

III-055 – ANÁLISE FATORIAL DA SOLUBILIDADE DE COMPOSTOS DE MERCÚRIO EM MEIO AQUOSO NO PROCESSO SOLAR**Raquel Dalla Costa⁽¹⁾**

Engenheiro Químico pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutoranda em Engenharia Química na UEM.

Célia Regina Granhen Tavares

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP). Doutora em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Pós-doutora pela Université de Montpellier II (Scien. et Tech Du Languedoc), U.M. II – França.

Eneida Sala Cossich

Engenheiro Químico pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre em Ciência de Alimentos pela Universidade Estadual de Londrina (UEL). Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Endereço⁽¹⁾: Av. Colombo, 5790 – Zona 07 - Maringá - PR - CEP: 87020-900 - Brasil - Tel: +55 (44) 3261-4745 - e-mail: raqueldc_eng@yahoo.com.br

RESUMO

O mercúrio é um elemento químico que ocorre na natureza e pode ser encontrado em baixas concentrações no ar, na água e no solo. Entretanto, quando as concentrações são elevadas, surge o risco de contaminação do ambiente e dos seres vivos, inclusive o homem. A atividade odontológica tem contribuído para a dispersão de mercúrio nos ambientes, mesmo em pequenas quantidades. Uma vez inserido no ecossistema, o mercúrio pode sofrer uma série de transformações a metilmercúrio, que é altamente solúvel em gorduras, podendo ser incorporado pela biota aquática e acumular-se na cadeia alimentar. O objetivo deste trabalho foi analisar por meio de um planejamento experimental fatorial os efeitos das variáveis operacionais, as quais afetam a solubilidade dos compostos de mercúrio proveniente do resíduo de amálgama odontológico em um processo solar em meio aquoso sintético. Os resultados demonstraram que as concentrações de mercúrio inorgânico e orgânico em um sistema solar e em meio aquoso sintético aumentam quando acresce a concentração de ácido húmico e diminui o pH no sistema. Isso indica que os resíduos de amálgama lançado através das clínicas e consultório odontológicos podem ser bons substratos para a produção de metilmercúrio.

PALAVRAS-CHAVE: Análise fatorial, resíduo, amálgama odontológico, mercúrio, processo solar.

INTRODUÇÃO

Os resíduos de amálgama odontológico contêm metais pesados, e os mesmos são motivos de preocupação dos órgãos de vigilância sanitária. Estes resíduos não têm destino adequado, sendo elementos de contaminação do ambiente (Lima *et al.*, 1999). Um dos componentes do amálgama odontológico é o mercúrio, cujo uso tem sofrido algumas restrições em diferentes períodos, apesar das restaurações por amálgamas terem prestado excelentes serviços por mais de 150 anos (Mutter *et al.*, 2004; Hylander *et al.*, 2006).

A compreensão do movimento do Hg no ambiente é motivo de preocupação para pesquisadores que se dedicam ao estudo do composto e sua dispersão.

O mercúrio resiste à processos naturais de degradação, podendo permanecer por muitos anos sem perder sua toxicidade. Ao atingir os ambientes aquáticos, as espécies inorgânicas do mercúrio podem sofrer reações mediadas principalmente por microrganismos, que alteram seu estado inicial, resultando em compostos organomercuriais (Câmara *et al.*, 1998). Segundo Dabrowsky *et al.* (2004) o mercúrio é um dos contaminantes mais perigosos no ambiente natural, pois atinge facilmente grandes extensões e pode se acumular em organismos vivos.

Uma vez inserido no ecossistema, o mercúrio elementar pode sofrer uma série de transformações a metilmercúrio ($HgCH_3$), a forma mais tóxica do metal, que é altamente solúvel em gorduras, podendo ser

incorporado pela biota aquática e acumular-se na cadeia alimentar, causando danos irreversíveis ao sistema nervoso central do homem (Sunderland *et al.*, 2006; Augelli *et al.*, 2007; Havarinasab *et al.*, 2007). Dessa forma a presença de ácidos orgânicos dissolvidos nos solos e águas dos rios pode oxidar o Hg^0 , aumentando a sua solubilidade, o que pode ser visto nas “águas escuras” da Amazônia (Melamed & Villas Bôas, 2002).

Os efeitos biológicos deste metal e seus derivados são extremamente variados, abrangendo desde efeitos citológicos e reprodutivos (principalmente teratogênicos) até neurológicos, sendo estes já bem estabelecidos (Cardoso, 1999; Pinheiro *et al.*, 2006).

O presente trabalho contém análise por meio de um planejamento experimental fatorial, dos efeitos das variáveis operacionais, as quais afetam a solubilidade dos compostos de mercúrio proveniente do resíduo de amálgama odontológico em um processo solar em meio aquoso sintético.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 mostra os fatores independentes – x_i , (X_1 , X_2 , X_3) os níveis (-1 e +1) e o planejamento experimental em termos das variáveis codificadas e não codificadas para o processo líquido-solar.

Tabela 1: Planejamento Experimental para as Variáveis Respostas no Processo Líquido-Solar

Expt nº.	Variáveis Naturais			Variáveis Codificadas		
	AH	pH	TC	X_2	X_3	X_4
1	0,1	4,0	5	-1	-1	-1
2	0,1	4,0	10	-1	-1	+1
3	0,1	10,0	5	-1	+1	-1
4	0,1	10,0	10	-1	+1	+1
5	1,0	4,0	5	+1	-1	-1
6	1,0	4,0	10	+1	-1	+1
7	1,0	10,0	5	+1	+1	-1
8	1,0	10,0	10	+1	+1	+1

Para o processo líquido solar, um planejamento fatorial 2^3 foi empregado, requerendo assim, 8 testes, realizados em duplicata.

As variáveis e seus níveis selecionados para este estudo da solubilidade do mercúrio são: concentração de ácido húmico [AH] (0,1-1,0 g/L); pH (4,0-10,0); e tempo de contato [TC] (5-10 dias). Uma vez que a temperatura varia conforme a exposição solar.

Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 250 mL com um volume de 50g de sedimento 1g de resíduo de amálgama odontológico. O pH foi ajustado nos valores desejados (4,0 e 10,0) utilizando ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

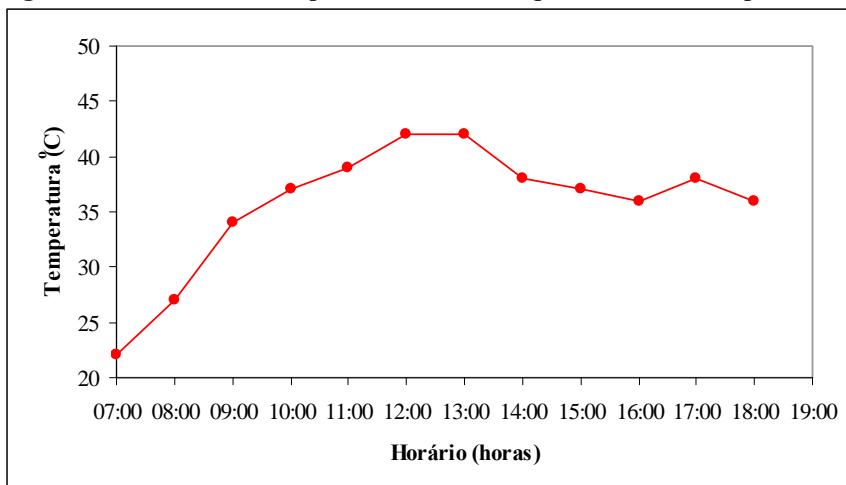
Os erlenmeyers foram expostos à luz solar durante 8 horas/dia. E a temperatura medida em intervalos de 1 hora. As amostras eram removidas nos intervalos pré-determinados (5 e 10 dias) pelo planejamento experimental.

A determinação do mercúrio inorgânico é por meio da adição de cloreto estanhoso 10% e do mercúrio total é realizada por meio da adição de solução de cloreto de bromo. Após a digestão da amostra, a concentração de mercúrio inorgânico e total em solução é estimada por geração de vapor frio acoplada ao espectrômetro de absorção atômica. O mercúrio na forma de complexo orgânico solúvel, foi calculado da diferença entre o mercúrio total e o inorgânico.

RESULTADOS

A média da variação da temperatura no meio aquoso sintético analisado no processo solar apresenta-se na Figura 1. A temperatura no sistema variou na faixa de 22 a 42°C durante o dia, sendo os pontos mais quentes no horário das 12 e 13 horas do dia.

Figura 1: Variações da temperatura no meio aquoso sintético em processo solar.



A Tabela 2 mostra a média dos resultados do processo solar em meio aquoso sintético para as variáveis respostas concentração de mercúrio inorgânico e orgânico e total.

Tabela 2: Concentração de compostos de mercúrio no processo solar

Expt nº.	AH (g/L)	pH	TC (dia)	HgI ($\mu\text{g/L}$)	HgO ($\mu\text{g/L}$)
1	0,1	4,0	5	58,00	22,00
2	0,1	4,0	10	64,00	27,67
3	0,1	10,0	5	62,00	24,00
4	0,1	10,0	10	57,67	20,67
5	1,0	4,0	5	95,00	58,00
6	1,0	4,0	10	98,33	63,00
7	1,0	10,0	5	86,33	47,33
8	1,0	10,0	10	84,33	49,67

Observa-se que a concentração de mercúrio inorgânico é maior do que a de compostos orgânicos de mercúrio, provavelmente, devido ao aumento da temperatura no sistema, fazendo com que uma parte do mercúrio elementar do resíduo seja vaporizada para a atmosfera, e pela desmetilação ocorrida devido à radiação solar, pois, segundo Monperrus, et al. (2007), o metilmercúrio pode se decompor fotoliticamente na superfície da água, mas não há o ciclo fechado de metilação/desmetilação do mercúrio, pois a concentração de mercúrio metilado é bem maior do que a quantidade de metilmmercúrio desmetilado no ambiente aquático.

A influência dos fatores nas variáveis respostas concentração de mercúrio inorgânico e orgânico, foram avaliada por meio da análise de variância, apresentada na Tabela 2.

Tabela 3: Análise de variância

Fontes de Variação	GL	INORGÂNICO				ORGÂNICO			
		SQ	QM	F	P-Valor	SQ	QM	F	P-Valor
AH	1	5828,1	5828,1	890,9	<0,0001	5828,1	5828,1	890,93	<0,0001
pH	1	204,1	204,1	31,2	<0,0001	204,1	204,1	31,21	<0,0001
TC	1	8,1	8,1	1,2	0,2804	8,1	8,1	1,25	0,2804
AH*pH	1	181,5	181,5	27,7	<0,0001	181,5	181,5	27,75	<0,0001
AH*TC	1	1,5	1,5	0,2	0,6385	1,5	1,5	0,23	0,6385
pH*TC	1	121,5	121,5	18,5	0,0005	121,5	121,5	18,57	0,0005
AH*pH*TC	1	20,1	20,1	3,0	0,0982	20,1	20,1	3,08	0,0982
Resíduo	16	104,6	6,5			104,6	6,5		
Total	23	6469,8				6469,8			

$R^2 = 0,9838$ (inorgânico) e $0,9819$ (orgânico);

GL: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Os testes estatísticos para os fatores principais e interações indicaram que a concentração de ácido húmico (AH), o pH do meio, o tempo de contato (TC), além dos efeitos de interação entre eles (AH*pH e pH*TC), afetaram de maneira significativa ($P\text{-valor} < \alpha = 0,05$) a concentração de mercúrio inorgânico e orgânico, respectivamente, sendo as outras interações não significativas para o processo estudado. Nota-se que a variáveis AH e pH são significativas, ao contrário de TC, o qual não apresenta grande significância.

Os efeitos estimados dos fatores principais e de suas interações na concentração de mercúrio inorgânico e orgânico no processo solar em meio aquoso sintético foram ajustados nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\hat{y} = 75,4167 + 15,5833 x_{AH} - 2,9167 x_{pH} + 0,5833 x_{TC} - 2,750 x_{AH} \cdot x_{pH} - 2,250 x_{pH} \cdot x_{TC} \quad (1)$$

$$\hat{y} = 39,0416 + 15,4583 x_{AH} - 3,6250 x_{pH} + 1,2083 x_{TC} - 2,3750 x_{AH} \cdot x_{pH} - 1,4583 x_{pH} \cdot x_{TC} \quad (2)$$

As Figuras 2 e 3 apresentam as superfícies de resposta para a interação significativa AH*pH para concentração de mercúrio inorgânico e orgânico, respectivamente.

Figura 2: Superfície de resposta - variável resposta: concentração de mercúrio inorgânico

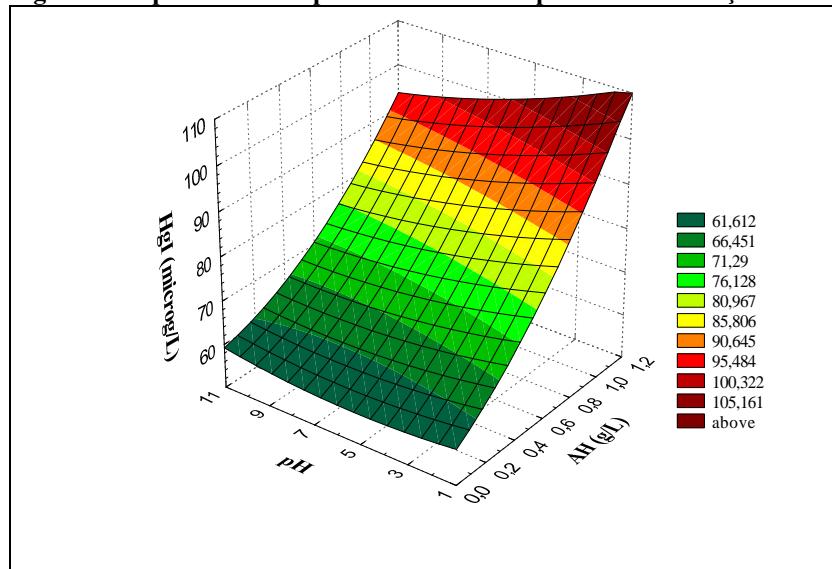
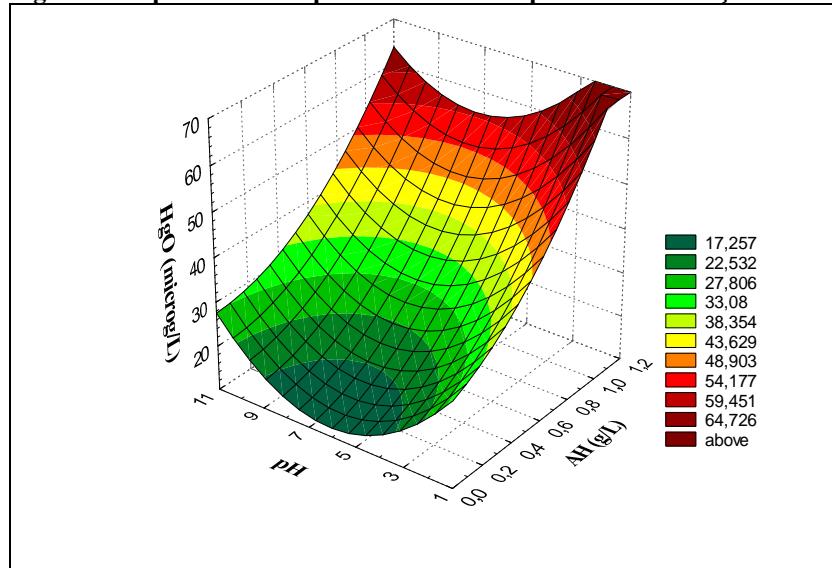


Figura 3: Superfície de resposta - variável resposta: concentração de mercúrio orgânico



As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas de níveis da interação pH*TC para concentração de mercúrio inorgânico e orgânico, respectivamente.

Figura 4: Curva de nível da interação pH*TC - variável resposta: concentração de mercúrio inorgânico

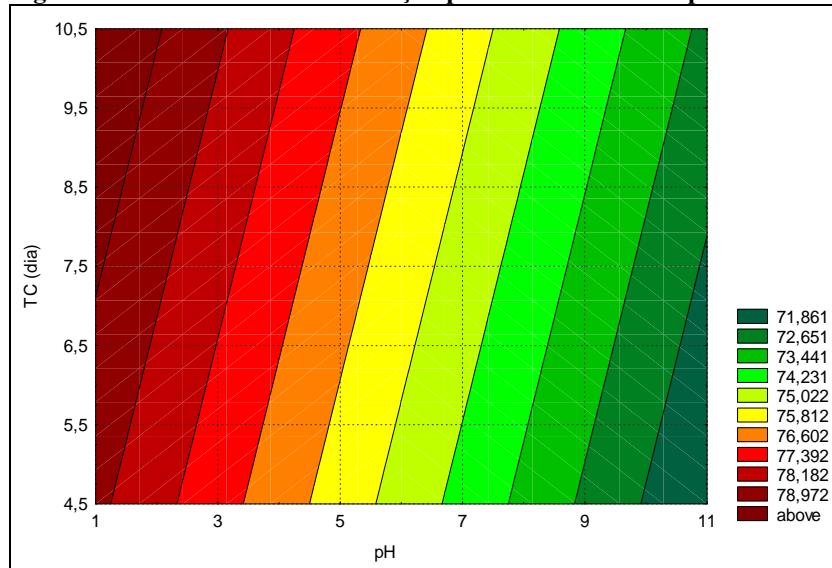
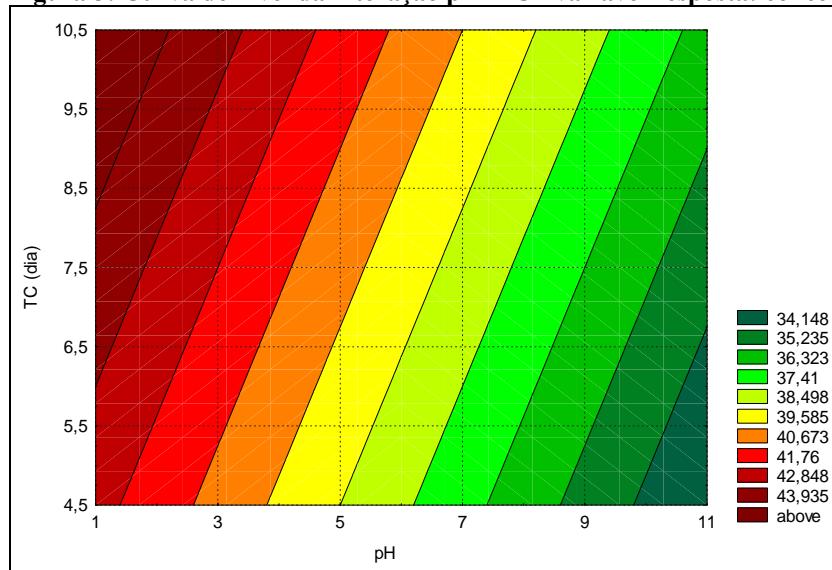


Figura 5: Curva de nível da interação pH*TC - variável resposta: concentração de mercúrio orgânico



As Figuras 2 a 5 demonstram que as concentrações de mercúrio inorgânico e orgânico em um sistema solar e em meio aquoso sintético aumentam quando acresce a concentração de ácido húmico no meio e diminui o pH, o mesmo pode ser observado pela Tabela 4. Melamed & Villas Bôas (1997), relatam que com a presença de ácido húmico realça drasticamente a solubilidade do mercúrio.

Tabela 4: Combinação dos níveis de fatores

INTERAÇÕES	Fator		
	AH	pH	TC
Fatores separados	+1	-1	+1
AH*pH	+1	-1	
pH*TC		-1	+1
Combinação	+1	-1	+1

As variáveis respostas (HgI e HgO) analisadas aumentaram suas concentrações para alta concentração de ácido húmico e baixo pH, apresentando baixa significância para o parâmetro tempo de contato.

Observa-se como citado anteriormente, que a concentração de mercúrio inorgânico é maior do que a de compostos orgânicos de mercúrio. O mesmo efeito foi observado por Bisinoti (2002), sendo a desmetilação um processo de primeira ordem com relação a concentração de mercúrio orgânico e a intensidade da radiação solar. A luz do sol, pode transformar o metilmercúrio em $Hg(II)$ e Hg^0 . Devido a esse motivo espera-se que a concentração de metilmercúrio seja maior durante a noite.

Segundo Melamed & Villas Bôas (2002), uma das características das substâncias húmicas em geral, é a capacidade de interagir com íons metálicos, formando complexos estáveis. A presença de ácidos húmicos dissolvidos aumenta a solubilidade do mercúrio na água, podendo 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 complexação do mercúrio com ácido húmico decresce com a redução do pH no meio (Melamed & Villas Bôas, 2002; Bäckström *et al.*, 2003; Jahanbakht *et al.*, 2002; Bisinoti, 2002). Em estudos cinéticos da metilação, Gårdfeldt *et al.* (2003) e Celo *et al.* (2006) relatam que a taxa de reação é influenciada pela variação do pH no meio.

Segundo Jahanbakht *et al.* (2002) e Celo *et al.* (2006), a temperatura também influencia na concentração de mercúrio, pois, aumenta-se a temperatura há um aumento na concentração de mercúrio no sistema. De acordo com Korthais e Winfrey (1987) citados por Bisinoti (2002), a temperatura é responsável por 30% da metilação.

O ciclo do mercúrio em meio aquoso está acoplado a matéria orgânica do meio. Entretanto, no ambiente aquático, é importante salientar que a matéria orgânica analisada no sistema é a quantidade de carbono orgânico atual no corpo d'água, não podendo assim, ser necessariamente relacionado à disponibilidade do mercúrio nestes locais (Fadini & Jardim, 2002). A contaminação de mercúrio em sedimentos não pode ser detectada na água, assim a análise de mercúrio na água não é um bom indicador de poluição aquática. Para poluições crônicas é mais apropriado análise em sedimentos, peixes e plantas aquáticas (Jahanbakht *et al.*, 2002).

É importante destacar que ocorreu a formação de compostos orgânicos de mercúrio à partir de mercúrio elementar, este resultado demonstrado neste trabalho é de extrema importância para o entendimento do ciclo do mercúrio. Isso indica que os resíduos de amálgama lançados pelas clínicas e consultórios odontológicos, podem ser bons substratos para a produção de metilmercúrio.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, conclui-se que:

Em um sistema com processo solar, aumentando a concentração de ácido húmico e diminuindo o pH do meio, há um acréscimo nas concentrações das variáveis respostas, principalmente no composto inorgânico, isso devido à decomposição fotolítica da matéria orgânica.

Os resíduos descartados incorretamente nos ambientes podem solubilizar e ter sua mobilidade aumentada dependendo do meio que são dispostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AUGELLI, M.A.; MUÑOZ, R.A.A.; RICHTER, E.M.; CANTAGALLO, M.I.; ANGLES, L. Analytical Procedure for Total Mercury Determination in Fishes and Shrimps by Chronopotentiometric Stripping Analysis at Gold Film Electrodes after Microwave Digestion. *Food Chemistry*, v. 101, p. 579-584, 2007.
2. BÄCKSTRÖM, M.; DARIO, M.; KARLSSON, S.; ALLARD, B. Effects of a Fulvic Acid on the Adsorption of Mercury and Cadmium on Goethite. *The Science of the Total Environment*. n. 304. p. 257-268, 2003.
3. BISINOTI, M.C. *Produção de HgOrgânico em Sedimentos Tropicais a partir do Hg⁰: Experimentos em Microcosmos*. Dissertação de Mestrado. UNICAMP/IQ, Campinas-SP, 2002.

4. CÂMARA, V.M; SILVA, A.P; CANCIO, J.A. Notas para a Constituição de um Programa de Vigilância Ambiental dos Riscos e Efeitos da Exposição do Mercúrio Metálico em Áreas de Produção de Ouro. *IESUS*, VII, n. 2. p. 35-44, 1998.
5. CARDOSO, P.C.S.; LIMA, P.L; BAHIA, M.O.; AMORIM, M.I.M.; BURBANO, R.R.; FARIAS, R.A.F. *Efeitos Biológicos do Mercúrio e seus Derivados em Seres Humanos – Revisão Bibliográfica*. Belém: Laboratório de Citogenética Humana – DBCB - UFPA, p.18, 1999.
6. CELO, V.; LEAN, D.R.S.; SCOTT, S.L. Abiotic Methylation of Mercury in the Aquatic Environment. *Science of the Total Environment*. v. 368, p. 126-137, 2006.
7. DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKOSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-exchange Method. *Chemosphere*. v. 56, p. 91-106, 2004.
8. FADINI, P.S; JARDIM, W.F Is the Negro River Basin (Amazon) Impacted by Naturally Occuring Mercury? *The Science of the Total Environment* v. 5, p. 1-12, 2000.
9. GÅRDFELDT, K.; MUNTHE, J.; STRÖMBERG, D.; LINDQVIST, O. A Kinetic Study on the Abiotic Methylation of Divalent mercury in the Aqueous Phase. *The Science of the Total Environment*, v. 304, p. 127-136, 2003.
10. HAVARINASAB, S.; BJÖRN, E.; NIELSEN, J.B.; HULTMAN, P. Mercury Species in Lymphoid and Non-Lymphoid Tissues after Exposure to Methylmercury: Correlation with Autoimmune Parameters during and after Treatment in Susceptible Mice. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 221, p. 21-28, 2007.
11. HYLANDER, L.D.; LINDVALL, A.; GAHNBERG, L. High Mercury Emissions from Dental Clinics Despite Amalgam Separators. *Science of the Total Environment*, v. 362, p. 74-84, 2006.
12. JAHANBAKHT, S.; LIVARDJANI, F.; JAEGER, A. An Experimental Ecotoxicological Study and its Application to the Behavioral study of Organic Mercury (CH_3HgCl) in the Environment: Influence of Temperature and pH. *Chemosphere*. v. 49. p. 1399-1405, 2002.
13. LIMA, L.A.S.; SOUZA, C.P.; LEITE, J.Y. Digestão de amálgamas e Recuperação de Hg usando Extração por Solvente. In: *ENPROMER'99*. Florianópolis: Anais do II Congresso de Engenharia Química de Processos do Mercosul, 1999.
14. MELAMED, R. & VILLAS BÔAS, R.C. *Mecanismos de Interação Físico-Química e Mobilidade do Mercúrio em Solos, Sedimentos e Rejeitos de Garimpo de Ouro*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.48, 2002.
15. MELAMED, R.; VILLAS BÔAS, R.C; PAIVA, E.C. Mechanisms of Physico-chemical Interaction of Mercury with River Sediments from a Gold mining Region in Brazil: Relative Mobility of Mercury Species. *Journal of Geochemical Exploration*. v. 58. p. 119-124, 1997.
16. MUTTER J.; NAUMANN, J.; SADAGHIANI, C.; WALACH, H.; DRASCH, G. Amalgam studies: Disregarding Basic Principles of Mercury Toxicity. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. v. 207, p. 391-397, 2004.
17. PINHEIRO, M.C.M; CRESPO-LÓPEZ, M.E.; VIEIRA, J.L.F.; OIKAWA, T.; GUIMARÃES, G.A.; ARAÚJO, C.C.; AMORAS, W.W.; RIBEIRO, D.R.; HERCULANO, A.M.; NASCIMENTO, J.L.M.; SILVEIRA, L.C.L. Mercury Pollution and Childhood in Amazon Riverside Villages. *Environment International*, v. 33, p. 56-61, 2007.
18. SUNDERLAND, E.M.; GOBAS, F.A.P.C.; BRANFIREUN, B.A.; HEYES, A. Environmental Controls on the Speciation and Distribution of Mercury in Coastal Sediments. *Marine Chemistry*, v. 102, p. 111-123, 2006.