

## BIBLIOGRAFIA

1. DETAN, C. M.; YOUNG, R.H.; BACON, F.C. Selection of fine particle technology for kaolin and other closely related industrial minerals. *In: Proceedings of Industrial Minerals Symposium*; 1981, p. 144-157.
2. MURRAY, H.H. Clays. *In: Uhlmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*. Weinhein, VHL Verlagsgesellschaft, 1986, v. A7, p. 109-135.
3. MURRAY, H.H. World kaolins - diverse quality needs permit different resource types. *In: Industrial Minerals International Congress*; Boston, 1988, v. 8, p. 127-130.
4. STOCH, L. et al. Physico-chemical methods of purification of kaolins and their mineral composition and origin. *In: XIII International Mineral Processing Congress. Beneficiation of Clay Raw Material, Round Table Seminar*; Warszawa: Polish Scientific Publishers, 1979, p. 215-237.
5. PRASAD, M.S.; REID, K.J.; MURRAY, H.H. Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 1991, v. 6, p. 87-119.
6. HOSKING, J.A. The Australian China clays wet processing plant at Tallawang. *In: Journal of the Australian Ceramic Society*; New South Wales, 1986, v.22, n. 2, p. 71-76.
7. SOBRINHO, J.F.G.; OLIVEIRA, R.N.; FILHO, L.S. Purificação de caulim de Registro (SP) por separação magnética. *Mineração e Metalurgia*. 1987, n. 485, p. 13-17.
8. LUZ, A.B. da. Beneficiamento dos Caulins do Rio Capim e do Jari. Escola Politécnica/USP, S.P. 1995, p. 140-141.

# PAINEL 4

## *Estudo do Efeito do Ácido Húmico na Solubilidade e Complexação do Mercúrio*

**Flávia Elias Trigueiro**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

**Ricardo Melamed**

Orientador, Químico de Solos, Ph.D

## DESTAQUE

### 1. INTRODUÇÃO

A atividade garimpeira, através do uso extensivo de mercúrio metálico ( $Hg^0$ ) no processo de extração de ouro, tem contribuído de forma significativa para a dispersão de Hg nos ambientes atmosférico, aquático e terrestre.

Nos garimpos de ouro aluvionar, o  $Hg^0$  é introduzido nas calhas de amalgamação, montadas nas balsas de dragagem ou nas margens dos rios. O destino do  $Hg^0$  é o sedimento de fundo dos rios. Uma vez inserido no ambiente aquático, o  $Hg^0$  apresenta baixa mobilidade. A solubilidade do  $Hg^0$  em água também é baixa (1), porém a presença de ácidos orgânicos dissolvidos nas águas dos rios tropicais pode alterar a solubilidade do  $Hg^0$  causando a formação de complexos estáveis, que possuem uma interação relativamente mais baixa com a superfície mineral (2).

Na etapa final do processo de recuperação do ouro, a queima do amálgama Au-Hg em circuito aberto, sem a utilização de

retortas, propicia a emissão do vapor de  $\text{Hg}^0$  para a atmosfera. Na atmosfera, o vapor de mercúrio  $\text{Hg}^0$  é oxidado a  $\text{Hg(II)}$ , por reações mediadas pelo ozônio ( $\text{O}_3$ ), energia solar e vapor d'água (3, 4). Durante o período chuvoso, o Hg retorna ao meio hídrico e aos solos por deposição. A forma iônica  $\text{Hg(II)}$ , por sua vez, é passível de sofrer metilação, formando a espécie  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (metilmercúrio). Este é a forma mais tóxica do Hg, estável em pH ácido, altamente solúvel em gorduras, podendo ser facilmente incorporado pela biota aquática, e conseqüentemente acumular-se na cadeia alimentar. Em organismos de nível trófico elevado, estima-se que 90 a 95% do mercúrio incorporado encontra-se na forma metilada (5).

As características das rotas de dissipação do Hg descritas acima acarretam a presença de ambas as formas de Hg, dito  $\text{Hg(II)}$  e  $\text{Hg}^0$ , nos rios da Amazônia, que contêm teores relativamente altos de ácidos orgânicos dissolvidos (6).

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar os mecanismos de complexação do Hg pelo ácido húmico. Sendo assim, foram estudadas as interações físico-químicas do Hg em suspensões de ácido húmico (AH). Além disso, avaliou-se a cinética de solubilização do  $\text{Hg}^0$  e a influência do pH nos mecanismos de solubilização-complexação.

## 3. METODOLOGIA

### Estudos de Cinética

Estudos de cinética de solubilização do  $\text{Hg}^0$  pelo ácido húmico da Aldrich foram conduzidos em tubos de ensaio contendo 0,2 g de mercúrio metálico em suspensões de ácido húmico, numa concentração de 1,25 g/L de KCl a 0,01M. Os tubos foram agitados várias vezes ao dia durante um período total de 30 dias. As unidades experimentais foram filtradas a vácuo em membranas de celulose porosa, com 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A solução filtrada foi analisada quanto às espécies de Hg.

### Solubilidade do $\text{Hg}^0$ em Ácido Húmico

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

### Complexação do $\text{Hg(II)}$ em Ácido Húmico

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

### Análise Química

O mercúrio foi determinado por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, com pré-concentração em rede de ouro.

A seguinte nomenclatura foi utilizada para as espécies de Hg em solução (7, 8):

$\text{Hg}^T$  - o mercúrio total, determinado após oxidação do Hg em solução com cloreto de bromo ( $\text{BrCl}$ ) e redução com cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>);

$\text{Hg}^A$  - as espécies de mercúrio, incluindo  $\text{Hg}^0$  e complexos inorgânicos, determinados após a reação do sobrenadante com cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>);

$\text{Hg}^X$  - o mercúrio na forma de complexo orgânico solúvel, obtido pela diferença entre  $\text{Hg}^T$  e  $\text{Hg}^A$

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### Cinética de Solubilização do $Hg^0$

A cinética das interações de solubilização-complexação do  $Hg^0$  em AH é mostrada na Figura 1. A solubilidade do  $Hg^0$  na presença de AH aumenta consideravelmente no decorrer do tempo. A concentração de  $Hg^T$  dissolvido, após trinta dias, é de aproximadamente seis vezes a concentração de  $Hg^T$  no tempo de reação inicial de trinta minutos, o que comprova a alta capacidade do AH em solubilizar o  $Hg^0$ .

Observa-se que a proporção de  $Hg^X$  aumenta ao longo do tempo, até atingir um valor máximo e constante após 24 h de reação.

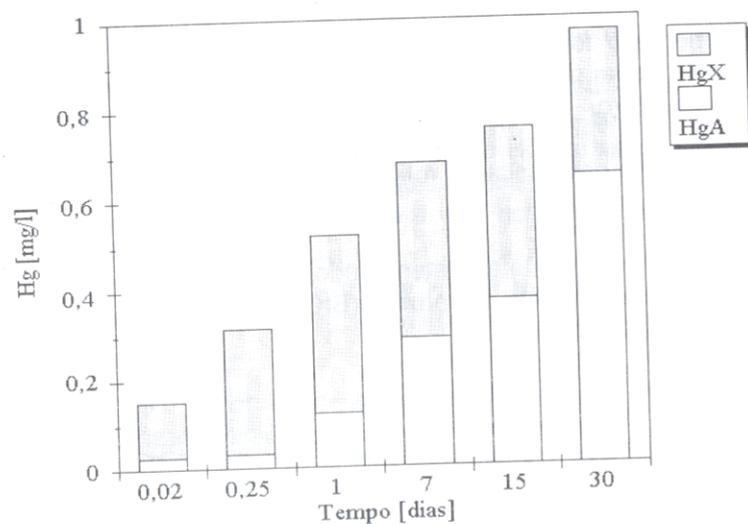


Figura 1 - Cinética de solubilização-complexação do  $Hg^0$  em ácido húmico

##### Efeito do Ácido Húmico na Solubilidade do $Hg^0$

A Figura 2 mostra (série "b" de barras) que à medida que o nível de AH aumenta, a solubilidade do  $Hg^0$  cresce. A concentração de AH também afeta a complexação. Quanto maior a concentração de AH, maior a concentração de  $Hg^X$ .

Observa-se que a adição do AH da Aldrich (sal de sódio) tende a aumentar o pH do sistema.

O efeito do ajuste do pH na faixa de 2,5 a 2,8 por adição de HCl ao sistema é mostrado na série "a" de barras da Figura 2. Na ausência de AH, a concentração de  $Hg^0$  dissolvido no sistema de pH 2,5 é, aproximadamente, seis vezes maior do que em pH 4,5.

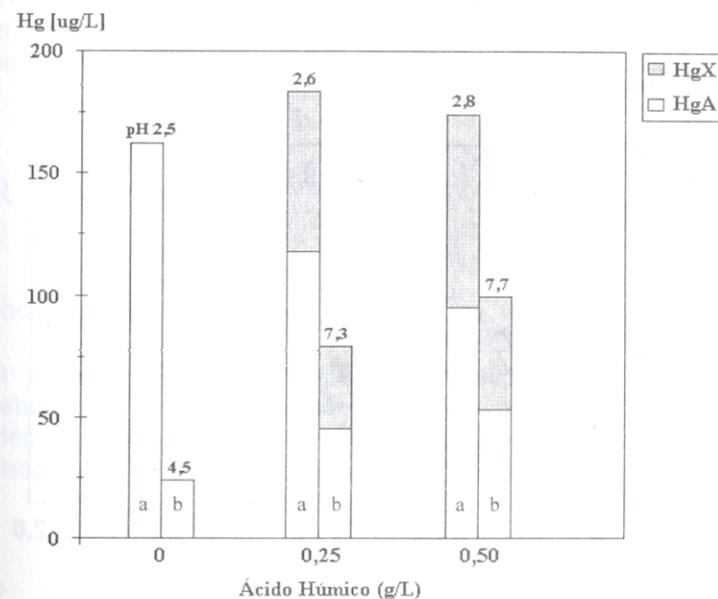


Figura 2 - Efeito do ácido húmico na solubilidade do Hg em diferentes valores de pH

O pH também afeta a solubilização-complexação de  $Hg^0$  em AH. Com a diminuição do pH, uma maior quantidade de metal é dissolvida, semelhante ao observado no sistema sem AH. No sistema onde 0,25 g/L de AH foram adicionados, verifica-se que, a um valor de pH 2,6, aproximadamente duas vezes mais  $Hg^0$  foi solubilizado do que em pH 7,3.

Parte do Hg dissolvido interage com AH para formar complexos de alta estabilidade. A complexação é proporcionalmente maior em níveis de pH mais altos.

#### Interação entre Hg(II) e Ácido Húmico

A Figura 3 mostra a interação do AH com o Hg(II), a vários níveis de pH.

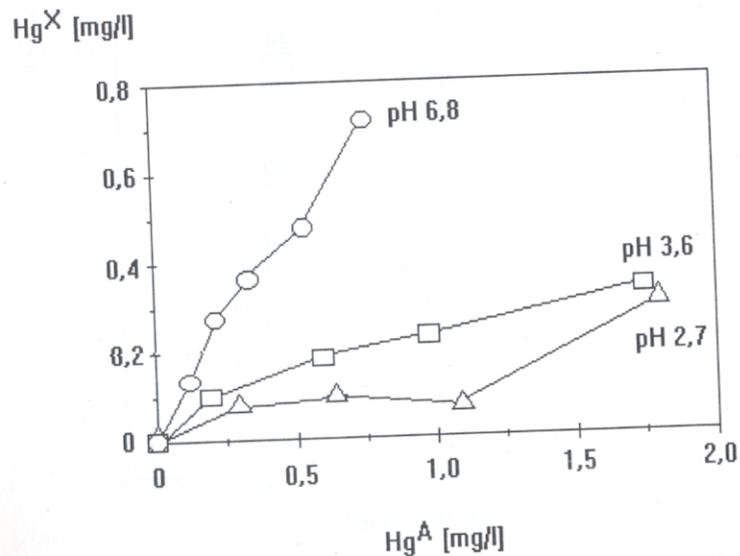
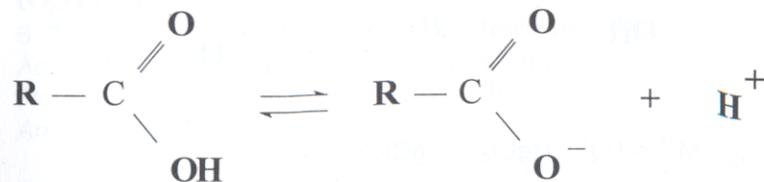


Figura 3 - Complexação do Hg(II) em ácido Húmico a diferentes valores de pH

Uma característica das substâncias húmicas em geral é a capacidade de interagir com íons metálicos, formando complexos estáveis. Essa habilidade é devida ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (9,10).

Observa-se pela Figura 3 que a interação Hg-AH é influenciada pelo pH do sistema. A complexação é maior à medida que o pH aumenta. Em meio ácido, o excesso de íons  $H^+$  competem com o Hg(II) por sítios ativos do ácido húmico. Com o aumento do pH, e diminuição na concentração de prótons, essa competição diminui e a complexação de Hg(II) por ácido húmico aumenta. Outro fator que pode contribuir para a diminuição da complexação Hg-AH é a precipitação do AH em meio ácido (9, 10).

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



onde R representa a cadeia orgânica.

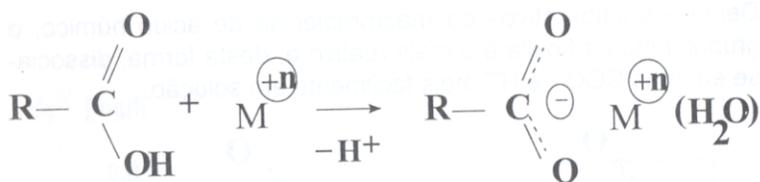
O íon carboxilato, resultante da ionização da carboxila, é estabilizado por duas formas de ressonância idênticas e de mesma energia, deslocando o equilíbrio no sentido de dissociação do ácido:



A alta capacidade de dissociação do grupo COOH aumenta as chances de ocorrer a complexação do Hg(II) por esse sítio, devido à maior quantidade de íons COO<sup>-</sup> disponíveis em relação aos outros sítios ácidos da molécula de AH.

Estudos de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (9) mostram que a presença de cátions metálicos intensifica as bandas atribuídas aos íons carboxilato com relação às bandas da carboxila no espectro do AH puro, o que indica uma maior ionização da carboxila. Além disso, as bandas do grupamento COO<sup>-</sup> são ligeiramente deslocadas na formação do complexo AH-metal.

O mecanismo de complexação do Hg(II) com AH pelo grupo carboxilato é ilustrado a seguir (9):



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

## 5. CONCLUSÃO

A presença de ácidos orgânicos dissolvidos nos solos e sedimentos dos rios aumenta a solubilidade do Hg<sup>0</sup> por mecanismos de solubilização-complexação.

A complexação do Hg por ácido húmico pode ser atribuída à presença de sítios ácidos na macromolécula do ácido, principalmente ao grupamento carboxila, devido à alta reatividade do íon carboxilato frente à complexação de metais.

A solubilização do Hg<sup>0</sup> é maior em meios ácidos com ou sem a presença de AH.

## BIBLIOGRAFIA

1. Hem, J. D. *U. S. Geological Survey*, Professional Paper, n. 713, Washington D. C., 1970
2. Melamed, R.; Villas Bôas, R. C.; Gonçalves, G. O.; Paiva, E. C. Mechanisms of Physico-Chemical Interaction of Mercury with River Sediments from a Gold Region in Brazil. In: *International Conference: Heavy Metals in the Environment*, Hamburg, v. 1, p. 426 - 429, September, 1995.
3. Iverfeldt, A. e Lindqvist, O. In: *Atm. Environ.*, v. 20, n.8, p. 1567, 1986
4. Munthe, J. e Mcelroy, W. J. v. 26A, n.4, p.553, 1992
5. Lacerda, L. D.; Salomons, W. Mercúrio na Amazônia: Uma Bomba Relógio Química? In: *Série Tecnologia Ambiental*, CETEM, v. 3, 78 p., 1992.
6. Farid, L. H. et al. Diagnóstico Preliminar dos Impactos Ambientais Gerados por Garimpos de Ouro em Alta Floresta/MT: Estudo de Caso. In: *Série Tecnologia Ambiental/CETEM*, v. 2, 1992
7. Robertson, D. E. et al., *Project 2020-3*, Final Report, Batelle Pacific North West Laboratories, 1987
8. Wilken, R. D. e Hintelmann, H. Metal Specification in the Environment, *NATO ASI Series*, v. G23, p. 339, 1990.
9. Barros, M. C. P.; Paula, J. R.; Rezende, M. O. de O. Caracterização Físico-Química do Ácido Húmico de Solo da Ilha de Cananéia e de sua Interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II). In: *Química Nova*, vol. 17, n. 5, p. 376 - 380, 1994.
10. Jordão, C. P.; Costa, E. D.; Brune, W.; Goulart, A. T. Adsorção de Cátions Metálicos em Ácidos Húmicos de Latossolo. In: *Química Nova*, v. 16, n. 6, p. 517 - 520, 1993.