) from aqueous solution on natural bentonite, **Desalination**, 267, 286–294, 2011.
- SILVA, F. R. A. **Avaliação de processo de adsorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Fluminense, Centro Tecnológico, Mestrado Profissional em Sistemas de Gestão, 2005.

- SILVA, A. A.; Pereira, K. R de O.; Rodrigues, M. G. F; Valenzuela-Diaz, F. R. Caracterização de duas argilas esmectíticas do município de boa vista-pb/ sítio juá. **17º CBECIMat**, 2006.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. Second edition, University Press, 2008.
- TAGLIAFERRO, G.V.; PEREIRA, P.H.F.; RODRIGUES, L.Á.; Da SILVA, M.L.C.P.; Adsorção de Chumbo, Cádmio e Prata em óxido de Nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea, **Quim. Nova**, 34, 101-105, 2011.
- TAKASE, I.; PEREIRA, H.B.; LUNA, H.S.; GRINBERG, P.; De CAMPOS, R.C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Quim. Nova**, 25, 1132-1134, 2002.
- TARLEY, C.R.T.; ARRUDA, M.A.Z.; Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório, **Revista Analytica**, 4, 26-31, 2003.
- TEÓFILO, R.F., FERREIRA, M.M.C.; Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, 29, 338-350, 2006.
- TOWNES, N.; Efeito da poluição por mercúrio no Rio Madeira: bebês nascem sem cérebro em Porto Velho, **Notícia RO**, 2008. Disponível em: <[http://www.noticiaro.com/mostrar.asp?id\\_conteudo=652](http://www.noticiaro.com/mostrar.asp?id_conteudo=652)>. Acessada em 15 de dezembro de 2011.
- TRAKARNPRUK, W.; CHIRANDORN, N.; Treated clay for adsorption of mercury(II) ions, **J. Sci. Res. Chulalongkorn University**, 30, 137-151, 2005.
- TÜZEN, M.; SARI, A.; Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Cladophora hutchinsiae*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, **Chem. Engineer. J.**, 158, 200–206, 2010.
- UNDABEYTIA, T.; NIR, S.; RYTWO, G.; SERBAN, C.; MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite, **Environ. Sci. Technol.**, 36, 2677-2683, 2002.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **National Primary Drinking Water Regulations**, Maio de 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>>. Acessada em 22 de março de 2010.

- YANG, L.; ZHANG, D.; ZHOU, Q.; Determination of mercury in biological tissues by graphite-furnace atomic absorption spectrometry with an *in-situ* concentration technique, **Anal. Sci.**, 18, 811-814, 2002.
- WASSERMAN, J.C.; HACON, S.S.; WASSERMAN, M.A.; Ciclo do mercúrio no ambiente amazônico, **Mundo & Vida**, 2, 46-53, 2001.
- WELZ, B.; SCHLEMMER G.; MUDAKAV, J. R.; Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 3. determination of mercury in environmental standard reference materials, **J. Anal. At., Spectrom.**, 7, 499-503, 1992.
- WUILLOUD, J.C.A.; WUILLOUD, R.G.; SALONIA, R.A.; OLSINA R.A.; MARTINES, L.D.; Modified gas-liquid separator for the determination of mercury with cold vapor flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **J. Anal. Chem.**, 57, 799-801, 2002.
- WUILLOUD, J.C.A.; WUILLOUD, R.G.; SILVA, M.F.; OLSINA R.A.; MARTINES, L.D.; Sensitive determination of Mercury in tap water by cloud point extraction preconcentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B** 57, 365-374, 2002.
- WYPYCH, F. **Clay surfaces – Fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier/Academic Press, 2004.
- ZOU, W.; Han, R.; Chen, Z.; Shi, J.; Hongmin, L.; Characterization and properties of Manganese oxide coated zeolite as adsorbent for removal of Copper(II) and Lead(II) ions from solution, **J. Chem. Engineer. Data**, 51, 534-541, 2006.