

**MERCÚRIO EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS:
INVESTIGAÇÃO DA REATIVIDADE ATRAVÉS DE RESINA
TROCADORA IÔNICA SELETIVA PARA Hg(II). I. ESTUDOS
PRÉVIOS COM PROCEDIMENTO EM FLUXO**

Julio Cesar ROCHA*
Peter BURBA**
Dieter KLOCKOW**

- RESUMO: Um sistema analítico em fluxo e coluna de resina trocadora iônica contendo tiofenol (Chelite S) foi desenvolvido para estudar a reatividade de Hg(II) em substâncias húmicas aquáticas (SH). Devido ao alto coeficiente de distribuição $K_d (> 10^3)$ e uma rápida cinética de separação, Chelite S pode ser utilizada para caracterizar a reatividade de Hg(II) em diferentes amostras de SH. Após eluição (HCl 10 mol.L⁻¹), a fração reativa de mercúrio foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio. Estudos preliminares revelaram acentuada diminuição da reatividade de mercúrio com a Chelite S na presença de SH.
- UNITERMOS: Reatividade de Hg(II); substâncias húmicas; procedimento em fluxo; troca iônica.

Introdução

O aumento da contaminação de sistemas aquáticos por metais pesados, especialmente mercúrio, tem sido amplamente relatado nas últimas décadas¹⁷. São conhecidos exemplos de contaminações antropogênicas de mercúrio, como ocorrido na baía de Mimata no Japão⁸, praias e solos florestais da Suécia⁷ e algumas regiões do Brasil. Neste caso, a responsabilidade pelo despejo da maior carga de mercúrio em efluentes brasileiros é atribuída a garimpos que utilizam o metal para extração de ouro amalgamado¹².

* Instituto de Química de Araraquara - UNESP - Departamento de Química Analítica - 14800-900 - Araraquara - SP.

** Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS), Bunsen-Kirchhoff-Strasse 11 - Postfach 10 13 52 4600 - Dortmund 1 - Germany.

Em países europeus, por exemplo Alemanha, traços da ordem de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg é o limite máximo para os padrões de potabilidade de águas¹¹. A extensão da toxicidade de metais depende muito da maneira como se apresentam no ambiente, ou seja, da forma como estão ligados¹⁰. Trabalhos na área de ciências biológicas classificam compostos organo-mercúricos e Hg(II) dissolvido como especialmente tóxicos¹⁶. A ação do mercúrio em ecossistemas aquáticos não depende somente da concentração total, mas, sim, das espécies-Hg. A compreensão destas exige o emprego de técnicas analíticas aplicáveis a concentrações extremamente baixas, em matrizes complexas, onde coexistem grande número de interferentes².

Em águas contendo altos teores de matéria orgânica, o mercúrio pode encontrar-se como Hg(II) dissolvido ou formando vários complexos estáveis, especialmente com materiais húmicos⁸. Poucas são as informações disponíveis sobre a formação das espécies Hg-substâncias húmicas. Substâncias húmicas, (SH), podem agir como tampões e/ou armazenadores de Hg (ou outros metais pesados), quando forem altas as constantes de estabilidade dos complexos Hg-SH.

O mercúrio dissolvido em sistemas aquáticos pode ser determinado através de reações seletivas, por exemplo, utilizando ditizona¹³ ou o método de geração de vapor frio/absorção atômica¹⁵. Neste trabalho utilizou-se resina de troca iônica Chelite S (tiofenol imobilizado em poliestirol) como coletor de Hg(II). Resinas já têm sido aplicadas para recuperação de Hg inorgânico em soluções⁶. Entretanto, até o momento, não são conhecidas indicações precisas sobre as propriedades de troca da Chelite S, especialmente com respeito à cinética e seletividade para traços de mercúrio e outros metais pesados.

O conhecimento destes dados é pré-requisito para utilização desta resina na coleta de Hg(II) solúvel, em um rápido sistema de fluxo. Nesta primeira parte do projeto, estamos otimizando parâmetros para desenvolver um rápido procedimento em fluxo que possibilite caracterizar a reatividade de mercúrio, especialmente quando ligado a substâncias húmicas aquáticas.

Parte experimental

Soluções

Todas preparadas com reagentes P. A., utilizando-se água purificada em sistema Millipore Milli-Q. Fizeram-se as eluições com HCl concentrado (ultrapuro - Merck AG) e os ajustes de pH com NaOH ou HCl, ambos $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A vidraria foi limpa com vapor de HNO_3 concentrado, segundo Tschöpel et al¹⁴. Solução - padrão multielementar (15 elementos, $100 \mu\text{g mL}^{-1}$, cada) foi preparada diluindo-se Tritisol (Merck AG) e Fixanal (Riedel-de Haen AG) com HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Solução - tampão pH 5,0 diluindo-se Tritisol (Merck AG), segundo instruções do fabricante.

Resina trocadora iônica (RTI)

Chelite S-SERVA (Serva Feinbioquímica GmbH & Co.)

Ultrafiltração/Amostra

Coletou-se água em lago pertencente à reserva ambiental, localizada no município de Münster - Alemanha. Após filtração em papel de filtro $0,45 \mu\text{m}$, 50 L de amostra foram concentrados a $0,5 \text{ L}$ (mantendo-se o pH original) através de ultrafiltração³. Utilizou-se sistema Millipore Pellicon de fluxo tangencial com área filtrante de $0,42 \text{ m}^2$ e velocidade de fluxo de entrada 50 mL min^{-1} . O filtrado apresentou massa molecular $M \geq 1000$ e 2 mg L^{-1} em substâncias húmicas aquáticas (SH).

Espectrofotometria de absorção atômica - EAA

Após eluição com HCl concentrado, os metais pré-concentrados na RTI Chelite S foram determinados (com espectrofotômetro Pye Unicam SP 9), injetando-se $75 \mu\text{L}$ de amostra¹. O mercúrio foi determinado em um equipamento Philips PE 430, com adaptação para determinação de traços através da técnica de Geração de Vapor Frio¹⁵, com limite de detecção 3 ng e reprodutibilidade Sr $3,5 \%$ com 50 ng Hg e $n = 8$.

Padronização da SH

Adicionou-se $1,0 \text{ g}$ (peso seco) de RTI celulose Hyphan⁵ (Riedel-de Haen AG, FRG) a 50 mL de SH, e deixou-se sob agitação magnética por 72 horas, mantendo-se o pH em $8,0$. Filtrou-se e, após constatar níveis de metais não detectáveis por EAA, denominou-se o filtrado de "SH padrão".

1. Procedimento em batelada

O procedimento em batelada, Figura 1, foi aplicado para determinação dos coeficientes de distribuição, Kd, dos metais em diferentes soluções.

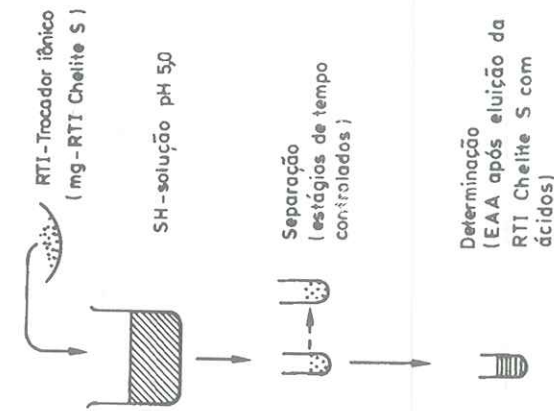
1.1 Kd em função do pH (amostras sintéticas) - dissolveram-se $0,2 \text{ g}$ de NaCl em 200 mL de água, adicionaram-se $5,0 \mu\text{g}$ de cada metal, 100 mg de RTI Chelite S e manteve-se sob agitação magnética por 1 hora em pH $5,0$. Após filtração em papel de filtro de alta pureza (purificado em HCl 2 mol L^{-1}) e secagem (60°C , 1 h), fizeram-se eluições com $5,0 \text{ mL}$ de HCl concentrado por 1 hora e determinações por EAA. Repetiu-se para outros valores de pH.

1.2. *Kd* em função da quantidade de "SH padrão" – em alíquotas de 50,0 mL de "SH padrão" com diferentes concentrações de SH, adicionaram-se 5,0 µg de cada metal, 25,0 mg de RTI Chelite S e manteve-se sob agitação magnética por 24 h em pH 5,0. Após filtração, secagem e eluição, fizeram-se as determinações por EAA.

1.3. *Separação de Hg (amostras sintéticas) em função do tempo de contato com a RTI* – em 200 mL de solução de NaCl 0,02 mol.L⁻¹, adicionaram-se 10,0 µg de Hg(II), 200 mg de RTI Chelite S e 1 mL de solução-tampão pH 5,0. Após 30 segundos sob agitação, retirou-se alíquota de 5,0 mL e filtrou-se rapidamente. Repetiu-se o procedimento em diferentes intervalos de tempo até 60 minutos e, nos filtrados, fizeram-se determinações de Hg.

1.4. *Labilidade de Hg ("SH padrão") em função do tempo de contato com a RTI* – em 100 mL de "SH padrão" adicionaram-se 10,0 µg de Hg(II) e deixou-se sob agitação magnética por 24 h em pH 5,0. Adicionaram-se 100 mg de RTI Chelite S e filtrou-se depois de 1 minuto. Após secagem/eluição ácida, determinou-se a quantidade de Hg retida na RTI. Repetiu-se o procedimento para diferentes intervalos de tempo até 96 horas.

Método em batelada



Método de coluna - Fluxo

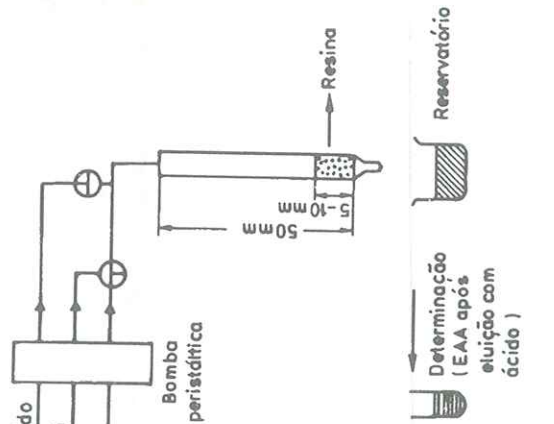


FIGURA 1 – Esquema dos métodos utilizados no estudo de mobilidade de metais em substâncias húmicas aquáticas.

2. Procedimento em fluxo⁴

Traços de metais foram separados, utilizando-se pequena coluna de polietileno (diâmetro interno: 5 mm) equipada com plaquetas de vidro sinterizado (porosidade 200 µm). Esta, com RTI Chelite S, foi acoplada em um simples sistema de fluxo ilustrado na Figura 1.

2.1. *Influência do tempo de contato da amostra sintética com a RTI* – 25,0 mL de solução aquosa de NaCl 0,02 mol.L⁻¹, contendo 5,0 µg de cada metal em pH 5,0 foram passados por coluna com 25,0 mg de RTI Chelite S, com fluxo de 1 mL.min⁻¹. Após eluição ácida, fizeram-se as determinações. Combinaram-se variadas quantidades de RTI Chelite S / velocidades de fluxo e obtiveram-se diferentes tempos de contato.

2.2. *Influência do tempo de contato da "SH padrão" com a RTI Chelite S*. – Em alíquotas de 25,0 mL de "SH padrão" adicionaram-se 5,0 µg de cada metal e deixou-se sob agitação por 24 h. A seguir, repetiu-se o procedimento anteriormente descrito.

Resultados e discussão

1. Procedimentos em batelada

Experimentos em batelada, com amostras sintéticas, mostraram que a RTI Chelite S apresentou boa seletividade para separar mercúrio, e o mesmo não ocorreu com outros metais, tais como ferro, zinco, cobalto etc. Na Figura 2 observa-se que Hg(II) separou-se independentemente do pH na faixa estudada. As melhores separações de cobre e chumbo aconteceram acima de pH 5,5, enquanto para níquel foi em pH ≥ 10 .

Após 24 horas de complexação com substâncias húmicas aquáticas (SH), cerca de 50 % de mercúrio e 30 % de cobre adicionados caracterizaram-se como frações lábeis trocáveis, independente da concentração de SH (Figura 3).

Em soluções aquosas puras, o mercúrio pode ser coletado pela RTI Chelite S, seguindo uma rápida cinética, como se observa na Figura 4a. Com cerca de 30 segundos de contato, 80 % do Hg(II) disponível foram separados pela RTI. Após 15 minutos, estabeleceu-se o equilíbrio de troca entre a Chelite S/solução, e a concentração de metal livre atingiu o limite C_L .

Na Figura 4b observa-se que, em substâncias húmicas aquáticas após 24 horas de complexação com Hg(II), a fração lábil de mercúrio é separada pela RTI Chelite S, seguindo uma cinética muito mais lenta em comparação com experimentos realizados em soluções aquosas puras. Nesse caso, Figura 4b, caracterizou-se um tempo de meia-vida da ordem de 5 horas e, só após 60 horas, o valor C_L foi atingido.

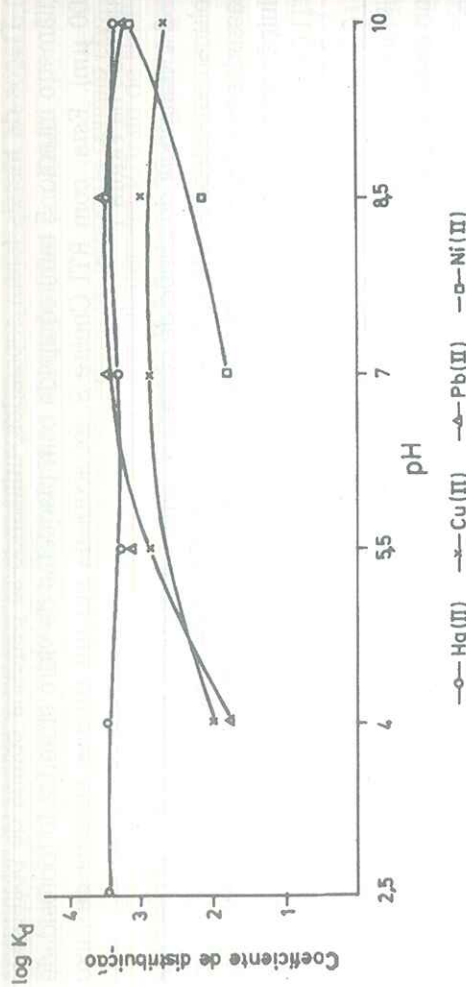


FIGURA 2 - Influência do pH na recuperação de metais em amostras sintéticas. Procedimento em batelada.

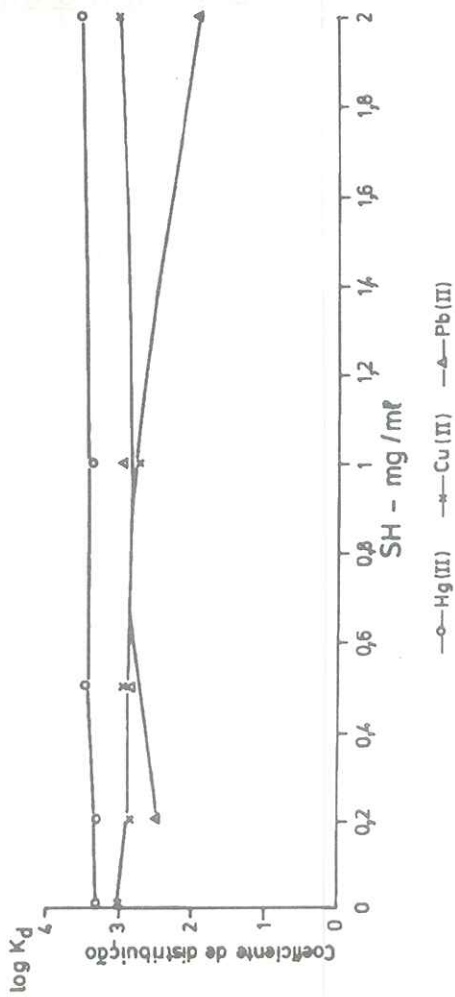


FIGURA 3 - Influência da concentração de substâncias húmicas aquáticas, "SH padrão", na labilidade de metais. Procedimento em batelada.

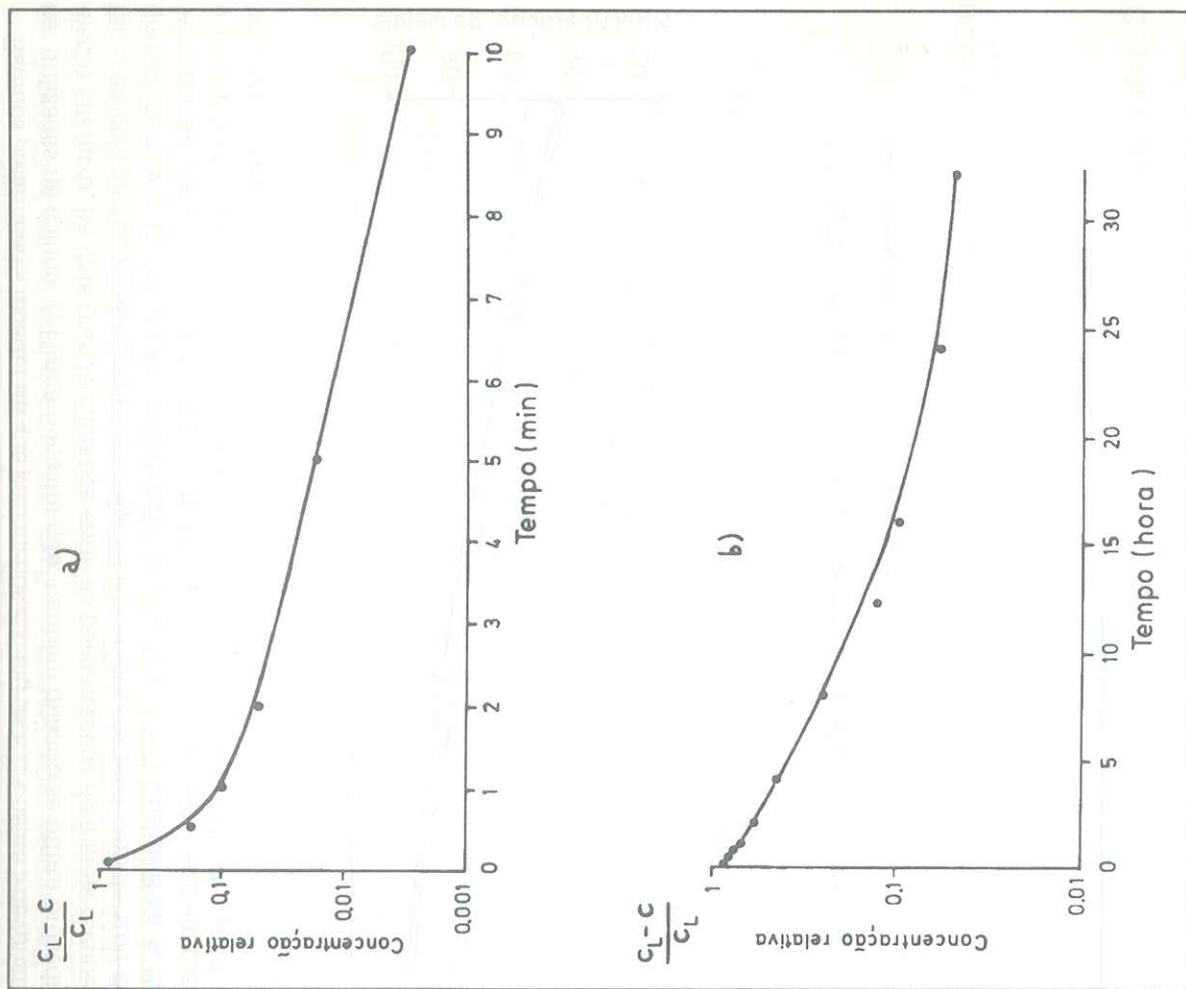


FIGURA 4 a) Separação de Hg(II) em função do tempo de contato (minuto) da amostra sintética com a RTI Chelite S. b) Labilidade de Hg(II) em função do tempo de contato (hora) da "SH padrão" com a RTI Chelite S. Ambos procedimentos em batelada.

2. Procedimentos em fluxo

Estudos preliminares mostraram que pelo menos 200 mg de RTI Chelite S deveriam ser utilizadas na coluna. A Figura 5 mostra que, também quando se utiliza procedimento em fluxo, há uma grande diferença entre as porcentagens de metais recuperadas em soluções aquosas e aquelas com Hg-SH. Em ambos os casos, caracterizou-se grande influência do tempo de contato entre a solução e a RTI Chelite S na % de recuperação. Assim como no procedimento em batelada, Figura 4a-4b, também para o procedimento em fluxo, Figura 5, a reatividade do Hg(II) com a RTI Chelite S é bastante reduzida quando o metal está na forma Hg-SH.

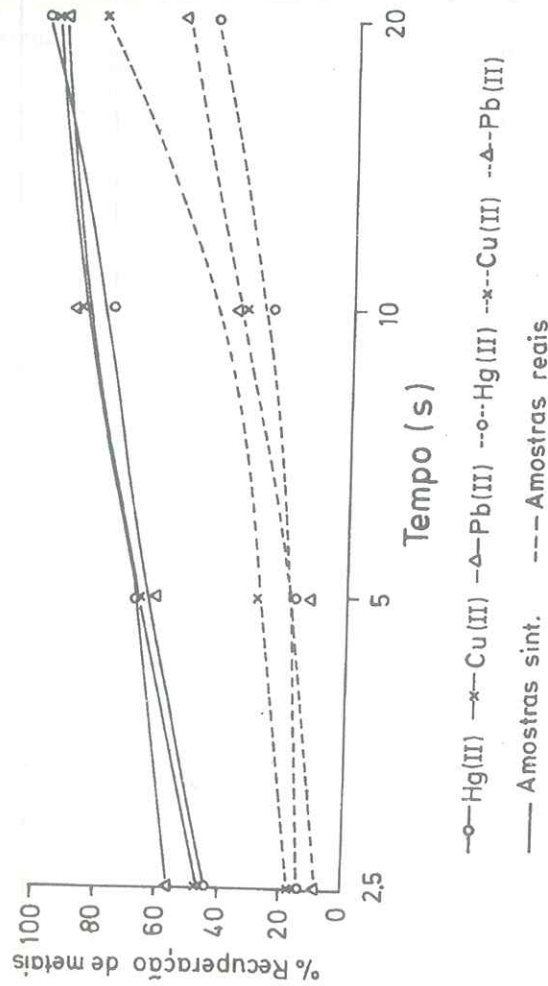


FIGURA 5 - Influência do tempo de contato de amostras sintéticas e "SH padrão" com a coluna de RTI Chelite S na separação/labilidade de metais. Procedimento em fluxo.

Conclusões

Mesmo no caso de Hg(II), para o qual a RTI Chelite S é específica, após contato do metal com SH por 24 horas, só cerca de 50 % do total disponível comportaram-se de forma lábil. Através de comparação entre as Figuras 4a e 4b observa-se que substâncias húmicas aquáticas podem diminuir a concentração de mercúrio livre no ambiente pois, uma vez complexado, a cinética de separação diminui significativamente.

Os experimentos mostram que Chelite S age como coletor seletivo para Hg(II) em sistemas aquáticos. A capacidade de separação pode ser caracterizada através dos altos valores do coeficiente de distribuição, K_d , para o metal em questão.

Um simples procedimento de fluxo com uma coluna contendo Chelite S em combinação com a técnica de geração de vapor frio¹⁵ possibilita o estudo da reatividade de Hg(II) em matrizes aquáticas ambientais. As investigações estão em continuidade e os autores creem que futuramente terão informações mais detalhadas.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela Bolsa de Pós-Doutorado na Alemanha a J. C. Rocha. Ao Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie - ISAS (Alemanha), pelas condições de trabalho oferecidas.

ROCHA, J. C., BURBA, P., KLOCKOW, D. Mercury in humic substance-rich aquatic environments: some investigations on its reactivity by means of a Hg(II)-selective ion exchanger. I. Development of an analytical flow procedure for reactive Hg(II). *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 18, p. 83-92, 1993.

■ **ABSTRACT:** An analytical flow procedure based on a thiophenole containing ion exchanger (Chelite S) has been developed for Hg(II), being reactive in humic substance-rich aquatic environments. Owing to high Hg(II)-distribution coefficients $K_d (>10^4)$ and fast separation kinetics Chelite S can be used as efficient collector for reactive mercury applying a small flow system. Both the degree and the kinetics of separation serve for the operational characterization of Hg(II) reactivity in different aquatic samples. After elution ($HCl 10 mol.L^{-1}$), the reactive mercury fraction is determined by cold-vapor AAS. Preliminary results reveal a remarkable decrease of the mercury reactivity in the presence of aquatic humic substances (HS).

■ **KEYWORDS:** Reactivity of Hg(II); humic substance; flow procedure; ion exchanger.

Referências bibliográficas

1. BERNDT, H., JACKWERTH, H. *At. Absorpt. Newsl.*, v. 15, p. 109, 1976.
2. BERNHARD, M. et al. (eds.), *The importance of chemical "speciation" in environmental process.* Berlin: Springer-Verlage, 1986.
3. BURBA, P. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 341, p. 709, 1991.
4. BURBA, P., ROCHA, J. C., SCHULTE, A. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 346, p. 414, 1993.
5. BURBA, P., WILLMER, P. G. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 342, p. 167, 1992.

6. De JONG, G. J., REKERS, C. J. N. *J. Chromatogr.*, v. 102, p. 443, 1974.
7. FÖRSTNER, U., WITTMANN, G. T. W. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2. ed., Berlin: Springer-Verlage, 1981, p. 152.
8. FUJIKI, M. In: INTERNATIONAL CONFERENCE WATER POLLUTION RESEARCH, 6, 1972. (Paper 12)
9. I-CHING, L., HONGXIAO, T. In: IRGOLIC, J., MARTEL, E. A. (eds.), *Environmental inorganic chemistry*, Florida: VCH Publishers, 1985. p. 359.
10. JARDIM, W. F., KONIG, A., PEARSON, H. W. *Quím. Nova*, p. 138, 1984.
11. KNOCH, W. *Wasserversorgung, abwasserreinigung und abfallentsorgung*. Weinheim, RFG, VCV Verlagsgesellschaft, 1991. p. 336.
12. MALM, O., PFEIFFER, W. C., SOUZA, C. M. M., REUTHER, R. *Ambio*, v. 19, p. 11, 1990.
13. TATTON, J'OG., WAGSTAFFE, P. J. *J. Chromatogr.*, v. 44, p. 284, 1969.
14. TSCHÖPEL, P., KOTZ, L., SCHULZ, W., WEBER, M., TÖLG, G. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, v. 302, p. 1, 1980.
15. WELZ, B. *Atomic absorption spectrometry*. 2. ed., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, RFG, 1985. p. 343.
16. WESTOO, G. *Acta Chem. Scand.*, v. 22, p. 2 277, 1968.
17. WILKEN, D., HINTELMANN, H. In: BROECAERT, J.A.C., GÜCKER, S., ADMS, F. (ed.), *Metal speciation in the environment*. Berlin: Springer-Verlag, 1990, v. 23, p. 339, NATO ASI séries.

Recebido em 3.11.1992.
Aceito em 15.1.1993.

Ir

ze
de
re
de
a

fe
pc
di
ot
É
ac
re
ce

—
*
**