UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDO HENRIQUE DO NASCIMENTO

**ESTUDO DE INTERAÇÃO DE Hg(II) COM LIGANTES
HETEROGÊNEOS DE OCORRÊNCIA NATURAL
USANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ANÓDICA AUTOMATIZADA EM SISTEMA DE
ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

03/04/2012

FERNANDO HENRIQUE DO NASCIMENTO

**Estudo de interação de Hg(II) com ligantes heterogêneos
de ocorrência natural usando voltametria de redissolução
anódica automatizada em sistema de análise por injeção
sequencial**

*Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Mestre em
Química*

Orientador: Prof. Dr. Jorge Cesar Masini

São Paulo

2012

*Dedico essa dissertação a minha
mãe e pai por todo o amor,
paciência, apoio e conselhos
dados durante o período de
realização deste trabalho e nos
demais momentos de minha vida.*

Dedico essa dissertação ao Prof. Jorge por tudo o que me ensinou, pela paciência que teve para isso e pela participação no meu amadurecimento acadêmico, contribuições às quais sou muito grato.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo o que me proporcionou nos últimos anos e que vem me proporcionando.

Ao Prof. Jorge por tudo o que fez por mim durante o período do mestrado.

A todos os membros de minha família que de alguma forma contribuíram para a o meu amadurecimento pessoal.

Aos amigos de laboratório com os quais tive maior contato (Ricardo, Carlos, Kamila, Marilda, Carlos Eduardo, Ana Claudia, Ausberta, Sandro e Luís Fernando) pelo ambiente de trabalho receptivo a discussões e opiniões, e por todo o apoio prestado, o que gera o bom andamento das atividades do nosso grupo de pesquisa.

Aos demais amigos do IQ pelo companheirismo e apoio, oferecidos, de alguma forma, durante o decorrer do período da pós-graduação.

Aos demais amigos pelo incentivo e apoio.

Aos professores de disciplinas nas quais fui aluno e monitor, por toda a experiência e conhecimentos adquiridos.

Às agências de fomento a pesquisa FAPESP e CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e apoios financeiros ao desenvolvimento do projeto.

"As descobertas da ciência glorificam a Deus, em lugar de rebaixá-lo; não destroem senão o que os homens edificaram sobre as ideias falsas que se fizeram de Deus."

Pierre Gaetan Leymarie

RESUMO

Nascimento, F. H. do. **Estudo de interação de Hg(II) com ligantes heterogêneos de ocorrência natural usando voltametria de redissolução anódica automatizada em sistema de análise por injeção sequencial** 2012. 125 p. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo.

Dentre as espécies químicas metálicas responsáveis pela contaminação do meio aquático, mercúrio e outros compostos mercuriais têm recebido atenção especial devido a sua alta toxicidade. Os ligantes de ocorrência natural formam complexos com íons de Hg^{2+} , influenciando a sua biodisponibilidade. Em meio a esses ligantes, dá-se destaque aos ligantes heterogêneos de ocorrência natural (LHON), tais como substâncias húmicas e argilominerais, por sua elevada capacidade de adsorção/complexação com íons metálicos. Entre as técnicas existentes para a determinação de Hg(II), as voltamétricas, em especial a voltametria de redissolução anódica, ganham destaque devido as características que as tornam mais adequadas para estudos envolvendo interações entre LHON e Hg(II), tais como alta sensibilidade e mínima manipulação da amostra. Uma estratégia para se evitar os problemas causados pela passivação do eletrodo de trabalho por adsorção de matéria orgânica, bem como para se aumentar a robustez da técnica, é a mecanização da análise em sistema de análise por injeção sequencial (SIA). Baseando-se neste contexto, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um sistema SIA com detecção voltamétrica, especificamente voltametria de onda quadrada (SIA-SWV), para se determinar Hg(II) em estudos de adsorção com ácido húmico, permitindo o procedimento de troca de meio em linha, sem contato do eletrodo com a atmosfera, contornando problemas de reoxidação do Hg pelo O_2 atmosférico e a distorção de sinal causada pela saturação dos sítios de adsorção presentes na camada de difusão na etapa de redissolução, tornando as medidas voltamétricas mais reprodutíveis e rápidas. O sistema SIA-SWV desenvolvido tem potencialidade para a realização de medidas da fração de Hg(II) lábil e livre em águas naturais, mostrando-se também adequado para a elaboração de estudos de adsorção envolvendo a presença de ligantes orgânicos devido a ausência de passivação do eletrodo de trabalho e a possibilidade do uso do procedimento de troca de meio. O limite de detecção ($0,02 \mu\text{mol L}^{-1}$) atende aos limites permitidos pelo CONAMA ($0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$) para o lançamento de efluentes. Isso mostra a potencialidade do sistema SIA-SWV para a realização de determinações de Hg^{2+} e como um recurso para auxiliar no controle da concentração da espécie em efluentes antes do lançamento em corpos d'água. Dentre os LHONs empregados, o ácido húmico foi o que apresentou maior capacidade de adsorção por Hg(II) ($K_f = 295/304 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ e $Q_{\text{max}} = 537 \pm 30 \mu\text{mol g}^{-1}$). Essas evidências indicam que em corpos de água com presença de MOD, as substâncias húmicas, em especial os grupos carboxílicos nelas presentes, são uns dos principais reguladores da disponibilidade e mobilidade de Hg(II). É demonstrado que a presença de partículas de argilominerais também influencia na capacidade de adsorção (sob as condições de pH 6,0 e força iônica) pelas substâncias húmicas na adsorção por Hg(II). O processo de dessorção de Hg(II) em $\text{HCl } 0,06 \text{ mol L}^{-1}$ foi mais favorecido para a condição em sistema ternário, com porcentagens de dessorção variando entre 74 e 100%. Foi evidenciado que a diminuição do pH influencia no processo de adsorção/complexação devido a competição entre este processo e a protonação dos sítios de adsorção presentes no ácido húmico. Já com o aumento da força iônica ocorre o aumento da adsorção/complexação por Hg(II), o que sugere a formação de ligações covalentes é que governa o processo de interação entre Hg(II) e ácido húmico.

Palavras-chave: mercúrio, complexação, adsorção, ligantes heterogêneos, voltametria, SIA.

ABSTRACT

Nascimento, F. H. do. **Interaction of Hg (II) with heterogeneous naturally occurring ligands studied by anodic stripping voltammetry automated by sequential injection analysis** . 2012. 125 p. Dissertation. Post-graduate Program in Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

Among the chemical species responsible for metal contamination of the aquatic environment, mercury and other mercury compounds have received special attention due to its high toxicity. The naturally occurring ligands form complexes with Hg^{2+} ions, influencing their bioavailability. Through these ligands, there is emphasis on heterogeneous naturally occurring ligands (HNOL), such as humic substances and clay minerals because of its high adsorption capacity/complexation with metal ions. Between the techniques for the determination of Hg(II), anodic stripping voltammetry stands out because of characteristics that make it more suitable for studies involving interactions between HNOL and Hg(II), such as high sensitivity and minimal sample handling. A strategy to avoid problems caused by the passivation of the electrode surface by adsorption of organic matter and to increase robustness of the technique is the mechanization of the analysis system by sequential injection analysis (SIA). The present study aimed at developing a SIA system with voltammetric detection, specifically square wave voltammetry (SIA-SWV), to determine Hg(II) in adsorption studies with humic acid, automating the medium exchange procedures avoiding the contact of the electrode with the atmosphere, overcoming problems of Hg^0 reoxidation by atmospheric O_2 and signal distortion caused by saturation of adsorption sites present in the diffusion layer in the stripping step, making voltammetric measurements more reproducible and rapid. The proposed SIA-SWV system has the potential to carry out measurements of the labile and free fraction of Hg^{2+} in natural waters, being also suitable for the development of adsorption studies involving the presence of organic ligands. The limit of detection ($0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$) attends the limits allowed by CONAMA ($0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$) for the discharge of effluents. This shows the potential of the SIA-SWV system to perform determinations of Hg^{2+} and as an auxiliary technique for monitoring the concentration of the species in wastewater before release into water bodies. Among the studied LHONs, the humic acid showed the highest adsorption capacity for Hg (II) ($K_f = 295/304 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ and $Q_{\text{max}} = 537 \pm 30 \mu\text{g mol}^{-1}$). The results suggest that in waters rich in dissolved organic matter (DOM) carboxylic groups in humic acids are among the major regulators of the availability and mobility of Hg(II). It is also shows that clay particles influences the adsorption capacity (under conditions of pH 6.0 and ionic strength) of the humic substances in the adsorption of Hg(II). The process of desorption of Hg (II) in $\text{HCl } 0.06 \text{ mol L}^{-1}$ was most favored for the condition in the ternary system, with desorption percentages ranging from 74 to 100%. It was evidenced that the decrease of the pH influences the adsorption/complexation because of the competition between this process and protonation of the adsorption sites present in the humic acid. The increase in ionic strength increases adsorption/complexation by Hg (II), suggesting the formation of covalent bonds is governing this process of interaction between Hg(II) and humic acid.

Keywords: mercury, complexation, adsorption, heterogeneous ligands, SIA.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

US EPA: United States Environmental Protection Agency

EWFD: European Water Framework Directive

LHONs: Ligantes heterogêneos de ocorrência natural

HNOL: Ligantes heterogêneos de ocorrência natural, do inglês *heterogeneous naturally occurring ligands*

US CERCLA: United States Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act

AH: ácido húmico

CONAMA: Conselho nacional do meio ambiente

SIA: Análise por injeção sequencial, do inglês *Sequential injection analysis*

MOD: matéria orgânica dissolvida

SWV: Voltametria de onda quadrada, do inglês *Square wave voltammetry*

ASV: Voltametria de redissolução anódica, do inglês *Anodic stripping voltammetry*

EGME: éter monoetílico de etileno glicol

CTC: Capacidade de troca catiônica

AST: Área superficial total

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente (LEOPOLD <i>et al.</i> , 2011)	20
Figura 2. Processo de bioacumulação numa cadeia alimentar de espécies aquáticas (KEHRIG <i>et al.</i> , 2009).....	21
Figura 3. (A) Estrutura cristalina para argilominerais do tipo 2:1 (SILVA JUNIOR, 2007); (B) Espaçamento basal de um argilomineral (DE PAIVA <i>et al.</i> , 2008).....	29
Figura 4. (A) Reação entre grupos desprotonados do ácido húmico com íon metálico bivalente; (B) Reação entre grupos desprotonados de um argilomineral com íon metálico bivalente; (C) Grupos desprotonados presentes no espaçamento basal (BUFFLE, 1990).....	30
Figura 5. Formas de modificação de argilominerais. (A) argilomineral antes (a) e após submissão (b) ao aquecimento; (B) adsorção por grupo interna; (C) pilarização por metal.....	33
Figura 6. Representação esquemática do sistema de injeção seqüencial (SIA) (MASINI, 2008).....	37
Figura 7. Sensor impresso e seus respectivos eletrodos de trabalho (Au), auxiliar (C) e de pseudo-referência (Ag).....	38
Figura 8. Sistema SIA-SWV desenvolvido para estudos de adsorção com Hg(II), com válvula da seringa (5,00 mL) com fluxo bidirecional; bobina coletora de 3 m de tubo de Teflon com d.i. de 0,8 mm e volume interno de 1,5 mL; válvula seletora rotatória de oito portas (selecionada, na figura, na porta 1, para aspiração de amostra); sistema de detecção acoplado a potenciostato portátil.....	49
Figura 9. (A) Voltamogramas obtidos para cada vazão (5, 10, 15 e 30 $\mu\text{L s}^{-1}$) sob as seguintes condições: tempo de condicionamento de 45 s; tempos de deposição de 200, 100, 70 e 40 s; volume de amostra de 1000 μL ; e frequência de pulsos de 20 Hz; (B) Variação da corrente de pico para as vazões avaliadas.....	65
Figura 10. (A) Voltamogramas obtidos para cada volume (250, 500, 750 e 1000 μL) de solução de Hg(II) 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sob as seguintes condições: tempos de condicionamento de 40, 42, 44, 45 s; tempos de deposição de 20, 30, 50 e 70 s; vazão de 15 $\mu\text{L s}^{-1}$; frequência de pulsos de 20 Hz; (B) Variação da corrente de pico para os volumes avaliados.....	66
Figura 11. (A) Voltamogramas obtidos para cada frequência de pulso (20, 50, 75 e 100 Hz) sob as seguintes condições: vazão de 15 $\mu\text{L s}^{-1}$; e volume de solução de Hg(II) de 1000 μL ; (B) Variação da corrente de pico para as frequência avaliadas..	67

Figura 12. Curva analítica obtida por medidas de corrente para a faixa de concentração de Hg(II) de 0,05 a 2,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$	68
Figura 13. Curvas analíticas obtidas por medidas de corrente de pico para a faixa de concentração de Hg(II) de 1,0 a 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em NaNO_3 0,02 mol L^{-1} , pH 6,0 (A) e 0,5 a 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em HCl 0,06 mol L^{-1} (B) em condições de vazão de 30 $\mu\text{L s}^{-1}$, volume de solução de 250 μL e frequência de 100 Hz.....	70
Figura 14. Voltamogramas correspondes as medidas voltamétricas de soluções de NaNO_3 0,02 mol L^{-1} na ausência (branco) e na presença de concentrações de íons Cu^{2+} variando entre 0,1 e 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sob as seguintes condições: tempo de condicionamento de 45 s à 0,7 V; volume de solução de 750 μL ; vazão de 5 $\mu\text{L s}^{-1}$; tempo de deposição de 160 s à 0,3 V; varredura de potencial na etapa de redissolução de 0,3 a 0,7 V a uma frequência de pulsos de 100 Hz.....	71
Figura 15. Variação da adsorção de Hg(II) no intervalo de tempo de 4 a 130 min para uma concentração inicial de Hg^{2+} de 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e ácido húmico de 25,00 mg L^{-1} , a $25 \pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$	74
Figura 16. Aplicação do modelo de cinética de pseudo-segunda para a adsorção de Hg(II) por ácido húmico para o intervalo de tempo 0 a 130 min.....	75
Figura 17. Voltamogramas e respectivas correntes de pico obtidos para medidas de soluções de branco, padrão de Hg(II) 0,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e Hg(II) (em diferentes concentrações iniciais de 1,0 (A), 4,0 (B) e 8,0 (C) $\mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de ácido húmico, sob as seguintes condições: tempo de condicionamento de 45 s à 0,7 V; volume de solução de 750 μL ; vazão de 5 $\mu\text{L s}^{-1}$; tempo de deposição de 160 s à 0,3 V; varredura de potencial na etapa de redissolução de 0,3 a 0,7 V a uma frequência de pulsos de 100 Hz.....	77
Figura 18. Variação da corrente de pico e potencial de pico para as medidas realizadas em meio não complexante e complexante (presença de ácido húmico). $I_p(\Delta)$ e $E_p(\diamond)$ obtidos em meio de 0,020 mol L^{-1} NaNO_3 em pH 6,0. $I_p(\circ)$ e $E_p(\square)$ obtidos em meio complexante de 0,020 mol L^{-1} NaNO_3 e 25,00 mg L^{-1} AH, em pH 6,0.....	79
Figura 19. Isotermas de adsorção para o estudo de interação entre Hg(II) e ácido húmico ($25,0 \pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$) em pH 6,0 e meio de força iônica de 0,02 mol L^{-1} NaNO_3 , partindo-se de medidas sem (preto) e após filtração (vermelho) para concentração total de ácido húmico de 25,0 mg L^{-1} , ou, em termos de concentração de sítios ionizáveis totais, 72,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os dados foram obtidos nas soluções filtradas em membrana de 0,20 μm	81
Figura 20. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para o estudo de adsorção de Hg(II) e ácido húmico em sistema pós-filtração ($25,0 \pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$), pH 6,0 e meio de força iônica de 0,02 mol L^{-1} NaNO_3	82

Figura 21. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o estudo de adsorção de Hg(II) e ácido húmico ($25,0 \pm 0,5$ °C) em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, partindo-se das isotermas obtidas em sistema sem filtração (A) e com filtração (B).....	85
Figura 22. Variação da adsorção de Hg(II) por ácido húmico para o intervalo de pH de 2,0 a 8,0, para uma concentração inicial de Hg^{2+} de $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em $25,00 \text{ mg L}^{-1}$ de ácido húmico, $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e $25 \pm 0,5$ °C.....	87
Figura 23. Distribuição das espécies de Hg(II) em função do pH, para uma faixa de pH de 2 a 8, levando-se em consideração uma concentração de Hg(II) de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$. (A) Gráfico de $\log C_{\text{Hg(II)}} \times \text{pH}$ e (B) $C_{\text{Hg(II)}} \times \text{pH}$	88
Figura 24. Variação da adsorção de Hg(II) por ácido húmico para o intervalo de força iônica de $0,0020$ a $0,20 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, para uma concentração inicial de Hg^{2+} de $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em $25,00 \text{ mg L}^{-1}$ de ácido húmico, pH 6,0 e $25 \pm 0,5$ °C.....	89
Figura 25. Difratoograma de raios-X para a vermiculita na forma monossódica.....	92
Figura 26. Isotherma de adsorção para Hg(II) e vermiculita em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ($25,0 \pm 0,5$ °C). A linha vermelha corresponde à linha de tendência ajustada aos dados experimentais por regressão não linear usando a equação de Langmuir não linear.....	95
Figura 27. Aplicação dos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich aos dados do estudo de adsorção de Hg(II) e vermiculita ($25,0 \pm 0,5$ °C) em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	96
Figura 28. Isotherma de adsorção para Hg(II) em vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ($25,0 \pm 0,5$ °C). A linha vermelha corresponde à linha de tendência ajustada aos dados experimentais por regressão não linear usando a equação de Langmuir não linear...	98
Figura 29. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o estudo de adsorção de Hg(II) em vermiculita modificada por ácido húmico ($25,0 \pm 0,5$ °C) em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	99
Figura 30. Isotherma de adsorção para Hg(II) em vermiculita modificada em presença de ácido húmico em suspensão, em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ($25,0 \pm 0,5$ °C).....	101
Figura 31. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o estudo de adsorção de Hg(II) em vermiculita modificada em presença de ácido húmico em suspensão ($25,0 \pm 0,5$ °C), em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$	102

Figura 32. Isotermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L ⁻¹ , respectivamente, em meio de força iônica de 0,02 mol L ⁻¹ NaNO ₃ (25,0 ± 0,5 °C).....	107
Figura 33. Isotermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) e vermiculita em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L ⁻¹ , respectivamente, em meio de força iônica de 0,02 mol L ⁻¹ NaNO ₃ (25,0 ± 0,5 °C).....	108
Figura 34. Isotermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) em vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L ⁻¹ , respectivamente, e em meio de força iônica de 0,02 mol L ⁻¹ NaNO ₃ (25,0 ± 0,5 °C).....	108
Figura 35. Isotermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) em vermiculita modificada na presença de ácido húmico em suspensão, em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L ⁻¹ , respectivamente, e em meio de força iônica de 0,02 mol L ⁻¹ NaNO ₃ (25,0 ± 0,5 °C).....	109

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Sequência de medida das diferentes soluções e suspensões usadas para se verificar a possível passivação da superfície do eletrodo de trabalho.....	76
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de referência e limites legais para concentração de mercúrio (DURÃO JUNIOR, 2010).....	22
Tabela 2. Concentração, pK_a e porcentagem de contribuição das cinco classes de sítios ionizáveis caracterizados nas amostras de ácido húmico comercial, determinados a $25,0 \pm 0,1$ °C em meio de $NaNO_3$ $0,020 \text{ mol L}^{-1}$	73
Tabela 3. Porcentagem de adsorção de Hg(II) para o intervalo de 4 a 130 min.....	74
Tabela 4. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com ácido húmico (AU) para a construção da isoterma de adsorção, por medidas realizadas em meio complexante.....	80
Tabela 5. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com ácido húmico (AU) para a construção da isoterma de adsorção, por medidas realizadas após filtração da suspensão.....	80
Tabela 6. Porcentagem de adsorção de Hg(II) para o intervalo de pH de 2,0 a 8,0.....	87
Tabela 7. Porcentagem de adsorção de Hg(II) para o intervalo de pH de 2,0 a 8,0.....	89
Tabela 8. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com vermiculita para a construção da isoterma de adsorção.....	95
Tabela 9. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com vermiculita modificada por ácido húmico para a construção da isoterma de adsorção.....	98
Tabela 10. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com vermiculita para a construção da isoterma de adsorção.....	101
Tabela 11. Parâmetros obtidos pela aplicação dos Modelos de tratamento de isotermas de Freundlich e Langmuir.....	104
Tabela 12. Dados referentes à dessorção por HCl $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ para o estudo entre Hg(II) em sistema ternário.....	110
Tabela 13. Dados referentes à dessorção por HCl $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ para o estudo entre Hg(II) e ácido húmico.....	110
Tabela 14. Dados referentes à dessorção por HCl $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ para o estudo entre Hg(II) e vermiculita.....	112
Tabela 15. Dados referentes à dessorção por HCl $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ para o estudo entre Hg(II) e vermiculita modificada por ácido húmico.....	112

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 MERCÚRIO.....	18
1.2 CICLO DO MERCÚRIO E COMPOSTOS MERCURIAIS.....	19
1.3 FENÔMENO DE BIOACUMULAÇÃO OU BIOAMPLIFICAÇÃO.....	21
1.4 CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO.....	23
1.5 BIODISPONIBILIDADE DO MERCÚRIO.....	24
2 LIGANTES HETEROGÊNEOS DE OCORRÊNCIA NATURAL.....	26
2.1 DEFINIÇÃO, CARACTERÍSTICAS E CLASSIFICAÇÕES.....	26
2.2 INTERAÇÕES DE LHONs COM ÍONS METÁLICOS.....	29
2.3 MODIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS.....	31
3 ESTUDO DE INTERAÇÕES ENTRE LHONs E Hg(II).....	34
4 OBJETIVOS.....	39
4.1 OBJETIVOS GERAIS.....	39
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
5 PARTE EXPERIMENTAL.....	40
5.1 MATERIAIS.....	40
5.1.1 Reagentes e Soluções.....	40
5.1.2 Instrumentação e Acessórios.....	41
5.2 MÉTODOS.....	42
5.2.1 Preparo das suspensões de vermiculita.....	42
5.2.1.1 Suspensão de vermiculita em pH 6,0.....	42
5.2.1.2 Suspensão de vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0.....	43
5.2.2 Preparo da suspensão de ácido húmico.....	44
5.2.3 Caracterização dos LHONs.....	44
5.2.3.1 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	44
5.2.3.2 Determinação do espaçamento basal.....	45
5.2.3.3 Determinação da área superficial total (AST).....	46
5.2.3.4 Caracterização ácido-base do ácido húmico.....	47
5.2.4 Desenvolvimento do sistema de medidas voltamétricas em fluxo SIA-SWV....	48
5.2.4.1 Procedimento para determinações de Hg(II) no sistema SIA-SWV.....	49

5.2.5 Estudo cinético de adsorção de Hg(II).....	51
5.2.5.1 Ácido húmico.....	51
5.2.5.2 Vermiculita.....	52
5.2.6 Estudo de interação entre Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 no sistema SIA-SWV.....	52
5.2.7 Estudo de interação entre Hg(II) e vermiculita em pH 6,0 no sistema SIA-SWV.....	53
5.2.8 Estudo de interação entre Hg(II) e vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 no sistema SIA-SWV.....	54
5.2.9 Estudo de interação entre Hg(II) e vermiculita modificada por ácido húmico na presença de ácido húmico em suspensão em pH 6,0 no sistema SIA-SWV..	54
5.2.10 Estudo de interação entre Hg(II) e ácido húmico a diferentes em diferentes pHs e forças iônicas.....	54
5.2.11 Estudo de dessorção por HCl 0,06 mol L ⁻¹	55
5.2.12 Tratamento de dados.....	56
5.2.12.1 Aplicação dos Modelos de Isotermas de adsorção.....	56
5.2.12.2 Cálculo de [Hg(II)] e [Hg(II)L] a partir de medidas voltamétricas em meio complexante.....	58
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
6.1 AUTOMAÇÃO DAS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS COM O SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL (SIA-SWV).....	62
6.1.1 Otimização do sistema.....	62
6.1.1.1 Concentração de solução transportadora de HCl e tempo de vida útil dos eletrodos.....	63
6.1.1.2 Vazão.....	64
6.1.1.3 Volume de solução de Hg(II).....	65
6.1.1.4 Frequência de pulsos de onda quadrada.....	66
6.1.1.5 Estudo de faixa linear da curva analítica para Hg ²⁺ no sistema SIA- SWV.....	68
6.1.1.6 Estudo de interferência para íons Cu ²⁺	70
6.1.1.7 Características do método.....	72

6.2 COMPLEXAÇÃO DE Hg(II) POR ÁCIDO HÚMICO.....	72
6.2.1 Caracterização ácido-base do ácido húmico.....	72
6.2.2 Estudo de cinética de adsorção de Hg(II) por ácido húmico.....	73
6.2.3 Avaliação do possível efeito de passivação do eletrodo de trabalho no sistema SIA-SWV.....	76
6.2.4 Estudo de adsorção entre Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 e NaNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ pelo uso do sistema SIA-SWV.....	78
6.2.5 Efeito da pH na adsorção de Hg(II) em ácido húmico.....	86
6.2.6 Efeito da força iônica na adsorção de Hg(II) em ácido húmico.....	89
6.3 COMPLEXAÇÃO DE Hg(II) POR VERMICULITA.....	91
6.3.1 Capacidade de troca catiônica (CTC).....	91
6.3.2 Determinação do espaçamento basal.....	92
6.3.3 Determinação da área superficial total (AST).....	93
6.3.4 Estudo de adsorção entre Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 e NaNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ pelo uso do sistema SIA-SWV.....	93
6.3.5 Estudo de adsorção entre Hg(II) e vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 e NaNO ₃ 0,020 mol L ⁻¹ pelo uso do sistema SIA-SWV.....	97
6.3.6 Estudo de adsorção entre Hg(II) com vermiculita e ácido húmico (sistema ternário) em pH 6,0 e NaNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ pelo uso do sistema SIA-SWV.....	100
6.4 COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES ESTUDOS DE ADSORÇÃO/COMPLEXAÇÃO.....	103
6.5 ESTUDOS DE DESSORÇÃO POR HCl 0,06 mol L ⁻¹	107
7 CONCLUSÕES.....	114
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

1.1 MERCÚRIO

Atualmente muita atenção tem sido voltada para a problemática da contaminação dos compartimentos terrestres, em especial, dos ambientes aquáticos, devido ao constante e crescente aporte de espécies químicas de caráter altamente tóxico para os mesmos. Tal fato se deve principalmente ao aumento das atividades industriais, que são responsáveis pelas significativas contribuições de íons metálicos de metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente (ABOLINO *et al.*, 2008; SILVA JUNIOR *et al.*, 2007). Dentre as espécies químicas metálicas responsáveis pela contaminação do meio aquático, denominados metais pesados ou metais potencialmente tóxicos, se dá destaque ao mercúrio (Hg).

O mercúrio é o único elemento metálico que pode ocorrer na forma líquida em condições de pressão e temperatura ambientes. No meio ambiente, o mercúrio pode estar associado a outros elementos químicos, formando compostos inorgânicos e orgânicos, tais como o cinábrio (sulfeto de mercúrio(II) insolúvel) e organometálicos, respectivamente (CARDOSO *et al.*, 2010). Este metal está no grupo de elementos que podem estar presentes no ambiente em condição de causar toxicidade (arsênio, cádmio, chumbo, níquel), podendo ser potencialmente tóxico, assim como as espécies mercuriais, às plantas e particularmente tóxico aos animais superiores, independentemente da concentração no meio em que estão presentes (FERREIRA *et al.*, 2001).

O mercúrio e compostos mercuriais são altamente perigosos de acordo com a UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). O mercúrio e seus compostos são ainda classificados como um dos 30 poluentes de caráter altamente perigoso, segundo a EUROPEAN WATER FRAMEWORK DIRECTIVE (2006). São ainda listados pela United States Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act, US CERCLA, na lista de prioridade de substâncias perigosas (US CERCLA, 1980).

1.2 CICLO DO MERCÚRIO E COMPOSTOS MERCURIAIS

O mercúrio pode ser inserido no meio ambiente tanto por emissões naturais como por emissões antrópicas. As emissões naturais ($2700\text{-}6000 \text{ T ano}^{-1}$) podem ser o vulcanismo, evaporação natural e incêndios florestais, enquanto as antrópicas ($2000\text{-}3000 \text{ T ano}^{-1}$) são principalmente a queima de combustível, incineração de lixo, produção de metais (como Fe, Pb, Zn, Au e Hg), usos farmacêuticos, agricultura e a disposição de resíduos (BAIRD, 2002; MICARONI *et al.*, 2000; PACYNA e PACYNA, 2002, WANG *et al.*, 2004; XIAO *et al.*, 2006).

Após a sua inserção no meio ambiente o mercúrio pode residir em quaisquer dos compartimentos terrestres, mas concentrando-se principalmente no solo (95%), seguido pela superfície das águas oceânicas, atmosfera e águas doces, estas últimas em menores porcentagens (MICARONI *et al.*, 2000). Devido à presença do mercúrio em todos os compartimentos, bem como por mecanismos de transporte e transformações, há um ciclo biogeoquímico do mercúrio (Figura 1).

Figura 1. Ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente (LEOPOLD *et al.*, 2011).

No ciclo a fração majoritária de Hg presente na atmosfera se apresenta na forma metálica (Hg^0), podendo ser parcialmente oxidado a Hg^{2+} . Este por sua vez, ao ser inserido no ambiente aquático, pode ser precipitado na forma de HgS (sob condições anaeróbias em presença de S^{2-}), um precipitado de baixíssima solubilidade que tende a depositar nas partículas de sedimento. Outro processo ainda possível, partindo-se de Hg^{2+} , é a metabolização por micro-organismos aquáticos, no qual se tem a metilação da espécie. Em suas formas metiladas (metilmercúrio e dimetilmercúrio) o mercúrio se torna mais disponível para os demais organismos aquáticos, iniciando assim o processo de bioacumulação ou bioamplificação (LEOPOLD *et al.*, 2011; MICARONI *et al.*, 2000; HACON *et al.*, 2009).

1.3 FENÔMENO DE BIOACUMULAÇÃO OU BIOAMPLIFICAÇÃO

O processo de bioacumulação ou bioamplificação ocorre pela acumulação das espécies de mercúrio metiladas pelos diferentes níveis tróficos das cadeias alimentares, presentes num determinado meio aquático. Esse processo se deve a lipossolubilidade (capacidade de se dissolver no tecido adiposo) de compostos mercuriais, permitindo que os mesmos sejam transferidos ao longo das cadeias tróficas e chegando aos predadores do topo da cadeia alimentar em altas concentrações, como descrito por BAIRD (2002) e BRAGA (2002). Como exemplo, se tem a cadeia alimentar representada pela Figura 2, na qual os predadores primários (espécies de peixes) apresentam uma concentração média de Hg total de cerca de $0,26 \mu\text{g g}^{-1}$ (em peso seco), enquanto o predador do topo da cadeia (espécie de cetáceo) apresenta uma concentração de Hg total de quase 13 vezes maior ($3,28 \mu\text{g g}^{-1}$), evidenciando assim o fenômeno de bioacumulação (KEHRIG *et al.*, 2009), ou seja, a acumulação do mercúrio ao se alcançar o topo da cadeia alimentar.

Figura 2. Processo de bioacumulação numa cadeia alimentar de espécies aquáticas (KEHRIG *et al.*, 2009).

Devido a esse processo o mercúrio metilado ou fração orgânica de mercúrio torna-se cerca de 200 vezes mais tóxico que sua forma catiônica. O fenômeno de bioacumulação, dessa forma, representa um grande impacto ambiental em razão da alta toxicidade das espécies metiladas de mercúrio, representando assim risco para a vida de vários seres vivos, incluindo-se o ser humano (AUGELI *et al.*, 2005; BAIRD, 2002; LEOPOLD *et al.*, 2011; HACON *et al.*, 2009).

Com base nessa problemática, muitas agências brasileiras estabeleceram limites legais quanto à concentração máxima permitida para mercúrio em diferentes tipos de amostras, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de referência e limites legais para concentração de mercúrio (DURÃO JUNIOR, 2010).

Amostras	Limite máximo permitido
Água potável: (ANVISA, 2004).	0,001 mg L ⁻¹
Água subterrânea: (CONAMA, 2008)	
Consumo humano	0,001 mg L ⁻¹
Dessedentação de animais	0,01 mg L ⁻¹
Irrigação	0,002 mg L ⁻¹
Recreação	0,001 mg L ⁻¹
Águas superficiais (água doce) (CONAMA, 2005)	
Classe especial e classe 1:	0,002 mg L ⁻¹
Classe 2:	0,002 mg L ⁻¹
Classe 3:	0,002 mg L ⁻¹
Classe 4:	0,002 mg L ⁻¹
Material dragado (sedimento de fundo de rio): (CONAMA, 2004)	
Nível 1:	0,170 mg kg ⁻¹
Nível 2:	0,486 mg kg ⁻¹
Solo (CETESB, 2005)*	
Valor de referência de qualidade:	0,05 mg kg ⁻¹
Valor de prevenção:	0,5 mg kg ⁻¹
Valor de intervenção:	
• Área agrícola APMáx:	12 mg kg ⁻¹
• Área residencial:	36 mg kg ⁻¹
• Área industrial:	70 mg kg ⁻¹
Peixe (ANVISA, 1998).	
Peixes e produtos de pesca:	0,5 mg kg ⁻¹
Peixes predadores:	1,0 mg kg ⁻¹

* As medidas foram avaliadas em mg kg⁻¹ de peso seco das amostras.

1.4 CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO

A contaminação por mercúrio tem sido reconhecida como um importante problema de saúde pública há mais de 50 anos, principalmente por seus efeitos irreversíveis sobre o desenvolvimento do sistema nervoso, como ocorreu nos trágicos episódios de intoxicação humana no Japão e no Iraque (HACON *et al.*, 2009).

O ser humano pode ser intoxicado por mercúrio pela participação na cadeia alimentar ou pelo contato direto com o mercúrio na forma líquida ou de vapor (GUILHEN *et al.*, 2010). A intoxicação por espécies de mercúrio metiladas pode levar a muitos danos devido a sua alta neurotoxicidade (como o retardo mental, paralisia cerebral, cegueira, disartria, danos sensoriais, danos motores graves, dentre outras repercussões neurológicas irreversíveis) e efeitos adversos ao sistema cardiovascular (HACON *et al.*, 2009). Estes problemas são decorrentes da atividade do metil ou dimetilmercúrio no bloqueio do sítio ativo de enzimas, interferência na síntese de proteínas, ou impossibilitando a incorporação de timina no DNA (WALCARIUS *et al.*, 2004).

Assim, a exposição humana ao metilmercúrio e a outros compostos organomercuriais, bem como para outros seres vivos é potencialmente grave, com repercussões patológicas muitas vezes irreversíveis e em alguns casos com alto índice de mortalidade (MICARONI *et al.*, 2000).

1.5 BIODISPONIBILIDADE DO MERCÚRIO

O ciclo biogeoquímico do mercúrio, o fenômeno de bioacumulação e a possível toxicidade aos seres vivos são todos processos que estão diretamente relacionados com a disponibilidade das espécies de mercúrio no meio ambiente. Esta biodisponibilidade é dependente de determinados fatores ou espécies químicas de interesse ambiental que são capazes de controlá-la, isto é, tornando as espécies mercuriais mais ou menos disponíveis no meio ambiente em que estão presentes.

No caso dos processos de metilação, estes levam ao aumento da biodisponibilidade de mercúrio. Por outro lado, a presença de íons sulfeto e de anaerobiose tendem a diminuí-la pela formação do precipitado pouco solúvel de sulfeto de mercúrio(II), HgS (LEOPOLD *et al.*, 2011; MICARONI *et al.*, 2000). Outras espécies que acabam desempenhando a mesma função são os ligantes de ocorrência natural. Estes atuam na diminuição da biodisponibilidade do mercúrio pela formação de complexos com seus respectivos íons, com destaque aos ligantes heterogêneos de ocorrência natural, os quais possuem uma maior capacidade de interagir com espécies metálicas por meio de processos de adsorção/complexação em relação aos ligantes simples (Cl^- , CO_3^{2-} , OH^- , etc) presentes no meio ambiente (BUFFLE, 1990).

A adsorção em superfícies minerais ou orgânicas é o principal mecanismo de retenção de íons metálicos em águas naturais. Ao se levar isso em consideração, a concentração total de um elemento acaba não sendo um parâmetro adequado para avaliação da sua reatividade, biodisponibilidade e toxicidade no meio ambiente ou em meios biológicos.

Com isso existe uma conscientização crescente da importância da análise de especiação química de elementos traço em amostras de ambientes aquáticos, solos e sedimentos, visto que ligantes homogêneos e heterogêneos exercem um controle na atividade desses elementos, desempenhando um papel importante na manutenção da vida (BUFLE, 1990; LEEUWEN e TOWN, 2003).

2 LIGANTES HETEROGÊNEOS DE OCORRÊNCIA NATURAL

2.1 DEFINIÇÃO, CARACTERÍSTICAS E CLASSIFICAÇÕES

Os ligantes heterogêneos de ocorrência natural (LHONs) recebem essa denominação devido a apresentarem tanto heterogeneidade de caráter físico quanto químico. Essa classificação e heterogeneidade são devidas a esses ligantes possuírem características comuns como: a alta e variável massa molar (10^2 - 10^6 g mol⁻¹), o grande número de sítios ionizáveis (grupos orgânicos) por molécula, as elevadas áreas superficiais, a elevada capacidade de troca catiônica, as fortes propriedades polieletrólíticas e polidispersivas e a capacidade de interações com íons metálicos. A última característica é o resultado das demais características, o que torna essa classe de compostos de alto interesse ambiental e tema de pesquisa em todo o mundo, devido principalmente à sua capacidade de controle da biodisponibilidade de nutrientes e espécies contaminantes no meio ambiente (FENG *et al.*, 2005).

Os LHONs podem ser classificados quanto a sua natureza química como orgânicos e inorgânicos. Entre os ligantes orgânicos destacam-se as substâncias húmicas, polissacarídeos e superfícies externas de membranas celulares, cujos sítios de ligação a cátions metálicos podem ser constituídos em larga extensão por grupos carboxílicos e hidroxílicos de natureza alifática ou aromática, além de grupos amina e sulfídricos, em menor extensão. Apresentam heterogeneidade física, devido a diferenças de tamanho nas moléculas, e química, graças à diversidade de sítios de ligação, citando-se como exemplo a constituição dominada por grupos carboxílicos e fenólicos, principalmente (BUFLE, 1990).

Como exemplo de LHONs orgânicos tem-se as substâncias húmicas, em especial os ácidos húmico e fúlvico. Essas substâncias são uma complexa mistura de compostos formados da degradação de matéria orgânica, como plantas e animais no ambiente, correspondendo de 50 a 80% da matéria orgânica natural em águas, solos e sedimentos. Tais compostos têm a capacidade de se adsorver sobre partículas minerais, como no caso de argilomineraias, afetando suas propriedades coloidais e de agregação em solos e ambientes aquáticos (ABATE e MASINI, 2002 e 2003; DE AZEVEDO e NOVAKI, 2008). As substâncias húmicas são macromoléculas complexas, constituídas de diferentes estruturas aromáticas e alifáticas, ricas em grupos funcionais contendo oxigênio, sendo consideradas como associações supramoleculares de moléculas heterogêneas relativamente pequenas por meio de interações de Van der Waals, π - π , CH- π e ligações de hidrogênio (PICCOLO *et al.*, 2002 e 2007).

Por sua estrutura complexa e variável, as substâncias húmicas apresentam importante papel ambiental na biodisponibilidade de metais (transporte, acúmulo e concentração de espécies metálicas (MELAMED *et al.*, 2000; ABATE e MASINI, 2002), na interação com compostos orgânicos antropogênicos (como pesticidas, ÚRIO, 2011). Além disso, podem atuar na cadeia alimentar planctônica através da alteração da turbidez e da interação com nutrientes, modificando a produção primária (BERBEL *et al.*, 2001; DE AZEVEDO e NOVAKI, 2008).

Em relação aos LHONs inorgânicos se tem os argilominerais. Estes são a combinação de óxidos hidratados de alumínio, ferro e manganês, silicatos, etc., sendo caracterizados por sua heterogeneidade física (porosidade, área superficial, tamanho de partícula etc.) e química (sítios de ligação constituídos por grupos silanol e aluminol, por exemplo) (BUFLE, 1990).

São exemplos de grupos de argilominerais as caulinitas e as vermiculitas, dentre outros. Esses LHONs são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros de silício (tetracoordenado) e octaédricos de alumínio (hexacoordenado). Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos de oxigênio e por íons hidroxila que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com algum grau de substituição isomórfica. A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 μm . Eles podem ser classificados de acordo com suas semelhanças em composição química e estrutura cristalina (DE AGUIAR *et al.*, 2002; PERALTA, 2009; COELHO *et al.*, 2007).

Quanto à classificação cristalina podem ser do tipo 1:1 ou 2:1, a qual se refere à organização dos diferentes tipos de camadas cristalinas. Quando se tem uma camada de alumina octaédrica entre duas tetraédricas de sílica o argilomineral é classificado como 2:1 (Figura 3A), e quando se tem a presença de uma camada de alumina e outra de sílica, 1:1. Outra característica peculiar dos argilominerais é o seu espaçamento basal ou espaço interlamelar (Figura 3B), o que confere a esta categoria de compostos capacidade de troca catiônica interna (ABATE, 2003).

Figura 3. (A) Estrutura cristalina para argilominerais do tipo 2:1 (SILVA JUNIOR, 2007); (B) Espaçamento basal de um argilomineral (DE PAIVA *et al.*, 2008).

2.2 INTERAÇÕES DE LHONs COM ÍONS METÁLICOS

As interações entre os LHONs e íons metálicos ocorrem por processos adsortivos, de caráter físico, como por simples atração eletrostática, ou química, por formação de complexos superficiais, na qual efetivamente se tem uma ligação química. No caso das substâncias húmicas, isso ocorre por adsorção superficial, por meio, principalmente, da ligação entre grupos carboxílicos ou fenólicos, presentes em suas estruturas químicas, com espécies de íons metálicos (Figura 4A), e para os argilominerais de forma similar, mas com grupos silanóis (Figura 4B). No caso dos argilominerais há também o processo de adsorção interna devido à existência do espaçamento basal ou espaço interlamelar (Figura 4C), onde pode ocorrer a troca iônica de cátions metálicos em grupos silanóis internos (BUFFLE, 1990; PAIVA *et al.*, 2008; COELHO *et al.*, 2007).

Figura 4. (A) Reação entre grupos desprotonados do ácido húmico com íon metálico bivalente; (B) Reação entre grupos desprotonados de um argilomineral com íon metálico bivalente; (C) Grupos desprotonados presentes no espaçamento basal (BUFFLE, 1990).

As interações entre os LHON e os íons metálicos podem ser afetadas por fatores químicos (natureza química do ligante, pH, força iônica, estereoquímica e propriedades de hidratação do ligante), físicos (tempo de contato, agitação do meio, área superficial e temperatura) e biológico (atividade biológica) que podem definir uma maior ou menor interação. Essa influência é dependente da natureza do íon e do LHON envolvido num determinado caso de adsorção (tamanho do íon ou área superficial do LHON), bem como a variação de algum dos fatores (exemplo, aumento ou diminuição do pH e força iônica) (BUFFLE, 1990; FENG *et al.*, 2005; ABATE e MASINI, 2002).

2.3 MODIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS

A modificação de argilominerais pode levar a melhorias em propriedades adsorptivas de íons metálicos. A modificação pode ser de origem natural ou artificial, de maneira que os processos de modificação podem ser tanto físicos quanto químicos, para ambas as situações possíveis.

A modificação de argilominerais possui duas áreas principais de interesse de estudo. A primeira é a área ambiental, na qual se busca compreender a mobilidade de elementos traço num dado meio e como a interação entre argilominerais e outras espécies também de caráter adsorptivo atuam nesse processo, ou mesmo quanto à compreensão dos mecanismos envolvidos em relação à sorção de matéria orgânica (FENG *et al.*, 2005). Já a outra área de interesse é a tecnológica (DE AGUIAR *et al.*, 2002; VIEIRA DOS SANTOS e MASINI, 2007; SIEBERS *et al.*, 2009; DE PAIVA *et al.*, 2008), na qual se tem como objetivo a utilização de diferentes argilominerais e formas de modificação destes visando o estabelecimento de tecnologias alternativas, de baixo custo e mais eficientes para o tratamento de efluentes industriais, ou também para o desenvolvimento de tecnologias para pré-concentração de íons metálicos (DIAS FILHO *et al.*, 2006).

Para o caso de aplicações tecnológicas, os argilominerais, apesar de serem muitas vezes baratos ou de fácil obtenção, podem oferecer baixa ou nenhuma característica adsorptiva para um determinado íon metálico, tornando-os inadequados para determinados usos (SIEBERS *et al.*, 2009). Por outro lado, possuem características estruturais que facilitam sua modificação química, conferindo capacidade adsorptiva e tornando o argilomineral adequado para tratamento de efluentes e para outros propósitos, como proposto por VIEIRA DOS SANTOS e MASINI (2007) e SILVA JUNIOR *et al.* (2007) em seus estudos de interação de

Cd(II), Cu(II) e Pb(II) e Cu(II) e Ag(I), respectivamente, com vermiculita expandida por aquecimento; por FENG *et al.* (2005) para a determinação da contribuição de diferentes mecanismos de sorção de ácido húmico em caulinita e montmorilonita; por DIAS FILHO *et al.* (2006), que modificou montmorilonita organicamente para uso como pré-concentrador e para melhorar a seletividade de adsorção para Hg(II); e DE PAIVA *et al.* (2008), que descrevem possíveis aplicações para argilas organofílicas em sua revisão.

São exemplos de modificação de argilominerais: o aquecimento (Figura 5A), a adsorção superficial ou interna (Figura 5B), pilarização (Figura 5C), intercalação por troca-iônica, entre outras. Essas modificações têm por finalidade adsorver um ligante que tenha uma maior afinidade pelo íon metálico ou para simplesmente aumentar a área superficial do argilomineral, ou também aumentar o espaçamento basal, aumentando assim, a permeabilidade e conseqüentemente troca de cátions interna (VIEIRA DOS SANTOS e MASINI, 2007; SILVA JUNIOR *et al.*, 2007; FENG *et al.*, 2005; DIAS FILHO, 2006; PAIVA *et al.*, 2008; SIEBERS *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2009).

Figura 5. Formas de modificação de argilominerais. (A) argilomineral antes (a) e após submissão (b) ao aquecimento (SILVA JUNIOR *et al.*, 2007); (B) adsorção por um grupo internamente; (C) pilarização por metal.

3 ESTUDO DE INTERAÇÕES ENTRE LHONs E Hg(II)

Nas últimas décadas um grande interesse foi voltado para os estudos de interações entre LHON e espécies químicas metálicas potencialmente tóxicas ao meio ambiente. Tal interesse tem por finalidade a compreensão quanto ao papel dos LHON na mobilidade e biodisponibilidade desses potenciais contaminantes em nível de processos naturais e a nível tecnológico para o desenvolvimento de metodologias com a pretensão de uso no tratamento de efluentes industriais.

Para se estudar as interações entre o Hg(II) e os ligantes heterogêneos de ocorrência natural, se tem disponíveis várias técnicas analíticas para a determinação de mercúrio, como técnicas espectroscópicas (de emissão, absorção e fluorescência atômica), ativação por nêutrons (LOCATELLI *et al.*, 2010; BUFFLE, 1990; MICARONI *et al.*, 2000; XIAO *et al.*, 2006; LEOPOLD *et al.*, 2010) e técnicas eletroanalíticas, como as técnicas voltamétricas, as quais foram inicialmente propostas e atualmente foram escassamente reportadas na literatura para o desenvolvimento desses estudos (WU *et al.*, 1997; DIAS FILHO *et al.*, 2006).

Dentre essas técnicas, as voltamétricas, em especial a voltametria de redissolução anódica (ASV), ganham destaque devido a características, que as tornam adequadas para estudos envolvendo interações entre LHON e Hg(II) que são: a alta sensibilidade que permite estudos a níveis de concentração natural, a concentração de cátions metálicos a fatores de 100-1000, a mínima perturbação das condições químicas da amostra, a determinação da fração lábil de íons metálicos complexados, determinações multielementares e os menores custos de instrumentação (BERBEL *et al.*, 2001; SKOOG *et al.*, 2005; CHAKRABORTY *et al.*, 2007). Essas características permitem que as medidas sejam realizadas na presença do adsorvente/complexante (LHON) sem ser feito um tratamento prévio da amostra (processo de

centrifugação e/ou filtração), diferentemente das medidas espectroscópicas que exigem tal tratamento.

A técnica de voltametria de redissolução anódica é baseada em duas etapas. Na primeira delas aplica-se um potencial no eletrodo que seja suficiente para promover a redução e acumulação do Hg^{2+} (livre e lábil) sobre o eletrodo de trabalho de trabalho, usualmente feito de ouro. A quantidade de material acumulada no eletrodo durante esse tempo é controlada pela concentração livre ou lábil do metal em solução, sendo determinada pelas constantes cinéticas de dissociação e pelo coeficiente de difusão dos complexos, bem como pela espessura da camada de difusão durante a etapa de acumulação. Na segunda etapa aplica-se uma varredura de potencial no sentido anódico, promovendo a reoxidação do metal, monitorando-se a corrente gerada. Por fim se obtém um voltamograma (gráfico de potencial em função da corrente) no qual, usualmente, a corrente de pico é proporcional à concentração do metal livre no bojo da solução, mais a fração lábil que se dissocia dos complexos na escala de tempo do experimento (WU *et al.*, 1997; GIACOMINO *et al.*, 2008; BERNALTE *et al.*, 2011; LEEUWEN e TOWN, 2003; SKOOG *et al.*, 2009).

Apesar das características bastante atrativas e adequadas para os estudos de interação entre Hg(II) e LHON, a ASV apresenta algumas limitações. Dentre essas limitações se tem a baixa robustez do método, que pode ser decorrente, por exemplo, da diferença de posicionamento dos eletrodos na cela eletroquímica entre as medidas voltamétricas, que pode gerar imprecisão entre medidas. Outra limitação esta relacionada à etapa de redissolução, na qual uma concentração relativamente alta do metal é gerada nas camadas de solução adjacentes à superfície do eletrodo, o que pode saturar os sítios de ligação dos ligantes ali presentes, mesmo que os ligantes estejam em grande excesso em relação aos metais no bojo da solução. Esse fenômeno resulta em picos de corrente alargados e potenciais de pico deslocados para valores menos negativos do que os esperados. Outra limitação também seria

o pronunciado efeito de matriz, decorrente da distinção de meios de medidas entre a calibração e as medidas para os estudos de adsorção (BUFFLE, 1990; LEEUWEN e TOWN, 2003).

É bem conhecido o fato de que a concentração total de um metal não é um parâmetro adequado para avaliar sua reatividade e biodisponibilidade num determinado meio. Nesse sentido, a técnica eletroquímica de voltametria de redissolução anódica, sob condições adequadas de medida fornece a concentração do cátion metálico que se pretende estudar (neste caso o a espécie Hg(II)), ou sua concentração livre, em adição à fração lábil, com mínimo de modificação de amostra, podendo-se eliminar etapas de separação, filtração, centrifugação, etc., proporcionando também que a etapa de troca de meio seja feita de forma automatizada. Adicionalmente, a ASV é bastante suscetível à adsorção de compostos orgânicos na superfície do eletrodo de trabalho. Cadeias hidrofóbicas de substâncias húmicas são facilmente adsorvidas no eletrodo, passivando a superfície e impedindo as reações eletrolíticas dos metais traço na superfície do eletrodo, o que pode levar a irreprodutibilidade de medidas realizadas de forma sequencial (LEEUWEN e TOWN, 2003).

Uma estratégia para se evitar os problemas pela passivação do eletrodo de trabalho por adsorção de matéria orgânica e para se aumentar a robustez da técnica é a aplicação do sistema de análise por injeção sequencial (SIA, do inglês *sequential injection analysis*), metodologia em fluxo originalmente proposta por RUZICKA e MARSHALL (1990) e em alguns casos empregada para determinação de elementos traço por detecções eletroquímicas (IVASKA e KUBIAK, 1997; GRUDPAN *et al.*, 2011; VIEIRA DOS SANTOS e MASINI, 2006; DA SILVA e MASINI, 2000).

O sistema SIA (Figura 6) consiste de uma bomba de pistão (ou peristáltica), uma única linha de transmissão e uma válvula rotatória ou seletora. Esta válvula é o componente principal do sistema, contendo de seis a dez portas, além de uma porta central, que tem acesso a cada uma das outras com a rotação da válvula. A ligação da válvula ao sistema de propulsão de líquidos é feita com uma bobina coletora conectada na porta central da válvula seletora. As outras portas desta válvula são conectadas a reagentes, amostra, padrões, detector, bobinas auxiliares, reservatório para acúmulo de resíduos etc. Um computador comanda a bomba e a válvula com um software apropriado para controle sincronizado do movimento de ambos, assim como a aquisição de dados do detector (RUZICKA e MARSHALL,1990; MASINI, 2008).

Figura 6. Representação esquemática do sistema de injeção sequencial (SIA) (MASINI, 2008).

O uso da técnica em fluxo permite o procedimento de troca de meio, ou seja, a troca da solução usada na etapa de deposição por outra para se efetuar a redissolução. Esse método pode ser feito manualmente, como reportado por WU *et al.* (1997), para medidas voltamétricas em modo estático. O mesmo procedimento pode também ser realizado em fluxo, no sistema SIA, como proposto por IVASKA e KUBIAK (1997), de modo que a solução da amostra seja bombeada pela cela durante a etapa de acumulação, seguida por uma solução transportadora de composição adequada (pH, concentração de tampão, etc) na

ausência do complexante/adsorvente e que ainda possa conter espécies químicas que auxiliam no processo de redissolução do metal. Isso contorna a distorção de sinal causado pela saturação dos sítios de adsorção na camada de difusão durante a etapa de redissolução, além do fato de se evitar o contato do eletrodo de trabalho com O_2 atmosférico, o que ocorre quando o processo de troca de meio é realizado manualmente pela troca da cela. Além disso, a associação das técnicas torna as medidas voltamétricas mais reprodutíveis (reprodutível transporte de massa), rápidas e práticas (VIEIRA DOS SANTOS e MASINI, 2006; DA SILVA e MASINI, 2000).

Outra possibilidade a ser explorada é a adoção do uso de eletrodos impressos (eletrodos descartáveis), sensores eletroquímicos pouco reportados na literatura até o momento (BERNALTE *et al.*, 2011) e com aplicação inédita neste trabalho para os estudos de interação entre Hg(II) e LHON. Esses eletrodos (Figura 7) vêm se mostrando tão eficientes quanto os eletrodos sólidos convencionais na realização das medidas voltamétricas, apresentando a vantagem da não necessidade de polimento, que por serem descartáveis eliminam a necessidade de regeneração de superfície (NASCIMENTO e ANGNES, 1998), necessitando apenas de um procedimento mais simples de voltametria cíclica para a sua ativação (BERNALTE *et al.*, 2011).

Figura 7. Sensor impresso (A) e seus respectivos eletrodos de trabalho (Au), auxiliar (C) e de pseudo-referência (Ag) e (B) o sensor impresso acoplado à célula de fluxo.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar as propriedades de remoção de Hg(II) de soluções aquosas pelos ligantes/adsorventes heterogêneos de ocorrência natural ácido húmico e vermiculita (visto a abundância do ácido húmico no meio ambiente e da alta capacidade de troca catiônica da vermiculita em relação a outros argilominerais), utilizando a técnica eletroquímica de voltametria de redissolução anódica (VRA).

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver uma metodologia de análise por injeção sequencial com detecção voltamétrica para determinar as concentrações de Hg(II) em solução para os estudos de adsorção e dessorção com ácido húmico e vermiculita.

Estudar os processos de adsorção por ácido húmico e vermiculita sob pH e força iônica (6,0 e 0,020 mol L⁻¹ NaNO₃, respectivamente) que mimetizem condições próximas de águas naturais, assim como estudos de dessorção em meio ácido para verificar a força de interação de Hg(II) com os ligantes empregados.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico Merck e Sigma-Aldrich. Para o preparo das soluções e suspensões foi usada água de elevada pureza, obtida por destilação em um destilador de vidro (MA 078, Marconi) e desionizada até resistividade $> 18 \text{ M}\Omega$ em um equipamento Simplicity 185, dotado de uma lâmpada UV, da Millipore. Para as pesagens de reagentes foram utilizadas balanças semi-analítica e analítica. As soluções e suspensões usadas foram: NaNO_3 0,2 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, HCl 0,3 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ácido cítrico 10% (m/v), HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, H_3COONH_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, NaOH $1,0 \times 10^{-3}$, 0,1 e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}$, 0,1 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, suspensão de vermiculita ($\sim 45 \text{ g L}^{-1}$, em meio NaNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,0), suspensão de ácido húmico $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} (em pH 6,0), solução padrão de 1000 mg L^{-1} de Hg^{2+} (Merck) em HNO_3 10% (v/v), etanol 95% (v/v), EGME (éter monoetílico de etileno glicol).

5.1.2 Instrumentação e Acessórios

Para o desenvolvimento das atividades do trabalho fez-se uso dos seguintes materiais: agitador orbital termostatizado (Marconi), agitadores magnéticos (Metrohm), agitador vortex para tubos (Heidolph, Reax control), balança analítica com precisão de 0,01 mg (Mettler Toledo, Modelo AB135-S); balança semi-analítica com precisão de 0,001 g (Marte, AL-500); bomba de vácuo (Gast, modelo DOA-P104-AA); célula de fluxo para sensores impressos (PalmSens); centrífuga Excelsa (Mod. 206BL, Fanem®); computador com software para controle de operações e aquisição de dados FIALab for Windows (Version 5.9.320, FIALab®); dessecador a vácuo; destilador de água (MA 078, Marconi); estufa de secagem (Quimis®); fotômetro de chama (Digimed, NK-2004); geladeira com congelador; pH metro (Metrohm, 654); pipetadores de diversas capacidades (Eppendorf Research; LabMate HT; Pipetiman, Gison); ponteiros com diversas capacidades; potenciostato portátil PalmSens (com software PSTrace 1.4. para controle e aquisição de dados) e acessórios; sensores impressos (Sensor-Au screen-printed, PalmSens); sistema FIALab 3500 para automação dos experimentos efetuando-se troca de meio entre a etapa de acumulação e a etapa de reoxidação; sistema de purificação de água Milli-Q (Simplicity 185, dotado de uma lâmpada UV, Millipore); Softwares para tratamento de dados (Microsoft® Office Excel®; Origin® 6.0 e 8.0, OriginLab Corporation); tubos para centrífuga, com capacidade de 15 e 50 mL (CentriStar™ Cap, Corning®, Corning Incorporated); microbureta com capacidade de 5,000 mL; cela de vidro com capacidade volumétrica de 50,0 mL dotada de uma “camisa” externa para a circulação de água termostatizada; banho termostático Ética 521D; Software MINEQL 4.6.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Preparo das suspensões de vermiculita

5.2.1.1 Suspensão de vermiculita em pH 6,0

A preparação de vermiculita monoiônica sódica foi baseada no procedimento proposto por REIS *et al.* (1996), que descreve a preparação da vermiculita na forma monoiônica potássica. Pesou-se 80 g de vermiculita num béquer de 800 mL e adicionou-se 250 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹. Agitou-se a suspensão obtida por 3h num agitador automático a 25°C. Após a agitação, fez-se a centrifugação da fração sólida (vermiculita protonada). Utilizou-se o mesmo procedimento com ácido cítrico 10% (m/v) para o tratamento da vermiculita, mas com agitação durante 10 minutos. Depois do tratamento por ácidos, com o objetivo de remoção dos cátions lixiviáveis, como K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺ e Ba²⁺, e trocá-los por H⁺ (VIEIRA DOS SANTOS e MASINI, 2007), procedeu-se a lavagem da vermiculita com água desionizada, realizada 5 vezes, sendo cada lavagem seguida de uma etapa de centrifugação. Tal etapa foi adotada com a finalidade da retirada de íons Cl⁻ provenientes do tratamento com HCl. Para verificar a eficiência das lavagens as frações sobrenadantes foram tratadas com uma solução de AgNO₃ 2,0 mol L⁻¹ (em meio acidificado com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹), até que não se observasse a precipitação de AgCl (sal branco), indicando que a concentração de Cl⁻ no sobrenadante era menor que 10⁻⁵ mol L⁻¹. Por fim, adicionou-se volume adequado de NaNO₃ 0,20 mol L⁻¹ na fração úmida de vermiculita num erlenmeyer (à um volume final de 500 mL) e submeteu-se a agitação por 24 h, para a obtenção de uma suspensão em meio de NaNO₃ 0,020 mol L⁻¹ (concentração adequada para ajuste de força

iônica e atuação como eletrólito suporte). Para a determinação da concentração de vermiculita na suspensão retirou-se alíquotas de 5,0 mL da mesma e fez-se a secagem a 70 °C em estufa, até peso constante, em duplicata e em frascos de vidro, descontando-se a massa de NaNO_3 . Por fim, acondicionou-se a suspensão a pH 6,0 pela adição de alíquotas de soluções de NaOH ($1,0 \times 10^{-3}$, 0,10 e 2,0 mol L^{-1}) com auxílio de um pHmetro e recalculou-se a concentração de vermiculita na suspensão levando-se em conta a diluição. Após 24 horas do ajuste, os valores de pH foram novamente medidos para verificar se o mesmo estava em torno de 6,0, e em caso contrário repetia-se o procedimento de ajuste.

5.2.1.2 Suspensão de vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0

A suspensão de vermiculita modificada por ácido húmico foi preparada pela mistura de 55 mL da suspensão de vermiculita em pH 6,0 com 75 mg de ácido húmico na forma do seu sal de sódio, e ajustou-se o volume a 250,0 mL com água desionizada. Deixou-se a suspensão sob agitação por 24 horas e após isso centrifugou-se a mesma para se remover o excesso de ácido húmico presente na fase líquida e lavou-se os sólidos recolhidos uma vez com água desionizada para se remover o restante do ácido húmico eventualmente presente. Por fim, dilui-se a 250,0 mL com solução de NaNO_3 0,020 mol L^{-1} , determinou-se, por pesagem da massa seca, a concentração da suspensão gerada e acondicionou-se a mesma a pH 6,0 com adição de NaOH a diferentes concentrações, recalculando-se a concentração devido a diluição.

Para o estudo de interação em sistema ternário (vermiculita modificada - ácido húmico em suspensão - Hg(II)), partiu-se da suspensão de vermiculita modificada e a esta acrescentou-se uma massa de ácido húmico afim de se obter uma suspensão de

aproximadamente 100 mg L^{-1} em ácido húmico. A concentração da suspensão foi determinada por pesagem da massa seca, descontando-se a massa de NaNO_3 .

5.2.2 Preparo da suspensão de ácido húmico

A suspensão de ácido húmico foi feita pela dissolução de uma massa adequada do sal sódico de ácido húmico a um volume final de 500 mL, a fim de se obter uma suspensão de 100 mg L^{-1} em ácido húmico. Posteriormente a solução resultante foi acondicionada a pH 6,0 pela adição de soluções diluídas de HNO_3 de diferentes concentrações.

5.2.3 Caracterização dos LHONs

5.2.3.1 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

Para a determinação da CTC do argilomineral vermiculita foi feita uma adaptação do método adotado por ABATE e MASINI (2003), originalmente proposto por HESSE (1971), e comumente usado também por outros pesquisadores na determinação de CTC (por exemplo, PERALTA, 2009). O método usado consiste na transferência de alíquotas de 5,00 mL da suspensão de vermiculita ($45,75 \text{ g L}^{-1}$) saturada com íons sódio para um tubo de centrífuga de 15 mL e centrifugação por 15 min. O sobrenadante obtido foi descartado e o sólido resultante foi tratado com 10 mL de etanol 95% durante 5 min sob forte agitação num agitador vortex, seguindo-se centrifugação por 5 min. Realizou-se este processo três vezes. Após isso, foi realizado o tratamento com 10 mL de acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0, repetindo-se o mesmo procedimento realizado para o etanol 95% e reservando-se os sobrenadantes obtidos.

Juntaram-se os sobrenadantes num balão volumétrico de 100,0 mL e avolumou-se com solução de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹. Foi feita uma diluição de 40 vezes da solução obtida num balão volumétrico de 100,0 mL, diluindo-se 2,50 mL da solução para 100,0 mL. Para a determinação da concentração de íons sódio extraídos durante o tratamento com acetato de amônio, preparou-se padrões de Na⁺ de 1,00; 2,50; 5,00 e 10,0 mg L⁻¹ e uma solução em branco, todas preparadas em meio de acetato de amônio 1,0 mol L⁻¹ e realizou-se as medidas de concentração de Na⁺ por fotometria de chama. A partir dos dados obtidos calculou-se a CTC da vermiculita contida na suspensão e comparou-se com dados encontrados na literatura.

5.2.3.2 Determinação do espaçamento basal

Com objetivo de se verificar o conteúdo de impurezas ou presença de outros argilominerais presentes na amostra de vermiculita escolhida para se efetuar os estudos de adsorção, optou-se em caracterizá-la pela técnica de difração de raios-X, procedimento usado por SANTOS *et al* (2002) e ALBERS *et al* (2002) para a caracterização de argilominerais, e ABATE e MASINI (2003) em estudos de interação de vermiculita com ácido húmico. Para tal propósito uma alíquota da suspensão de trabalho de vermiculita monossódica foi submetida a lavagens com água desionizada a fim de se eliminar o excesso de íons sódio, os quais eventualmente poderiam interferir no processo de difração dos raios-X e consequentemente na determinação do espaçamento basal do argilomineral. Após a obtenção do difratograma, o mesmo foi comparado com a literatura.

5.2.3.3 Determinação da área superficial total (AST)

A determinação da área superficial total (AST) de um determinado sólido pode ser realizada por vários métodos descritos na literatura, dentre eles destacam-se o método de adsorção por líquidos polares, tais como por éter monoetílico de etileno glicol (conhecido como método EGME), método de adsorção por azul de metileno (método de titulação e teste de ponto) ou método por adsorção de N₂, alguns destes métodos foram comparados em estudos de YUKSELEN e KAYA (2006) e usados em pesquisas de CHLOU e RUTHERFORD (1993). Como outra forma de caracterizar a vermiculita, a determinação da AST é fundamental para verificar se tal característica do argilomineral se enquadra ou é concordante com os trabalhos de outros pesquisadores. Para a determinação da AST da vermiculita foi usado o método descrito por ABATE e MASINI (2003), o qual é baseado em um método muito utilizado para tais finalidades (YUKSELEN e KAYA, 2006; CHLOU e RUTHERFORD, 1993).

Para isso aferiu-se a massa de 3 béqueres vazios (massa inicial) com capacidade de 50 mL aos quais foram adicionadas alíquotas de 5,00 mL da suspensão de vermiculita. As suspensões foram submetidas a secagem em estufa a 50 °C até peso constante, o que foi verificado procedendo-se pesagens e recolocação dos recipientes em estufa a mesma temperatura. Repetiu-se o processo a cada 30 minutos até se obter peso constante. Após isso, os béqueres foram mantidos em dessecador sob pressão reduzida por 48 horas. Aos béqueres contendo as massas do argilomineral acrescentaram-se cuidadosamente porções de 0,50 mL de EGME (volume final de 1,5 mL), até a obtenção de uma pasta homogênea. Os béqueres foram mantidos em dessecador por 30 minutos, e em seguida foi feita a sucção pela bomba de vácuo para a secagem do excesso de EGME. Efetuaram-se pesagens dos béqueres até massa constante repetindo-se o procedimento. Por meio do acréscimo de massa correspondente

calculou-se a área superficial total para a vermiculita pela seguinte equação, descrita por YUKSELEN e KAYA (2006):

$$AST = \frac{M_a}{0,00028.M_s} \quad (01)$$

Onde:

AST = área superficial total ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$);

M_a = massa de EGME adsorvida pelo sólido (g);

M_s = massa do sólido seco (g);

0,00028 = massa de EGME necessária para formar uma camada monomolecular por metro quadrado de superfície (g m^{-2}).

5.2.3.4 Caracterização ácido-base do ácido húmico

A determinação das concentrações e pKa dos sítios ionizáveis da amostra de ácido húmico foi realizada por titulação potenciométrica com solução padrão de NaOH 0,08407 mol L⁻¹ da suspensão de ácido húmico, procedimento adotado COLOMBO *et al.* (2007), originalmente proposto por ALEIXO *et al.* (1992). As titulações foram efetuadas em uma cela de vidro com capacidade volumétrica de 50 mL dotada de uma “camisa” externa para a circulação de água termostatizada a $25,0 \pm 0,1$ °C com o auxílio de um banho termostático Ética 521D. Foi acoplada uma tampa contendo aberturas suficientes para a adaptação de eletrodos, o conector da bureta automática do sistema FIALab 3500 e o tubo que injetava nitrogênio previamente borbulhado em água desionizada. Titulações ácido base foram

realizadas com 25,00 mL de suspensão de ácido húmico na concentração de $0,500 \text{ g L}^{-1}$ e em NaNO_3 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Incrementos de 10 a 100 μL de solução de NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados, cobrindo-se a faixa de pH entre 3,0 e 11,5. Cerca de 140 pontos de volume e potencial foram tomados por titulação, que foi feita em duplicata. Os dados das titulações foram tratados pelo método de linearização de curvas de titulação ácido base com funções de Gran modificadas (ALEIXO *et al.*, 1992; COLOMBO *et al.*, 2007).

5.2.4 Desenvolvimento do sistema de medidas voltamétricas em fluxo SIA-SWV

Para a realização de medidas voltamétricas no sistema SIA-SWV (Figura 8), programou-se tanto o software para controle e aquisição de dados do potenciostato quanto o usado para controle dos componentes do sistema SIA de maneira que os processos de aspiração e dispensa de volumes fossem sincronizados com os tempos de condicionamento, deposição e equilíbrio na célula eletroquímica.

Figura 8. Sistema SIA-SWV desenvolvido para estudos de adsorção com Hg(II), com válvula da seringa (5,00 mL) com fluxo bidirecional; bobina coletora de 3 m de tubo de Teflon com d.i. de 0,8 mm e volume interno de 1,5 mL; válvula seletora rotatória de oito portas (selecionada, na figura, na porta 1, para aspiração de amostra); sistema de detecção acoplado a potenciostato portátil.

5.2.4.1 Procedimento para determinações de Hg(II) no sistema SIA-SWV

Inicialmente foi feita a ativação dos eletrodos impressos, processo baseado no trabalho de BERNALTE *et al.* (2011), no qual a ativação foi feita em HCl 0,050 mol L⁻¹ (solução transportadora usada para preenchimento da célula eletroquímica) por 5 ciclos de voltametria cíclica nas seguintes condições: potencial e tempo de condicionamento de 0,7 V e 15 s, respectivamente, e varredura de potencial na faixa de 0 a 0,7 V a 0,050 V s⁻¹.

Com o eletrodo ativado e com os softwares de controle do potenciostato e do sistema SIA programados, inicializa-se simultaneamente ambos os programas dando sequência à análise:

1º) Limpeza e Condicionamento da Cella Eletroquímica: Inicialmente aplica-se um potencial de 0,70 V vs Ag/AgCl por 70 s. Durante esse período uma série de operações é efetuada pelo sistema SIA: a válvula da bomba de pistão é posicionada para a aspiração (sentido In) de 2500 μL de solução transportadora de HCl 0,10 mol L^{-1} a 200 $\mu\text{L s}^{-1}$. Em seguida a válvula da seringa é comutada para a posição Out de forma a se dispensar 1000 μL da solução transportadora na célula eletroquímica (porta 2 da válvula rotatória) a uma vazão de 100 $\mu\text{L s}^{-1}$. Em seguida aspira-se 100 μL de ar (porta 7) a 50 $\mu\text{L s}^{-1}$ seguidos de 500 μL da solução de NaNO_3 0,02 mol L^{-1} em pH 6,0 (porta 3 da válvula rotatória) para a bobina coletora. Parte dessa solução (300 μL) é injetada na cela de fluxo. Com esses procedimentos procurou-se manter inalterado o pH da solução (6,0) na qual se está estudando a interação entre Hg(II) e o adsorvente, evitando a dispersão da solução da amostra com a solução transportadora.

2º) Etapa de Deposição: Feito o processo de condicionamento e preparação do sistema para o recebimento da solução padrão ou amostral, são aspirados 250 μL (pela porta 1 da válvula rotatória) de solução padrão ou amostra de Hg(II) para a bobina coletora do sistema. Durante esse procedimento o potenciostato passa a aplicar o potencial de 0,30 V vs Ag/AgCl por 32 s para efetuar a redução de Hg(II) livre e/ou lábil. Depois da aspiração deste volume a bomba de pistão passa a dispensá-lo para a célula (porta 2 da válvula rotatória) sob uma vazão de 30 $\mu\text{L s}^{-1}$;

3º) Eliminação da bolha de ar e troca de meio: ainda aplicando-se o potencial de 0,30 V (deposição) a bolha de ar é eliminada do sistema através da porta 4 bombeando-se 800 μL de solução à vazão de 200 $\mu\text{L s}^{-1}$. Em seguida a válvula rotatória novamente comuta para a porta 2 e a bomba de pistão dispensa 250 μL de solução transportadora ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) a 50 $\mu\text{L s}^{-1}$, efetuando a troca de meio. Logo em seguida o fluxo é parado.

4º) Etapa de Redissolução: Por fim se tem a etapa de redissolução com aplicação de uma varredura de potencial de 0,1 a 0,7 V, por meio da aplicação de pulsos voltamétricos de onda quadrada, a uma frequência de 100 Hz;

5º) Etapa de limpeza: Após a obtenção do voltamograma, a solução transportadora ainda contida na seringa é injetada através da porta 2 em direção ao descarte (200 $\mu\text{L s}^{-1}$) efetuando a limpeza da cela eletroquímica, deixando o sistema pronto para a realização de uma nova análise.

5.2.5 Estudo cinético de adsorção de Hg(II)

5.2.5.1 *Ácido húmico*

Com a finalidade de se determinar o tempo de contato necessário a ser adotado no estudo de adsorção entre ácido húmico e Hg(II) , preparou-se um experimento no qual uma solução contendo concentrações iniciais de 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em Hg(II) e 25 mg L^{-1} em ácido húmico foi colocada em agitação, realizando-se determinações periódicas da fração livre/lábil de Hg(II) , abrangendo um intervalo de tempo de 4 a 130 min por meio do sistema SIA-SWV.

5.2.5.2 Vermiculita

Com o objetivo de se determinar o tempo de contato necessário a ser adotado no estudo de adsorção entre vermiculita e Hg(II), experimentos similares ao descrito no item 5.2.5.1 foram realizados em concentrações inicial de Hg(II) $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ para diferentes tubos de centrífuga de 15 mL e uma relação massa/volume de 10 g L^{-1} em vermiculita, sendo que adotou-se um tempo de contato para cada ensaio, de modo a abranger de 2 a 48 h. Após atingido o tempo de contato pré-definido, os tubos com suspensão foram centrifugados. A solução sobrenadante (cerca de 9,5 mL) contendo a fração livre de Hg(II) foi acidificada com uma alíquota de 600 μL de uma solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, para que solução apresentasse uma concentração próxima àquela da solução transportadora, cerca de $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl. A concentração de Hg(II) livre foi determinada por voltametria de redissolução anódica no sistema em fluxo SIA-SWV.

5.2.6 Estudo de interação entre Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 no sistema SIA-SWV

O estudo baseou-se no preparo de suspensões em tubos de centrífuga para a interação entre Hg(II) e ácido húmico em tubos de centrífuga de 15 mL, nos quais foram preparadas soluções com concentrações de Hg(II) de 1,0 a $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (segundo a Tabela 2), por adições de alíquotas de soluções estoques de Hg^{2+} 20 e $200 \mu\text{mol L}^{-1}$, com o acréscimo de volumes fixos a 2500 μL de suspensão de ácido húmico 100 mg L^{-1} em meio de NaNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ para manter a força iônica constante e atuar como eletrólito suporte. Isso foi obtido pela adição de 200 μL de solução de NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diluição até o volume final de 10,0 mL com água desionizada. Todas as soluções e suspensão usadas tiveram seu pH ajustado a

6,0 por adição de NaOH ou HNO_3 $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, de acordo com a necessidade, com medidas de pH feitas com o auxílio de um eletrodo combinado de vidro acoplado a um pH metro. Mediu-se também o pH das soluções contendo ácido húmico e Hg(II) para verificar se as misturas das soluções resultaram em pH 6,0 e, em caso negativo, ajustou-se o pH dos mesmos, da mesma forma como para as soluções e suspensões cujo o pH foi previamente acondicionado.

Após o tempo definido pelo estudo cinético, procedeu-se com as medidas por voltametria de redissolução anódica no sistema em fluxo SIA-SWV desenvolvido e com parâmetros de medida otimizados.

5.2.7 Estudo de interação entre Hg(II) e vermiculita em pH 6,0 no sistema SIA-SWV

Sob as mesmas condições descritas no procedimento do item 5.2.6, o estudo baseou-se na realização de experimentos de interação entre Hg(II) e vermiculita em tubos de centrífuga de 15 mL com concentrações iniciais de Hg(II) de $1,0$ a $100,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, partindo-se de soluções e suspensão acondicionadas previamente em pH 6,0.

Após o preparo das suspensões os tubos foram agitados por um período de 24 horas em câmara incubadora com agitação orbital e controle de temperatura ($25,0 \pm 0,5^\circ \text{ C}$). As suspensões foram então centrifugadas e a solução sobrenadante (com volumes variando entre $1,0$ a $9,5 \text{ mL}$, dependendo do fator de diluição necessário para os diferentes experimentos) foi acidificada com uma alíquota de $600 \text{ } \mu\text{L}$ de uma solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diluída a $10,0 \text{ mL}$ com água desionizada, gerando uma concentração final de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl. Finalmente, a concentração livre de Hg(II) nessas soluções foram determinadas no sistema SIA-SWV.

5.2.8 Estudo de interação entre Hg(II) e vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 no sistema SIA-SWV

O estudo baseou-se no mesmo procedimento apresentado na seção 5.2.7, mas utilizando-se a suspensão de vermiculita modificada.

5.2.9 Estudo de interação entre Hg(II) e vermiculita modificada por ácido húmico na presença de ácido húmico em suspensão em pH 6,0 no sistema SIA-SWV

O estudo baseou-se no mesmo procedimento apresentado na seção 5.2.7, mas utilizando-se a suspensão de vermiculita modificada na presença de ácido húmico em suspensão a uma concentração de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$.

5.2.10 Estudo de interação entre Hg(II) e ácido húmico em diferentes pHs e forças iônicas

Para se avaliar o efeito da variação do pH no processo de adsorção entre ácido húmico e Hg(II) preparou-se ensaios em concentração inicial de $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em Hg(II) e $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ em ácido húmico e ajustou-se o pH destes na faixa de 2 a 8, com soluções de NaOH de concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$, 0,10 e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, de acordo com a necessidade, e aguardou-se um tempo de 5 min para se verificar se o pH mantinha-se inalterado e em caso negativo se fez o reajuste do mesmo. Após o tempo de contato sob agitação realizou-se as medidas voltamétricas no sistema SIA-SWV e verificou-se a diferença nas porcentagens de adsorção para os diferentes pH analisados.

Já para estudar a influência da variação da força iônica no processo de adsorção entre ácido húmico e Hg(II) preparou-se ensaios em concentração de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Hg(II) e 25 mg L^{-1} em ácido húmico e ajustou-se a força iônica destes a 0,2, 0,02 e $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ com NaNO_3 . Após o tempo de equilíbrio realizou-se as medidas voltamétricas no sistema SIA-SWV e verificou-se a diferença nas porcentagens de adsorção para as diferentes forças iônicas avaliadas.

5.2.11 Estudo de dessorção por HCl $0,06 \text{ mol L}^{-1}$

Após a realização dos diferentes estudos de adsorção, submeteu-se os mesmos adsorventes ao estudo dessorção pela adição de $600 \mu\text{L}$ de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, afim de se gerar um concentração final de aproximadamente $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, concentração próxima a da solução transportadora de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Agitou-se os tubos de centrifuga por cerca de 30 minutos e feito isso repetiram-se as medidas voltamétricas no sistema SIA-SWV. Por meio dos dados de corrente de pico obtidos foram construídas as isotermas de dessorção e sendo as mesmas comparadas as isotermas de adsorção, para se verificar a reversibilidade frente a dessorção em meio de HCl $0,06 \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.12 Tratamento de dados

5.2.12.1 Aplicação dos Modelos de Isotermas de adsorção

A partir dos dados de corrente de pico provenientes dos voltamogramas correspondentes aos experimentos de interação entre Hg(II) e os diferentes adsorventes empregados (ácido húmico, vermiculita, vermiculita modificada), calculou-se as concentrações de Hg(II) pela aplicação das curvas analíticas (construídas nos dias dos mesmo experimentos), denominadas concentrações de Hg(II) no equilíbrio. Pela diferença entre as concentrações iniciais adotadas e as concentrações no equilíbrio após o processo de adsorção/complexação é obtida a concentração de Hg(II), e esta por sua vez permite calcular a quantidade de matéria de Hg(II) adsorvido. Com os dados de quantidade de matéria para cada experimento de interação (realizados em diferentes concentrações iniciais de Hg(II)) e as massas do adsorventes (constante para todos os experimentos), construiu-se as isotermas correspondentes aos processos de adsorção realizados, plotando-se a quantidade de matéria de Hg(II) adsorvida por massa de adsorvente ($\mu\text{mol g}^{-1}$) *versus* a concentração de Hg(II) no equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$).

Ao se montar a isoterma verifica-se o grau de interação entre o Hg(II) e o adsorvente empregado, de maneira que dependendo do tipo de carácter de isoterma obtido se escolhe o modelo que melhor ajusta os dados dos estudos de interação, como exemplo, se tem normalmente a aplicação do modelo de Langmuir para isotermas que representam um processo adsorativo de afinidade elevada entre adsorvente/adsorbato, como descrito por ABATE (2003). Pela aplicação do modelo de Langmuir se obtém parâmetros tais como a capacidade máxima de adsorção do adsorbato usado e um parâmetro relacionado a energia

livre correspondente ao processo de adsorção, conforme mostrado pelas equações que definem o modelo de Langmuir, nas formas não linear e linear, respectivamente, frequentemente usado por pesquisadores na área de estudos de adsorção/complexação (FENG *et al*, 2005; ABATE e MASINI, 2005):

$$Q = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (02)$$

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_{max} b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (03)$$

Onde:

Q = concentração de Hg(II) adsorvida por massa de adsorvente;

Q_{max} = capacidade máxima de adsorção de Hg(II);

b = termo relacionado com a energia livre do processo de adsorção;

C_e = concentração de Hg(II) no equilíbrio.

Já pela aplicação do modelo de Freundlich os parâmetros a serem obtidos são a capacidade e intensidade de adsorção, como mostrado pelas equações que definem o modelo de Freundlich, em suas formas linear e não linear:

$$\log Q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (04)$$

$$Q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (05)$$

Onde:

Q = concentração de Hg(II) adsorvida;

K_f = capacidade de adsorção;

$1/n$ = intensidade de adsorção;

C_e = concentração de Hg(II) em equilíbrio.

Assim após se aplicar o modelo mais adequado para cada caso de isoterma proveniente dos estudos de interação entre Hg(II) e os LHONs, foram feitas as devidas comparações entre os parâmetros obtidos pela aplicação dos modelos afim de se definir qual das situações estudadas apresenta uma maior capacidade de interação com Hg(II). Além disso, procurou-se também comparar estes parâmetros com os da literatura.

5.2.12.2 Cálculo de $[Hg(II)]$ e $[Hg(II)L]$ a partir de medidas voltamétricas em meio complexante

Como o estudo de interação entre ácido húmico e Hg(II) foi feito com medidas sendo realizadas na ausência e presença do ligante, a partir das diferenças nos dados gerados pode-se ter evidências da labilidade do complexo formado. Baseando-se no pressuposto de que os complexos formados poderiam ser lábeis e termodinamicamente estáveis (interpretação dada por BUFFLE, 1990, VAN LEEUWEN *et al*, 1989) reconstruiu-se as isotermas de adsorção levando-se em consideração o coeficiente de difusão médio para os complexos (coeficiente de difusão menor que o íon metálico livre), conforme descrito a seguir.

A corrente de pico em meio não complexante (NaNO_3 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$) é dada pela expressão:

$$i_p = BD_{\text{Hg(II)}}^r C_{\text{Hg(II)}} \quad (06)$$

Onde:

i_p = corrente de pico;

D = coeficiente de difusão dos íons Hg^{2+} , definido como $9,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ por DANWANICHAKUL E DANWANICHAKUL (2009);

r = constante empírica cujo valor varia entre $1/2$ e $2/3$ (PINHEIRO, 1994), sendo adotado o valor de $1/2$ no presente trabalho;

$C_{\text{Hg(II)}}$ = concentração analítica de Hg(II) ;

B = Parâmetro constante que depende do número de elétrons envolvidos na reação redox, vazão na cela de fluxo, área do eletrodo e tempo de deposição. O valor de B pode ser estimado a partir do coeficiente angular da curva analítica em meio não complexante.

No meio complexante contendo ácido húmico o coeficiente de difusão do cátion metálico deve ser substituído por um coeficiente de difusão médio para cada $C_{\text{Hg(II)}}$, uma vez que não somente o íon livre pode ser reduzido no eletrodo, mas também a fração lábil dos cátions complexados. Devido ao fato de que o ácido húmico é constituído por uma estrutura macromolecular, os complexos de Hg(II) apresentam um coeficiente de difusão menor do que aquele do íon livre (ou daqueles para complexos envolvendo ligantes de estruturas relativamente simples em comparação às das substâncias húmicas). Assim, em um meio contendo ácido húmico na mesma força iônica usada para construção da curva analítica

(NaNO₃ 0,020 mol L⁻¹) e assumindo-se que os complexos são lábeis, a equação 06 pode ser reescrita como:

$$i_p^L = B\bar{D}^r C_{Hg(II)} \quad (07)$$

Onde:

i_p^L = corrente de pico lida na presença de ácido húmico e $\bar{D}$ é o coeficiente de difusão médio, o qual pode ser obtido pela relação:

$$\frac{I_p^L}{I_p} = \left(\frac{\bar{D}}{D_{Hg(II)}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (08)$$

O valor de $\bar{D}$ é ponderado pela sua proporção relativa a $C_{Hg(II)}$ de acordo com a equação (PINHEIRO *et al.*, 1994):

$$\bar{D} = \frac{D_{Hg(II)}[Hg(II)] + D_{Hg(II)L}[Hg(II)L]}{C_{Hg(II)}} \quad (09)$$

Onde:

$[Hg(II)L]$ = concentração de Hg(II) complexado no equilíbrio;

$D_{Hg(II)L}$ = coeficiente de difusão para o complexo Hg(II)L; cujo valor pode ser estimado a partir do coeficiente angular dos primeiros pontos da curva de titulação de ácido húmico com Hg(II), situação na qual a contribuição de Hg(II) livre é muito pequena para a corrente de pico (condição de baixo grau de ocupação dos sítios de complexação). Para isso se usou o valor do

termo B (equação 6), obtido a partir da curva analítica e que, sob as condições reprodutíveis de transporte de massa proporcionado pelo sistema SIA, deve ser o mesmo para os experimentos na presença de ácido húmico, dado que os eletrodos, a reação eletrolítica, a temperatura, o pH e a força iônica foram os mesmos nos dois casos. A partir dessas considerações obteve-se um valor de $D_{Hg(II)L} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A equação 9 permite o cálculo da concentração em equilíbrio de $Hg(II)$, ou seja, $[Hg(II)]$. O valor de $[Hg(II)L]$ é obtido pelo balanço de massa:

$$[Hg(II)L] = C_{Hg(II)} - [Hg(II)] \quad (10)$$

Com os valores de $[Hg(II)]$ e $[Hg(II)L]$, plotou-se as novas isotermas de adsorção e foram aplicados os modelos de tratamento mais adequados aos casos avaliados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 MECANIZAÇÃO DAS MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS COM O SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO SEQUENCIAL (SIA-SWV)

Para estudar a interação entre ácido húmico/vermiculita e Hg(II) foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia para medidas voltamétricas em fluxo, por meio da qual seria possível realizar o processo de troca de meio entre as etapas de deposição e de redissolução nas medidas voltamétricas. Partindo-se deste princípio foi proposto o acoplamento do sistema de análise por injeção sequencial (SIA) a um potenciostato portátil por voltametria de onda quadrada (SWV), dando assim origem ao sistema de medidas SIA-SWV para medidas voltamétricas empregando eletrodos impressos de ouro, sistema similar ao proposto por VIEIRA DOS SANTOS e MASINI (2006), utilizando o outro modelo de potenciostato e o eletrodo de gota pendente de Hg. Tal junção entre as técnicas, além de permitir o processo desejado de troca de meio, também proporcionou uma maior frequência de amostragem devido à maior praticidade das medidas em relação às medidas realizadas em modo estático e possibilidade de aumento da robustez da técnica de voltametria de redissolução anódica pelo uso dos eletrodos impressos numa célula de fluxo, tornando mais reprodutível o transporte de massa para o eletrodo de trabalho, consequentemente, aumentando a reprodutibilidade das medidas voltamétricas.

6.1.1 Desenvolvimento do método

Com o acoplamento das técnicas (SIA-SWV), inicialmente efetuou-se uma avaliação do efeito de alguns parâmetros físicos e químicos diretamente relacionados com a magnitude

dos sinais analíticos a serem medidos no sistema. Os parâmetros estudados foram: concentração da solução transportadora de HCl, vazão da solução de amostra durante a passagem pelo detector (célula eletroquímica) durante a etapa de deposição dos íons Hg^{2+} na superfície do eletrodo; volume de amostra a ser injetado no sistema para determinação de Hg^{2+} livre/lábil; e frequência dos pulsos de onda quadrada usados na etapa de redissolução do Hg^0 amalgamado no eletrodo de trabalho na etapa de deposição.

Para a otimização dos parâmetros usou-se uma abordagem univariada, definindo-se previamente alguns valores para os mesmos e procedendo-se com as medidas em duplicata no sistema SIA-SWV usando uma solução padrão de Hg^{2+} $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

6.1.1.1 Concentração da solução transportadora de HCl e tempo de vida útil dos eletrodos

Para se avaliar o tempo de vida dos eletrodos impressos usados (desgaste do eletrodo de trabalho de ouro), procedeu-se com medidas empregando-se soluções transportadoras de HCl $0,05$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Soluções de HCl são comumente empregadas como eletrólito suporte ou meio de redissolução (WALCARIUS *et al.*, 2004; GIACOMINO *et al.*, 2008; BERNALTE *et al.*, 2011; BONFIL *et al.*, 2000) em determinações voltamétricas de Hg^{2+} , pois seu uso resulta em um melhor formato de linha base e da corrente de pico (GIACOMINO *et al.*, 2008), além de favorecer a oxidação do mercúrio amalgamado, pela formação de clorocomplexos de mercúrio, conforme os equilíbrios 1 e 2:

Para a solução mais concentrada foi possível a realização de 35 análises, incluindo-se as medidas para ativação, de solução do branco e de solução contendo Hg^{2+} (estando próximo ao verificado por BERNALTE *et al.* (2011) que alcançou 40 medidas para um único eletrodo), enquanto que para a solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ se realizou um número de cerca de 50 análises.

Ao se comparar as medidas para as solução do branco ($0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$) se observa uma diferença significativa para os valores médios de corrente de pico, de $0,0562 \pm 0,0035$ e $0,184 \pm 0,007 \mu\text{A}$, para as soluções de HCl $0,05$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Tal resultado, junto a maior durabilidade proporcionada pela solução de HCl menos concentrada, levaram a escolha da mesma como solução transportadora.

6.1.1.2 Vazão

Procedeu-se com medidas voltamétricas a vazões de $5, 10, 15$ e $30 \mu\text{L s}^{-1}$, com tempo de condicionamento de 45 s , tempos de deposição de $200, 100, 70$ e 40 s , respectivamente, volume de amostra de $1000 \mu\text{L}$ e frequência de pulsos de 20 Hz . A partir dos voltamogramas (Figura 9A) construiu-se um gráfico de corrente de pico (com subtração da corrente de pico do branco) em função da vazão (Figura 9B), como mostrado a seguir:

Figura 9. (A) Voltamogramas obtidos para cada vazão (5, 10, 15 e 30 $\mu\text{L s}^{-1}$) sob as seguintes condições: tempo de condicionamento de 45 s; tempos de deposição de 200, 100, 70 e 40 s; volume de amostra de 1000 μL ; e frequência de pulsos de 20 Hz; (B) Variação da corrente de pico para as vazões avaliadas após subtração do voltamograma do branco.

Como pode ser verificado, há um maior pico de corrente para medidas realizadas a uma vazão de 5 $\mu\text{L s}^{-1}$. Portanto adotou-se esta vazão para se dispensar o volume de solução de Hg(II) para a célula eletroquímica, muito embora, pelos voltamogramas, as diferenças observadas entre 5 e 15 $\mu\text{L s}^{-1}$ não são elevadas (0,16 a 0,173 μA). Assim, para aumentar a frequência de amostragem sem detrimento significativo do sinal, uma vazão de 15 $\mu\text{L s}^{-1}$ poderia ser usada.

6.1.1.3 Volume de solução de Hg(II)

Realizou-se medidas voltamétricas usando-se volumes de 250, 500, 750 e 1000 μL de solução de Hg(II) 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com respectivos tempos de condicionamento de 40, 42, 44, 45 s, e tempos de deposição de 20, 30, 50 e 70 s, vazão de 15 $\mu\text{L s}^{-1}$ e frequência de pulsos de 20 Hz. Por meio dos voltamogramas (Figura 10A) construiu-se um gráfico de pico de corrente em função do volume de solução de Hg(II) (Figura 10B), conforme mostrado:

Figura 10. (A) Voltamogramas obtidos para cada volume (250, 500, 750 e 1000 µL) de solução de Hg(II) $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ sob as seguintes condições: tempos de condicionamento de 40, 42, 44, 45 s; tempos de deposição de 20, 30, 50 e 70 s; vazão de $15 \mu\text{L s}^{-1}$; frequência de pulsos de 20 Hz; (B) Variação da corrente de pico para os volumes avaliados após subtração do voltamograma do branco.

Conforme observado, há um maior sinal para medidas feitas com volume de solução de Hg(II) de 1000 µL. No entanto ao se dispensar este volume de solução à vazão otimizada de $5 \mu\text{L s}^{-1}$ seria necessário um tempo de deposição de 200 s sem um ganho apreciável de sensibilidade e aumento no tempo de análise, quando comparado ao volume de 750 µL, correspondente a um tempo de deposição de 160 s. Consequentemente, escolheu-se como volume de 750 µL a ser dispensado na célula eletroquímica durante a etapa de deposição como uma solução de compromisso entre sensibilidade e frequência de amostragem.

6.1.1.4 Frequência de pulsos de onda quadrada

Segundo SOUZA *et al.* (2003), para sistemas quase reversíveis a corrente de pico aumenta com o aumento frequência, mas não apresentando uma relação. Dessa forma, um aumento da frequência de aplicação de pulsos de potencial ocasiona num aumento na resposta da corrente de pico e, consequentemente, leva a uma melhoria na sensibilidade para uma

análise. Baseando-se neste fato efetuou-se medidas voltamétricas pelo uso de frequências de pulso de 20, 50, 75 e 100 Hz, com vazão de $15 \mu\text{L s}^{-1}$ e volume de solução de Hg(II) de 1000 μL e solução do branco (para posterior subtração nos voltamogramas da solução de Hg(II)). Com base nos voltamogramas (Figura 11A) construiu-se um gráfico de pico de corrente em função da frequência de pulsos (f) (Figura 11B), segundo a Figura 11:

Figura 11. (A) Voltamogramas obtidos para cada frequência de pulso (20, 50, 75 e 100 Hz) sob as seguintes condições: vazão de $15 \mu\text{L s}^{-1}$; e volume de solução de Hg(II) de 1000 μL ; (B) Variação da corrente de pico para as frequência avaliadas após subtração do voltamograma do branco.

Nota-se que há um maior valor de corrente para medidas executadas a uma frequência de pulsos voltamétrico de onda quadrada de 100 Hz não seguindo uma tendência linear, estando de acordo com SOUZA *et al.* (2003) em sua revisão, isto é, quanto maior f , maior a corrente de pico. Dessa forma, adotou-se esta frequência como a adequada no processo de redissolução anódico para as determinações de Hg(II).

6.1.1.5 Estudo de faixa linear da curva analítica para Hg^{2+} no sistema SIA-SWV

Para se verificar a melhor faixa de concentração de Hg(II) para o estabelecimento da curva analítica a ser usada nos estudos de adsorção com Hg(II) , primeiramente avaliou-se a extensão de uma faixa de concentração entre 0,05 e 2,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sendo as soluções de referência preparadas em pH 6,0 e em meio de NaNO_3 0,02 mol L^{-1} (eletrólito suporte), para se manter as mesmas condições entre a calibração e os ensaios de adsorção, além das mesma condições de transporte de massa (vazão, tempo de deposição, etc). Para esta faixa analisada obteve-se a curva analítica ($I(\mu\text{A}) \times C_{\text{Hg(II)}} (\mu\text{mol L}^{-1})$), sendo feitas medidas em duplicata para cada ponto da curva) representada pela Figura 12, com sua respectiva equação linear e coeficiente de correlação.

Figura 12. Curva analítica obtida por medidas de corrente para a faixa de concentração de Hg(II) de 0,05 a 2,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

A curva obtida, como pode ser visto, apresenta uma baixa linearidade para todos os seis pontos. Por causa disso, foi feita a regressão linear para o intervalo de concentrações de 0,05 a 0,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (4 primeiros pontos). A curva analítica mostrou linearidade em uma estreita

faixa de concentrações, o que também foi verificado por WALCARIUS *et al.* (2004), que em seus estudos de adsorção entre Hg(II) e silicatos modificados com reagentes orgânicos observaram uma faixa de resposta linear de 0,1 a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

O estreito intervalo de concentrações de Hg(II) para as quais a curva analítica apresenta comportamento linear limita aplicação aos estudos de adsorção, devido a estreita faixa de grau de ocupação de sítios que pode ser estudada sem necessidade de concentrar ou diluir as soluções do adsorbato. Em meio a isso se fez uso novamente de uma abordagem univariada de forma a se diminuir os volumes de solução de Hg(II) a serem inseridos no sistema e aumentado-se a vazão para estes volumes, visando ampliar a faixa de resposta linear do método.

Ao se restabelecer a curva analítica partindo-se de um volume de soluções de Hg(II) de 250 μL , vazão de 30 $\mu\text{L s}^{-1}$ e em 100 Hz (valores que levaram a obtenção de curvas com melhor linearidade, isto é, maior valor de r), tanto para um meio em pH 6,0, em NaNO_3 0,020 mol L^{-1} (Figura 13, curva em azul) e meio em pH $\sim 2,0$, HCl 0,06 mol L^{-1} e NaNO_3 (Figura 13, curva em vermelho), verificou-se uma maior faixa linear de trabalho para a curva feita em pH 6,0 com relação a curva obtida sob condições de maior sensibilidade, enquanto para curva feita em pH $\sim 2,0$ houve apenas um deslocamento da faixa de concentração, sendo que para os dois casos houve menores linearidades em relação às curvas obtidas sob condições de maior sensibilidade, ao se comparar os r para as mesmas. Tais curvas possibilitaram a elaboração dos estudos de adsorção entre Hg(II) ácido húmico/vermiculita e uma maior faixa de concentrações de Hg(II), de forma que se adotou a curva gerada em pH 6,0 para os estudos envolvendo a presença de ácido húmico, e a obtida em meio ácido para o estudo envolvendo apenas vermiculita.

Figura 13. Curvas analíticas obtidas por medidas de corrente de pico para a faixa de concentração de $Hg(II)$ de 1,0 a 10,0 $\mu mol L^{-1}$ em $NaNO_3$ 0,02 $mol L^{-1}$, pH 6,0 (A) e 0,5 a 5,0 $\mu mol L^{-1}$ em HCl 0,06 $mol L^{-1}$ (B) em condições de vazão de 30 $\mu L s^{-1}$, volume de solução de 250 μL e frequência de 100 Hz.

6.1.1.6 Estudo de interferência para íons Cu^{2+}

Com o intuito de se avaliar a possível interferência pela presença de íons de Cu^{2+} nas soluções a serem usadas nos estudos de adsorção com $Hg(II)$ (potencial de pico relativamente próximo que podem levar a sobreposição de picos de corrente), foram feitas medidas de soluções de cobre com concentrações variando de 0,1 a 1,0 $\mu mol L^{-1}$. O estudo foi realizado na ausência de íons Hg^{2+} e sob as mesmas condições de medida em relação a parâmetros voltamétricos e força iônica para as medidas de Hg^{2+} , correspondendo assim a medidas de soluções de branco empregadas para a determinação de $Hg(II)$ no processo de calibração (Figura 14).

Figura 14. Voltamogramas correspondes as medidas voltamétricas de soluções de NaNO₃ 0,02 mol L⁻¹ na ausência (branco) e na presença de concentrações de íons Cu²⁺ variando entre 0,1 e 1,0 $\mu mol L^{-1}$, sob as seguintes condições: tempo de condicionamento de 45 s à 0,7 V; volume de solução de 750 μL ; vazão de 5 $\mu L s^{-1}$; tempo de deposição de 160 s à 0,3 V; varredura de potencial na etapa de redissolução de 0,3 a 0,7 V a uma frequência de pulsos de 100 Hz.

De acordo com a Figura 14, verifica-se que independente do aumento das concentrações de Cu²⁺, não ocorreu alteração nos voltamogramas referentes a medidas de soluções de branco, os quais foram praticamente sobrepostos. Dessa forma, pode-se dizer que a eventual presença de íons Cu²⁺ nas soluções de estudos (provenientes de impurezas contidas em reagentes ou mesmo na água desionizada empregados) não contribui com maiores valores de corrente de pico para o voltamograma da solução do branco, não interferindo assim no passo de subtração deste voltamograma para voltamogramas provindos de medidas em presença de Hg(II).

6.1.1.7 Características do método

O método desenvolvido, sob condições otimizadas de medida, apresentou limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de 0,02 e 0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (calculados levando-se em consideração 3 e 10 vezes o desvio padrão da solução do branco, respectivamente, dividido pelo coeficiente angular da curva analítica). A faixa linear de trabalho foi observada para concentrações entre 0,05 e 0,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com uma frequência de amostragem de 17 determinações por hora. O limite de quantificação é próximo aos limites previstos pela resolução do CONAMA 430 (2011) para lançamento de efluentes, de 0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Isso mostra a potencialidade do sistema SIA-SWV para a realização de medidas de Hg^{2+} como um recurso para auxiliar no controle da concentração da espécie em efluentes antes do lançamento em corpos d'água.

6.2 COMPLEXAÇÃO DE Hg(II) POR ÁCIDO HÚMICO

6.2.1 Caracterização ácido-base para o ácido húmico

Na Tabela 2 estão apresentadas as concentrações dos sítios ionizáveis determinadas com seus respectivos valores de pK_a ajustados e contribuição na estrutura em termos de porcentagem. Os grupos HA_1 , HA_2 e HA_3 são correspondentes a grupos carboxílicos devido aos pK_a serem característicos a essa classe de sítios ionizáveis e também próximos aos verificados por COLOMBO *et al* (2007) para ácido húmico isolado de vermicomposto. Já os grupos HA_4 e HA_5 são atribuídos a grupos fenólicos e aminos, os quais, segundo COLOMBO *et al* (2007), não podem ser distinguidos devido à grande proximidade dos valores de pK_a

destes tipos de sítios. O total de sítios ionizáveis para ácido húmico foi $1,60 \text{ mmol g}^{-1}$, sendo constituídos principalmente por grupos carboxílicos (69 %). Os resultados de análise elementar, descontando o teor de cinzas ($32,9 \pm 0,2\%$), foram de 54,5% (m m^{-1}) de C, 5,59 % de H e 1,17% de N.

Tabela 2. Concentração, pK_a e porcentagem de contribuição das cinco classes de sítios ionizáveis caracterizados nas amostras de ácido húmico comercial, determinados a $25,0 \pm 0,1$ °C em meio de NaNO_3 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$.

Sítio	$C_{\text{HA}_i} (\mu\text{mol g}^{-1})$	pK_a	$\%\text{HA}_i$
HA1	1096 ± 110	$4,4 \pm 0,2$	37,7
HA2	636 ± 44	$5,8 \pm 0,2$	21,9
HA3	263 ± 77	$7,23 \pm 0,01$	9,05
HA4	449 ± 66	$8,26 \pm 0,04$	15,5
HA5	460 ± 77	$9,9 \pm 0,2$	15,8

6.2.2 Estudo de cinética de adsorção de Hg(II) por ácido húmico

Como pode ser verificado na Figura 15 e Tabela 3, no intervalo entre 4 e 60 min há uma grande variação quanto a porcentagem de Hg(II) adsorvida, de 36,42 a 58,57 %. A partir de 90 min de contato a variação da porcentagem de adsorção passa a ser menor e ao se atingir 130 min essa porcentagem passa a ser praticamente constante (68,36 %). Dessa forma, foi adotado um tempo de contato de 2 h para a realização dos estudos de adsorção/complexação.

Figura 15. Variação da adsorção de Hg(II) para o intervalo de tempo de 4 a 130 min para uma concentração inicial de Hg^{2+} de $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e ácido húmico de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$, a $25 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$.

Tabela 3. Porcentagem de adsorção de Hg(II) para o intervalo de 4 a 130 min.

Tempo (min)	$Q_{\text{Hg(II) adsorvida}} (\mu\text{mol g}^{-1})$	% Adsorção
4	398	36,42
8	408	37,97
15	433	41,77
30	482	49,49
40	499	52,30
60	539	58,57
90	576	64,35
130	601	68,36

Ainda, para esse estudo aplicou-se o modelos de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, sendo que o que melhor ajustou os resultados foi o de segunda ordem (Figura 16), definido pela equação 12, em sua forma integrada:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (12)$$

Nesse modelo supõe-se que a diferença entre a concentração da fase sólida no tempo t , representada por q , e a concentração na fase sólida no momento do equilíbrio, representada por q_e , é a força que conduz a adsorção. Sendo assim, a capacidade de adsorção e a constante de velocidade para o processo de adsorção (AKSU e KABASAKAL, 2004) foram: $q_e = 244 \pm 6 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $k = (4,3 \pm 0,4) \times 10^{-4} \text{ g } \mu\text{mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Figura 16. Aplicação do modelo de cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Hg(II) por ácido húmico para o intervalo de tempo 0 a 120 min.

6.2.3 Avaliação do possível efeito de passivação do eletrodo de trabalho no sistema SIA-SWV

Foram feitas medidas de soluções de branco e padrão de Hg(II) $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ intercaladas entre as medidas das soluções de Hg(II) na presença de ácido húmico, conforme Esquema 1, cujos voltamogramas e correntes de pico, para a solução do padrão e das soluções de Hg(II) na presença de ácido húmico, são mostrados na Figura 17:

(Branco)₁ → (Hg(II) $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$)₁ → (Hg(II) $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ + AU)₁ (Figura 17A) →

(Branco)₂ → (Hg(II) $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$)₂ → (Hg(II) $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ + AU)₂ (Figura 17B) →

(Branco)₃ → (Hg(II) $0,25 \mu\text{mol L}^{-1}$)₃ → (Hg(II) $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ + AU)₃ (Figura 17C)

Esquema 1. Sequência de medida das diferentes soluções e suspensões usadas para se verificar a possível passivação da superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 17. Voltamogramas obtidos para medidas de soluções padrão de Hg(II) $0.25 \mu\text{mol L}^{-1}$ e Hg(II) (em diferentes concentrações iniciais de 1,0, 4,0 e $8.0 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de ácido húmico (25.0 mg L^{-1}), sob as seguintes condições: tempo de condicionamento de 45 s à 0,7 V; volume de solução de 750 μL ; vazão de 5 $\mu\text{L s}^{-1}$; tempo de deposição de 160 s à 0,3 V; varredura de potencial na etapa de redissolução de 0,3 a 0,7 V a uma frequência de pulsos de 100 Hz.

De acordo com os voltamogramas nota-se que há um aumento de cerca de 6,4 % para as correntes de pico entre a primeira medida do padrão e a última, enquanto para as medidas, indicando que não ocorre alteração significativa da superfície e desempenho do eletrodo de trabalho e nenhuma perda de sensibilidade decorrente disto. Tais evidências mostram que não houve a passivação do eletrodo e indicam a eficiência do condicionamento antes da etapa de deposição e de troca de meio antes da etapa de redissolução.

6.2.4 Estudo de adsorção entre Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 e NaNO_3 0,02 mol L⁻¹ pelo uso do sistema SIA-SWV

Nos estudos de complexação de Hg(II) por ácido húmico não é possível realizar a etapa de redissolução no mesmo meio da deposição devido à necessidade de se efetuar essa última etapa em meio ácido e na presença de íons cloreto (WALCARIUS *et al.*, 2004; GIACOMINO *et al.*, 2008; BERNALTE *et al.*, 2011; BONFIL *et al.*, 2000), uma situação não representativa para o meio ambiente, mas que auxilia o processo de redissolução. Efetuando a troca de meio é possível realizar a etapa de deposição em condições representativas para ambientes aquáticos (com controle de pH e força iônica). Com isso a fração livre + lábil de Hg(II) é reduzida no eletrodo de ouro na etapa de deposição, definindo os parâmetros relativos a D_{ML} , $D_{médio}$, constante de estabilidade e capacidade de complexação. Já a redissolução é feita em meio de HCl 0,05 mol L⁻¹. Como consequência, com essa abordagem não é esperada uma variação de potencial de pico de redissolução entre o meio complexante e não complexante, pois a redissolução, nos dois casos, é feita em meio ácido. Com isso os parâmetros de complexação, no caso de estudos com Hg(II), serão feitos a partir das relações entre as corrente de pico obtidas em meio complexante e não complexante. A Figura 18

ilustra essa discussão, mostrando forte variação de corrente de pico quando comparada ao deslocamento de potencial no caso de uma curva de titulação de ácido húmico com Hg(II).

Figura 18. Variação da corrente de pico e potencial de pico para as medidas realizadas em meio não complexante e complexante (presença de ácido húmico). $I_p(\Delta)$ e $E_p(\diamond)$ obtidos em meio de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ em pH 6,0. $I_p(\circ)$ e $E_p(\square)$ obtidos em meio complexante de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e $25,00 \text{ mg L}^{-1} \text{ AH}$, em pH 6,0.

Baseando-se nisso propôs-se fazer as medidas voltamétricas da fração livre/lábil de Hg(II) na presença de diferentes concentrações iniciais de Hg(II), sob duas condições: em meio complexante, ou seja, na presença de ácido húmico e em meio não complexante, após filtração da suspensão decorrido o tempo de contato entre as espécies. As duas condições experimentais visam avaliar se a partícula coloidal na qual está adsorvido/complexado o Hg(II) é reativa na superfície do eletrodo, ou seja, se o estímulo eletroquímico (aplicação do potencial de deposição, é suficiente para provocar a dissociação do complexo superficial (aquele associado com uma partícula (filtrável) do AH. Os resultados correspondentes aos experimentos de adsorção/complexação para as duas situações estudadas nesse caso são apresentados nas Tabelas 4 e 5, usados também para a construção das isotermas de adsorção (Figura 19).

Tabela 4. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com ácido húmico (AH) para a construção da isoterma de adsorção, por medidas realizadas em meio complexante.

Ensaio	$C_{\text{Hg(II)}}$ inicial ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[\text{Hg(II)}]$ livre + lábil ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[\text{Hg(II)L}]$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$n_{\text{Hg(II) adsorvida}} /$ $m_{\text{AH}} (\mu\text{mol g}^{-1})$	% Adsorção
E1	1,0	<LD	>0,98	>39,2	>98,00*
E2	2,0	0,04	1,96	$78,3 \pm 0,6$	97,98
E3	4,0	0,38	3,62	$144,7 \pm 0,3$	90,45
E4	6,0	0,76	5,24	$209,8 \pm 0,1$	87,40
E5	8,0	1,05	6,95	$278,1 \pm 0,3$	86,91
E6	10,0	1,38	8,62	$344,8 \pm 0,1$	86,21
E7	12,5	1,78	10,7	$428,65 \pm 0,01$	85,73
E8	15,0	2,11	12,8	$513,2 \pm 0,1$	85,54
E9	20,0	2,95	17,0	$681,88 \pm 0,02$	85,24

*Valor aproximado, estimado a partir do LD.

Tabela 5. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com ácido húmico (AH) para a construção da isoterma de adsorção, por medidas realizadas após filtração da suspensão.

Ensaio	$C_{\text{Hg(II)}}$ inicial ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[\text{Hg(II)}]$ livre + lábil ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[\text{Hg(II)L}]$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$n_{\text{Hg(II) adsorvida}} /$ $m_{\text{AH}} (\mu\text{mol g}^{-1})$	% Adsorção
E1	1,0	<LD	>0,98	>39,2	>98,00*
E2	2,0	0,16	1,83	73 ± 4	91,89
E3	4,0	0,28	3,72	149 ± 1	92,89
E4	6,0	0,61	5,39	215 ± 4	89,86
E5	8,0	0,84	7,15	286 ± 2	89,38
E6	10,0	1,56	8,44	338 ± 2	85,01
E7	12,5	2,21	10,3	411 ± 3	82,33
E8	15,0	2,27	12,7	509 ± 1	84,84
E9	20,0	2,63	17,4	694 ± 1	86,85

*Valor aproximado, estimado a partir do LD.

Conforme as Tabelas 4 e 5, são observadas altas porcentagens (variando entre 82 e 98%) de adsorção pelo ácido húmico frente os íons Hg(II). As porcentagens obtidas estão próximas às reportadas por ZHANG *et al.* (2009), que verificaram porcentagens de adsorção entre 82 e 94,5%, para ácidos húmicos isolados de diferentes tipos de solos.

A Figura 19 mostra as isotermas de adsorção de Hg(II) em ácido húmico obtida antes e após filtração da suspensão.

Figura 19. Isotermas de adsorção para o estudo de interação entre Hg(II) e ácido húmico ($25,0 \pm 0,5$ °C) em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, partindo-se de medidas sem (preto) e após filtração (vermelho) para concentração total de ácido húmico de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$, ou, em termos de concentração de sítios ionizáveis totais, $72,7 \text{ μmol L}^{-1}$. Os dados foram obtidos nas soluções filtradas em membrana de $0,20 \text{ μm}$.

O formato da isoterma, após filtração, até a concentração inicial de Hg(II) de $12,5 \text{ μmol L}^{-1}$ obedece o formato do tipo L, típico para as isotermas de Langmuir (FENG *et al.*, 2005; ABATE, 2003). Entretanto, para concentrações iniciais mais altas observou-se uma tendência a aumento da adsorção, indicando algum tipo de interação cooperativa. Isso poderia

sugerir que alterações conformacionais ocorridas em baixo grau de ocupação de sítios favorecem o processo de adsorção a concentrações iniciais mais elevadas.

Os dados dessa isoterma tratados pela equação linearizada de Langmuir (Figura 20) resultaram em um valor de $Q_{\max}$ de $537 \pm 30 \mu\text{mol g}^{-1}$ (108 mg g^{-1}) e um K de $(3,3 \pm 0,3) \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$. Considerando a equação de Freundlich, obteve-se um valor de $1/n$ de $0,58 \pm 0,04$, consistente com elevada heterogeneidade energética de sítios de complexação e um valor de K_f de $304 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{1/n}$ (Figura 21).

Figura 20. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir para o estudo de de interação entre Hg(II) e ácido húmico em sistema pós-filtração ($25,0 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$), pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

O valor de $Q_{\max}$ obtido pela isoterma linearizada de Langmuir corresponde a 18% do total de sítios ionizáveis determinados por titulação potenciométrica ácido base (TABELA 2), ou 33,5 % dos sítios desprotonados em pH 6,0. O valor de $\log K$ obtido é consistente com

outros trabalhos em que foram estudadas interações entre Hg(II) e ligantes cujos sítios de complexação são predominante grupos carboxílicos e fenólicos (LEE *et al.*, 2009).

Esses resultados indicam, em termos de implicações ambientais, que ao se considerar corpos aquáticos poluídos por Hg(II), provavelmente os sítios carboxílicos de matéria orgânica dissolvida são os principais responsáveis no controle da disponibilidade e mobilidade de Hg(II) (HAITZER *et al.*, 2002). Diferentemente de corpos aquáticos não poluído os sítios contendo agrupamento S-H (sulfidrila) é que governam o processo de disponibilidade e mobilidade de Hg(II), vista a baixa situação de ocupação dos sítios para esse caso e a maior energia de interação entre este agrupamento por Hg(II) em comparação aos demais tipos de sítios de adsorção/complexação.

Para a suspensão não filtrada obteve-se um forte processo de complexação a baixas concentrações iniciais de Hg(II) seguida por uma típica isoterma linear, conforme mostra a Figura 19, indicando que a energia de ligação independe do concentração inicial do adsorbato. O valor de $\log K$ estimado a partir do coeficiente angular da isoterma é de $5,48 \pm 0,04$. Os dados são ajustados também à equação de Freundlich (Figura 21), resultando valores de $1/n = 0,77 \pm 0,02$ e $K_f = 275 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$. Os parâmetros de Freundlich indicam uma maior homogeneidade energética dos sítios de complexação em relação aos resultados obtidos com a suspensão filtrada e uma capacidade de complexação da mesma magnitude.

Os dados da isoterma (Figura 19) não se ajustaram à equação linearizada de Langmuir. Esse comportamento não é consistente com a heterogeneidade química dos ácidos húmicos. Tão pouco é consistente com o fato de existir uma capacidade finita de adsorção. Por outro lado, dado que a quantidade de matéria de sítios ionizáveis nas soluções usadas em cada ensaio era de $0,73 \mu\text{mol}$ ($2907 \mu\text{mol g}^{-1}$ de sítios * $0,00025 \text{ g}$ de ácido húmico) e a quantidade de matéria de Hg(II) inicial máxima utilizada era $0,20 \mu\text{mol}$, conclui-se que a faixa de concentração de Hg(II) estudada corresponde a uma situação de baixo grau de ocupação de

sítios, situação na qual a isoterma pode assumir um formato linear, apropriadamente representado pela equação de Freundlich, frente a elevada disponibilidade de sítios de complexação de natureza química similar (predominada por grupos carboxílicos na amostra estudada).

Apesar de diferenças sutis discutidas anteriormente, a sobreposição das isotermas obtidas nas duas condições é alta. Isso sugere que a fração de Hg(II) lábil+livre independe da presença das partículas coloidais do ácido húmico, sendo um aspecto interessante da aplicação da técnica voltamétrica, diminuindo a necessidade de manipulação das amostras.

ZHANG *et al.* (2009) reportam valores de capacidade máxima de adsorção de 2,29 a 3,70 mg de Hg(II) por grama de AH e AF, respectivamente. Essas capacidades são muito menores que as obtidas no presente estudo, possivelmente em razão desses pesquisadores terem usado como técnica de medida a espectrometria de fluorescência atômica após centrifugar as amostras a 5000 rpm e filtra-las em membrana de 0,45 μm . Após o processo de filtração, como parte do ácido húmico, assim como o ácido fúlvico, estão dissolvidos, há ainda probabilidade de existência de complexos em solução e o uso de solução de HNO_3 como solução transportadora e o meio redutor para converter Hg(II) em Hg^0 acaba destruindo-os. Com isso, não existe a possibilidade de especiação durante a medida como no caso da voltametria. Dessa forma, essa diferença de resultados indica que a voltametria é uma técnica mais adequada para estudos de complexação envolvendo substâncias húmicas e Hg(II), pois não há a necessidade de manipulação das amostras e as medidas fornecem a concentração da soma da fração livre e lábil de Hg(II) e não somente a concentração total da espécie, que não é um parâmetro adequado para avaliação da sua reatividade, biodisponibilidade e toxicidade no meio ambiente ou em meios biológico (BUFLE, 1990; LEEUWEN e TOWN, 2003).

Figura 21. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o estudo de adsorção de Hg(II) e ácido húmico ($25,0 \pm 0,5$ °C) em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, partindo-se das isotermas obtidas em sistema sem filtração (A) e com filtração (B).

6.2.5 Efeito do pH na adsorção de Hg(II) em ácido húmico

Como pode ser notado na Figura 22 e Tabela 6, é evidenciado que o aumento do pH influencia no processo de adsorção/complexação de Hg(II) em ácido húmico. Segundo a Figura 22, para um aumento de pH de 2,0 a 5,0 há um pronunciado aumento da quantidade de matéria de Hg(II) adsorvida por massa de ácido húmico, de 29 a 92 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente, com porcentagens de adsorção, para a mesma faixa variando de 17,84 à 38,72%. Esse efeito pode ser caracterizado pela competição entre o processo de adsorção de Hg(II) e a protonação dos sítios de adsorção presentes no ácido húmico, indicando assim, que a protonação dos sítios é mais favorável do que a adsorção do Hg(II) nesta faixa de pH. Já para a faixa de pH de 5,0 a 8,0, há uma menor variação para a tendência crescente de adsorção por Hg(II), indicando a menor quantidade de íons H^+ no meio para protonar os sítios de adsorção do ácido húmico, caracterizado também por uma menor variação para as porcentagens de adsorção, de 38,72 à 57,55 (Tabela 6). Resultados similares quanto a diminuição do processo de adsorção com a diminuição do pH também foram verificados por MELAMED *et al.* (2000) em estudos de complexação de Hg(II) com ácido húmico e HAITZER *et al.* (2003) em estudos com matéria orgânica, assim como por outros autores que basearam seus estudos em outros LHON, como argilominerais com íons metálicos, como exemplo, VIRARAGHAVAN e KAPOOR (1994).

Figura 22. Variação da adsorção de Hg(II) por ácido húmico para o intervalo de pH de 2,0 a 8,0, para uma concentração inicial de Hg^{2+} de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $25,00 \text{ mg L}^{-1}$ de ácido húmico, $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e $25 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$.

Tabela 6. Porcentagem de adsorção de Hg(II) para o intervalo de pH de 2,0 a 8,0.

pH	$Q_{\text{Hg(II) adsorvida}} (\mu\text{mol g}^{-1})$	% Adsorção
2,0	29 ± 1	17,84
3,0	48 ± 5	23,10
4,0	74 ± 3	30,08
5,0	92 ± 2	38,72
6,0	$94,2 \pm 0,2$	46,34
7,0	103 ± 1	52,86
8,0	114 ± 5	57,55

Além disso, por meio do software MINEQL 4.6, construiu-se gráficos que demonstram a distribuição de espécies de Hg(II) em função do pH (Figuras 23A e 23B).

Figura 23. Distribuição das espécies de Hg(II) em função do pH, para uma faixa de pH de 2 a 8, levando-se em consideração uma concentração inicial de Hg(II) de 10^{-5} mol L⁻¹ em NaNO₃ 0,020 mol L⁻¹. (A) Gráfico de log C_{Hg(II)} x pH e (B) C_{Hg(II)} x pH. Espécies: Hg(OH)₂ – verde, Hg²⁺ – vermelho, HgOH⁺ – azul claro, Hg(OH)₃⁻ – amarelo, HgNO₃⁺ – azul, Hg(NO₃)₂ – rosa.

A Figura 23A (log C x pH) mostra como as concentrações das espécies de Hg(II) são governadas pelo pH e pela solubilidade do óxido de mercúrio(II) (solubilidade em água a 25°C = 0,053 g L⁻¹ ou $2,64 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), e que a faixa de concentrações iniciais de Hg(II) (até 20 μmol L⁻¹) estiveram sempre abaixo da solubilidade do óxido, evitando assim problemas de precipitação. Com base nisso, pode-se afirmar que os fenômenos observados nos experimentos realizados podem ser atribuídos à complexação/adsorção de Hg(II) ao ácido húmico.

6.2.6 Efeito da força iônica na adsorção de Hg(II) em ácido húmico

Conforme a Figura 24 e Tabela 7, é evidenciado que o aumento da força iônica afeta o processo de adsorção/complexação de Hg(II) em ácido húmico.

Figura 24. Variação da adsorção de Hg(II) por ácido húmico para o intervalo de força iônica de 0,0020 a 0,20 mol L⁻¹ NaNO₃, para uma concentração inicial de Hg²⁺ de 4,0 μmol L⁻¹ em 25,00 mg L⁻¹ de ácido húmico, pH 6,0 e 25 ± 0,5 °C.

Tabela 7. Porcentagem de adsorção de Hg(II) para o intervalo de força iônica de 0,2 a 0,002.

Força iônica (mol L ⁻¹ NaNO ₃)	Q _{Hg(II) adsorvida} (μmol g ⁻¹)	% Adsorção
0,002	52 ± 5	32,5
0,02	67,2 ± 0,9	42,0
0,2	85 ± 9	53,1

Segundo a Figura 24, para a faixa de força iônica de 0,0020 a 0,20 mol L⁻¹ em NaNO₃, há um aumento da quantidade de matéria de Hg(II) adsorvida por massa de ácido húmico, de 52,01 a 85,01 μmol g⁻¹, respectivamente, com porcentagens de adsorção, para a mesma faixa variando de 32,48 a 53,08 (Tabela 7). Em pH 6,0 o ácido húmico já está carregado negativamente. Como as cargas negativas se repelem, a estrutura do ácido húmico tende a assumir uma conformação mais expandida. Com o aumento da força iônica essa repulsão tende a diminuir, compensada pelos íons Na⁺. Com isso o aumento da força iônica pode fazer com que a estrutura assuma uma conformação mais favorável para a ocorrência da coordenação entre os carboxílicos e fenólicos com o Hg(II) (BUFFLE, 1990). Além disso, para que ocorra a complexação é necessário que ocorra a dissociação da espécie Hg(OH)₂ para que o metal livre possa se ligar ao AH. O aumento da força iônica pode estabilizar a espécie Hg²⁺ por tempo suficiente para facilitar a reação de complexação com AH.

Com base nesse estudo é possível inferir que o processo de troca iônica (decorrente da atração eletrostática) não governa a adsorção de Hg(II) pelo ácido húmico. Isso se deve provavelmente ao processo de adsorção/complexação entre Hg(II) e ácido húmico ser principalmente decorrente de ligações covalentes entre as espécies, o que está de acordo como o reportado por HAITZER *et al.* (2003), pois não se tem concorrência entre Hg(II) e os íons Na⁺ pela adsorção dos sítios do ácido húmico, ou seja, é um indicativo do processo de adsorção/complexação baseado não ser decorrente de atração eletrostática, como é verificado em trabalhos em que o aumento da força iônica implica na perda da adsorção dos LHON frente a íons metálicos, como por exemplo, demonstrado por ABATE e MASINI, 2005, e DE AGUIAR *et al.*, 2002, e também referido teoricamente por WANG *et al.*, 1985 e VIRARAGHAVAN e KAPOOR, 1994.

6.3 ADSORÇÃO DE Hg(II) POR VERMICULITA

6.3.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A suspensão de vermiculita apresentou uma CTC de $0,72 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ (triplicata), obtida pelo uso do método por troca com íons NH_4^+ , descrito por ABATE e MASINI (2003). O valor de CTC obtido está abaixo da faixa descrita na literatura para vermiculitas, entre 1,0 e $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$ (AGUIAR e NOVAES, 2002). Isso pode ser explicado pelo fato dos métodos aqui empregados para a determinação de CTC da vermiculita não terem sido aplicados a uma amostra sólida bruta de vermiculita, mas sim a uma suspensão de vermiculita que passou por tratamentos ácidos ($\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido cítrico 10 % (m/v); REIS *et al*, 1996), sendo o valor de CTC encontrado próximo ao verificado em pesquisas de PERALTA (2009), de $0,70 \text{ mmol g}^{-1}$, que também realizou a determinação de CTC com a vermiculita previamente submetida a tratamento com soluções de HCl . Os tratamentos por ácidos levam a uma protonação da camada octaédrica da vermiculita, e a hidrólise da estrutura, pós protonação, é lenta. De acordo com DE AGUIAR (2002) essa lenta etapa de hidrólise, pode levar a uma perda gradual da CTC. Levando-se isso em consideração, após o tratamento ácido, a posterior tentativa de saturação por íons Na^+ pode não ter sido completa, e que consequentemente durante a determinação da CTC (troca de íons Na^+ por NH_4^+) acarretou em uma menor CTC do que normalmente é descrito na literatura.

6.3.2 Determinação do espaçamento basal

Na Figura 25 está representado o difratograma de Raio-X para o argilomineral vermiculita na forma monoiônica sódica, obtido a partir de uma suspensão de vermiculita $48,07 \text{ g L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 25. Difratograma de raios-X para a vermiculita na forma monossódica.

De acordo com o difratograma foram verificados 6 picos de grande intensidade, sendo estes situados em $5,90$; $17,8$; $23,8$; $28,4$; $30,1$ $^{\circ}2\theta$. O pico característico para o espaçamento basal da vermiculita é o situado a $5,90$ $^{\circ}2\theta$, enquanto os demais podem ser picos também característicos do argilomineral, estando de acordo com pesquisas de SANTOS *et al.* (2002), ABATE e MASINI (2003), PERALTA (2009) e BRIGATTI *et al.* (2005). Dessa forma pode-se concluir que o espaçamento ou reflexão basal da vermiculita (a ser usada nos estudos de adsorção com íons Hg(II) e ácido húmico) é de $14 \text{ \AA}$, conforme esperado e descrito em trabalhos envolvendo a caracterização do argilomineral (ABATE, 2003; SANTOS *et al.*, 2002; PERALTA, 2009).

6.3.3 Determinação da área superficial total (AST)

A massa de vermiculita seca (0,25 g) resultou numa área superficial total de $(3,3 \pm 0,1) \times 10^2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (duplicata), sendo de magnitude similar aos resultados obtidos por ABATE (2003) e CARTER *et al.* (1965) (*apud* ABATE, 2003), 379,3 e $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

6.3.4 Estudo de adsorção entre Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 e NaNO_3 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ pelo uso do sistema SIA-SWV

Por meio dos voltamogramas provenientes das medidas voltamétricas dos experimentos de adsorção após a centrifugação e acidificação por HCl (a uma concentração final de $0,06 \text{ mol L}^{-1}$), foram determinados os valores correspondentes de corrente (em μA) pela subtração dos sinais de corrente do voltamograma da prova em branco. A partir destes valores de corrente e pela equação da curva analítica (Equação 13) feita em meio de HCl $0,06 \text{ mol L}^{-1}$, calculou-se as concentrações de Hg(II) livre. Por fim, pelo uso destes dados, foram obtidas as concentrações e quantidades de matéria adsorvidas pelo ácido húmico (Tabela 8) e plotou-se a isoterma de adsorção para o estudo de interação realizado antes e após a filtração (Figura 26), segundo as equações 12, 13 e 14. Essa forma tratamento dos dados é diferente da adotada com relação a ácido húmico, pois para a realização das medidas voltamétricas foi feita a remoção das partículas sólidas de vermiculita. Dessa forma, como o adsorvente foi removido por centrifugação e o centrifugado não contém ligantes heterogêneos, não há diferença para os coeficientes de difusão entre as espécies de Hg(II) presentes no meio de medida.

$$C_e = (I_p - b)/m \quad (12)$$

$$C_{adsorvida} = C_{inicial} - C_e \quad (13)$$

$$n_{adsorvida} = C_{adsorvida} \cdot V_{(solução\ de\ Hg)} \quad (14)$$

Onde:

C_e = concentração de Hg(II) calculada a partir da corrente de pico pela equação da regressão linear, correspondente a concentração de Hg(II) livre em solução;

I_p = corrente de pico proporcional a concentração de Hg(II) livre em solução;

m e b = coeficientes angular e linear, respectivamente, para a curva analítica;

$C_{adsorvida}$ = concentração de Hg(II) adsorvida pela vermiculita;

$C_{inicial}$ = concentração de Hg(II) total usada para se preparar os ensaios de adsorção com vermiculita;

$n_{adsorvida}$ = quantidade de matéria adsorvida pela vermiculita;

$V_{(solução\ de\ Hg)}$ = volume da solução de Hg na presença de vermiculita.

Tabela 8. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com vermiculita para a construção da isoterma de adsorção.

Ensaio	C _{Hg(II)} inicial ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C _{Hg(II)} equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	C _{Hg(II)} adsorvida ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	n _{Hg(II)} adsorvida (μmol)	n _{Hg(II)} adsorvida ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	% Adsorção
E1	1,0	0,05	1,000	0,0100	$1,0 \pm 0,0$	98,00*
E2	2,0	0,230	1,770	0,0177	$1,8 \pm 0,2$	88,49
E3	4,0	1,340	2,660	0,0266	$2,7 \pm 0,3$	66,49
E4	6,0	2,292	3,708	0,0371	$3,71 \pm 0,04$	61,79
E5	8,0	3,699	4,301	0,0430	$4,3 \pm 0,2$	53,76
E6	10,0	4,366	5,634	0,0563	$5,6 \pm 0,1$	56,34
E7	50,0	27,30	22,70	0,2270	$22,7 \pm 0,4$	45,39
E8	100,0	68,85	31,15	0,3115	31 ± 1	31,15

*Valor aproximado, estimado a partir do LQ.

Figura 26. Isotherma de adsorção para Hg(II) e vermiculita em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ($25,0 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$). A linha vermelha corresponde à linha de tendência ajustada aos dados experimentais por regressão não linear usando a equação de Langmuir não linear.

Conforme a isoterma mostrada na Figura 26, verifica-se um comportamento entre adsorvente e adsorbato (no caso, vermiculita e Hg(II), respectivamente) do tipo Langmuir, isto é, indicando uma afinidade relativamente elevada, aplicando-se dessa forma o modelo de Langmuir, que melhor ajusta dados provenientes de processos de adsorção com esse caráter. Os dados foram também satisfatoriamente ajustados à equação de Freundlich, conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27. Aplicação dos modelos de isoterma de adsorção de Freundlich aos dados do estudo de adsorção de Hg(II) e vermiculita ($25,0 \pm 0,5$ °C) em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

O ajuste satisfatório ($r = 0,994$) dos dados experimentais à equação de Langmuir por regressão não linear e Freundlich permitiu estimar a quantidade máxima de Hg(II) adsorvido pela vermiculita, sob as condições empregadas, de $44 \pm 3 \mu\text{mol g}^{-1}$, bem como um valor de $K = 0,037 \pm 0,006 \text{ L g}^{-1}$, e os valores de $K_f = 2,0 \pm 0,1 (\mu\text{mol g}^{-1})^{1-1/n}$ e $1/n = 0,65 \pm 0,04$, com porcentagens de adsorção com uma tendência decrescente com o aumento da concentração de Hg(II) inicial. Essa tendência pode ser explicada pelo fato de que sob as condições estudadas

(pH 6,0) a espécie predominante $\text{Hg}(\text{OH})_2$ aparentemente começa a ter uma menor afinidade com o decorrer da ocupação dos sítios de adsorção da vermiculita.

A capacidade de adsorção é muito menor do que verificada por BRIGATTI *et al* (2005), de $140 \mu\text{g g}^{-1}$, cujos experimentos de adsorção foram efetuados em pHs menores que 2,2. Tal diferença dos resultados indica que a adsorção por $\text{Hg}(\text{II})$ é influenciada pela especiação, sendo a espécie na forma iônica, no caso Hg^{2+} , preferencialmente adsorvida pelos sítios da vermiculita do que a espécie $\text{Hg}(\text{OH})_2$, presentes majoritariamente em meio de pH 6,0, como mostrado anteriormente pela Figura 24. A possível explicação da espécie iônica de $\text{Hg}(\text{II})$ adsorver melhor do que o $\text{Hg}(\text{OH})_2$ pode ser pelo fato da vermiculita apresentar carga negativa permanente resultante de substituições isomórficas do Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura do argilomineral (DE AGUIAR *et al.*, 2002; KÓNIA e NAGY, 2011). Sendo assim, a adsorção pode ser devida a atração eletrostática de Hg^{2+} pelo excesso de cargas negativas resultantes das substituições isomórficas na estrutura, e para o caso vermiculita homoiônica em Na^+ , pela troca iônica com os íons Na^+ .

6.3.5 Estudo de adsorção entre $\text{Hg}(\text{II})$ e vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 e NaNO_3 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ pelo uso do sistema SIA-SWV

Aplicou-se a este estudo a mesma forma de tratamento de como descrito na seção 6.3.4. Por fim, pelo uso destes dados, foram obtidas as concentrações e quantidades de matéria adsorvidas pela vermiculita modificada por ácido húmico (Tabela 9) e os dados foram plotados sendo obtida a isoterma de adsorção para o estudo de interação realizado (Figura 28).

Tabela 9. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com vermiculita modificada por ácido húmico para a construção da isoterma de adsorção.

Ensaio	$C_{\text{Hg(II) inicial}}$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$C_{\text{Hg(II) equilíbrio}}$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$C_{\text{Hg(II) adsorvida}}$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$n_{\text{Hg(II) adsorvida}}$ (μmol)	$n_{\text{Hg(II) adsorvida}}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	% Adsorção
E1	1,0	0,175	0,785	0,0082	$0,8 \pm 0,2$	82,49
E2	2,0	0,295	1,622	0,0170	$1,6 \pm 0,1$	85,23
E3	4,0	1,276	2,591	0,0272	$2,60 \pm 0,01$	68,09
E4	6,0	2,168	3,646	0,0383	$3,6 \pm 0,2$	63,86
E5	8,0	4,078	3,732	0,0392	$3,7 \pm 0,1$	49,03
E6	10,0	4,228	5,492	0,0577	$5,5 \pm 0,1$	57,72
E7	50,0	31,67	17,44	0,1833	17 ± 1	34,88
E8	100,0	68,95	29,54	0,3105	$29,5 \pm 0,2$	29,54

Figura 28. Isotherma de adsorção para Hg(II) em vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ($25,0 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$). A linha vermelha corresponde à linha de tendência ajustada aos dados experimentais por regressão não linear usando a equação de Langmuir não linear.

De acordo com a isoterma mostrada na Figura 28, nota-se um comportamento entre adsorvente e adsorbato (no caso, vermiculita modificada por ácido húmico e Hg(II), respectivamente) que se ajusta satisfatoriamente à equação de Langmuir ($r = 0,98$), permitindo estimar uma capacidade máxima de adsorção de $(51 \pm 11) \mu\text{mol g}^{-1}$ e um valor de $K = 0,018 \pm 0,008 \text{ L g}^{-1}$, isto é, refletindo uma afinidade relativamente elevada. Os dados experimentais foram também ajustados pela equação da isoterma linearizada de Freundlich, de acordo com a Figura 29, obtendo-se os valores de $K_f = 2,0 \pm 0,2 (\mu\text{mol g}^{-1})^{1-1/n}$ e $1/n = 0,0603 \pm 0,005$.

Figura 29. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o estudo de interação entre Hg(II) em vermiculita modificada por ácido húmico ($25,0 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$) em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

6.3.6 Estudo de adsorção entre Hg(II) com vermiculita e ácido húmico (sistema ternário) em pH 6,0 e NaNO₃ 0,02 mol L⁻¹ pelo uso do sistema SIA-SWV

Da mesma forma como para os estudos do item 6.2.5, procedeu-se com a mesma abordagem quanto ao tratamento de dados. A aplicação do modelo de cálculos por coeficiente de difusão não foi adequada para este caso, pois se chegou a valores de capacidade de adsorção incoerentes, o que levou a se propor a possibilidade de simultânea interação entre Hg(II), ácido húmico e vermiculita do tipo ponte de cátion (FENG *et al.*, 2005; ABATE e MASINI, 2003). Ao centrifugar as suspensões dos experimentos, baseando-se nisso, parte do ácido húmico ficou retido junto da fase sólida (vermiculita) e por consequência não se tem complexos em solução que apresentassem diferenças nos seus coeficientes de difusão em relação a espécie de Hg(II) livre. Por fim, pelo uso da curva analítica e uso dos dados dela provenientes, foram obtidas as concentrações e quantidades de matéria adsorvidas pela vermiculita modificada na presença de ácido em suspensão (Tabela 10) e plotou-se a isoterma de adsorção para o estudo de interação realizado (Figura 30).

Tabela 10. Concentração, quantidade de matéria de Hg(II) adsorvidos e porcentagem de adsorção para os diferentes ensaios com vermiculita modificada e ácido húmico em suspensão para a construção da isoterma de adsorção.

Ensaio	$C_{\text{Hg(II)}}$ inicial ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[\text{Hg(II)}]$ livre + lábil ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$[\text{Hg(II)L}]$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$n_{\text{Hg(II) adsorvida}} /$ $m_{\text{AH}} (\mu\text{mol g}^{-1})$	% Adsorção
E1	1,0	0,05	1,000	$0,69 \pm 0,00$	98,00*
E2	2,0	0,05	2,000	$1,55 \pm 0,00$	98,00*
E3	4,0	0,05	4,000	$3,10 \pm 0,00$	98,00*
E4	6,0	0,468	5,532	$4,35 \pm 0,02$	92,20
E5	8,0	0,612	7,388	$5,68 \pm 0,05$	92,35
E6	10,0	1,590	8,410	$6,76 \pm 0,05$	84,10
E7	20,0	3,232	16,77	$12,96 \pm 0,03$	83,84
E8	50,0	8,094	41,91	$32,62 \pm 0,01$	83,81
E9	100,0	12,30	87,70	$68,12 \pm 0,02$	87,70

*Valor aproximado, estimado a partir do LQ.

Figura 30. Isotherma de adsorção para Hg(II) em vermiculita modificada em presença de ácido húmico em suspensão ($25,0 \text{ mg L}^{-1}$), em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ ($25,0 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$).

Segundo a isoterma verificada (Figura 30) há uma elevada interação entre adsorvente e adsorbato para os experimentos realizados com concentrações iniciais de Hg(II) de 1,0 a 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, caracterizado pelas altas porcentagens de adsorção (cerca de 98 %). Com relação aos experimentos com concentrações de Hg(II) acima de 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ se tem a evidência de um caráter de adsorção do tipo cooperativo, com porcentagens de adsorção menores em relação aos experimentos iniciais (entre 83 e 92 %). Por causa disso, aplicou-se o modelo de Freundlich, o que melhor ajustou os dados experimentais ($r = 0,952$) para se obter os parâmetros pertinentes ao processo de adsorção avaliado (Figura 31), no caso $K_f = 7 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ e $1/n = 0,72 \pm 0,08$.

Figura 31. Aplicação do modelo de isoterma de adsorção de Freundlich para o estudo de interação entre Hg(II) em vermiculita modificada em presença de ácido húmico em suspensão ($25,0 \text{ mg L}^{-1}$) ($25,0 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$), em pH 6,0 e meio de força iônica de $0,020 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$.

Ao se comparar o valor de K_f ($7 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$) obtido para este estudo com aos verificados em pesquisas de ARIAS *et al.* (2004), que realizaram estudos em sistema ternário entre caulinita e ácido húmico, de 2,06 a 3,70 $\mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ (conforme aumentaram a quantidade de ácido húmico no meio), estes se mostram muito menores. Essa distinção de resultados sugere que a combinação entre vermiculita e ácido húmico apresenta um fator de retenção de Hg(II) bem maior do que a caulinita e ácido húmico, como já é esperado pelo motivo de argilominerais de estrutura 2:1 apresentarem maior CTC e área superficial (DE AGUIAR *et al.*, 2002).

6.4 COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES ESTUDOS DE ADSORÇÃO/COMPLEXAÇÃO

Com posse dos parâmetros de todos os estudos realizados, tanto em sistema binário (ácido húmico/vermiculita/vermiculita modificada por ácido húmico– Hg(II)) quanto ternário (vermiculita modificada e ácido húmico – Hg(II)), resumidos na Tabela 11, comparou-se os mesmos afim de se reunir informações quanto aos diferentes processos de adsorção.

Tabela 11. Parâmetros obtidos pela aplicação dos Modelos de tratamento de isotermas de Freundlich e Langmuir.

Estudo de Adsorção com Hg(II)	Freundlich		Langmuir	
	Parâmetros			
	K_f ($\mu\text{mol}^{1-1/n} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{1/n}$)	$1/n$	Q_{max} ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	K_{ads} (L g^{-1})
Ácido húmico	295/304* $\pm$ 1	$0,77 \pm 0,02$	537 $\pm$ 30	$0,077 \pm 0,001^*$
		$0,58 \pm 0,02^*$		
Vermiculita	2,0 $\pm$ 0,1	0,65 $\pm$ 0,04	44 $\pm$ 3	0,037 $\pm$ 0,006
Vermiculita modificada por ácido húmico	2,0 $\pm$ 0,2	0,603 $\pm$ 0,005	51 $\pm$ 11	0,019 $\pm$ 0,008
Vermiculita modificada + ácido húmico	7 $\pm$ 1	0,8 $\pm$ 0,1	-	-

* Estudo com ácido húmico com suspensões filtradas.

Como pode ser visto, em termos de K_f , dentre os estudos de adsorção com Hg(II) a que apresentou um adsorvente ou LHON que teve maior capacidade e energia de adsorção foi o estudo envolvendo ácido húmico ($K_f = 295/275 \pm 1 (\mu\text{mol g}^{-1})^{1-1/n}$), seguido pelo estudo em sistema ternário ($K_f = 7 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$). Os experimentos envolvendo vermiculita e vermiculita modificada foram os que apresentaram a menor capacidade e energia de adsorção ($K_f = 2,0 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$).

Em relação aos estudos envolvendo ácido húmico, vermiculita modificada e não-modificada, o ácido húmico apresentou uma maior capacidade máxima de adsorção de ($Q_{\max} = 537 \mu\text{mol g}^{-1}$) em relação aos outros adsorbatos, os quais tem capacidade máxima de adsorção muito próximas (44 ± 3 e $51 \pm 11 \mu\text{mol g}^{-1}$), assim como para as constantes de adsorção (K_{ads}), $0,037 \pm 0,006$ e $0,019 \pm 0,008 \text{ L g}^{-1}$. Tais resultados sugerem que a modificação da vermiculita por ácido húmico manteve praticamente inalterada a capacidade do argilomineral de adsorver Hg(II), provavelmente, porque sob o pH estudado (6,0) a grande maioria dos sítios de adsorção estão desprotonados tanto para o ácido húmico quanto para a vermiculita. Assim, a presença das cargas negativas nas superfícies das duas espécies acaba não permitindo maiores interações entre as mesmas e consequentemente não se tem alterações na vermiculita que eventualmente possam vir a contribuir com o aumento da capacidade máxima de adsorção do argilomineral (SALMAN *et al.*, 2007; FENG *et al.*, 2005). Outra explicação para esses resultados seria a formação de complexos estáveis em solução que favoreceram a dessorção das moléculas de ácido húmico, conforme proposto por ABATE e MASINI (2005).

Ao se comparar as constantes $1/n$, referentes à heterogeneidade energética das interações ligante/adsorvente, verifica-se que a vermiculita atua como um ligante de caráter mais homogêneo que o ácido húmico, no entanto com grande proximidade em relação a constante $1/n$ ($0,65 \pm 0,04$ e $0,58 \pm 0,02$, respectivamente), sendo que quanto mais próximo de 1, mais caráter homogêneo apresenta o ligante, de forma que a combinação dos ligantes (sistema ternário) atua como um ligante mais homogêneo ($1/n = 0,77 \pm 0,02$) em relação a vermiculita e ácido húmico em estudos isolados. Quanto aos estudos com vermiculita e vermiculita modificada, estes apresentaram valores de $1/n$ relativamente próximos (variando entre 0,60 e 0,65), indicando que a modificação por ácido húmico não alterou

significativamente o caráter homogêneo do argilomineral devido a interação pouco significativa entre as espécies.

Ao se comparar o estudo com ácido húmico isolado e em sistema ternário com vermiculita, nota-se uma diminuição da capacidade da adsorção do ácido húmico, o que é consideravelmente refletido pelos valores de K_f ($304/275^* \pm 1$ e $7 \pm 1 \mu\text{mol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$, respectivamente). A possível explicação para o fato é a utilização de parte dos sítios para adsorção, tanto da vermiculita e do ácido húmico, serem utilizados como forma de interação entre os ligantes, estando assim disponíveis menos sítios para adsorção com Hg(II). Isso também foi evidência em pesquisas de URIO (2011), no qual o estudo em sistema ternário (entre ácido húmico e uma amostra natural de solo) apresentou menor capacidade de adsorção para herbicidas em relação a ácido húmico (estudo em sistema binário).

Em estudos de adsorção de Hg(II) por outros tipos de adsorventes, como cerâmica organofilizada por NAM *et al.* (2003) e sílica mesoporosa por AGUADO *et al.* (2005), foram verificadas altas capacidades máximas de adsorção de 2,49 a 3,63 mmol g⁻¹ e 2,9 mmol g⁻¹, respectivamente. Essas capacidades são muito maiores que as apresentadas por todos os adsorventes empregados neste trabalho devido à presença de grupos adsortivos do tipo S-H, presentes nos materiais para adsorção usados por estes pesquisadores. Esses resultados mostram que a seletividade adsortiva promovida pela presença de grupos S-H e seu uso na modificação dos argilominerais e/ou outros adsorventes é bastante efetivo quando se tem por objetivo a adsorção/complexação com Hg(II).

6.5 ESTUDOS DE DESSORÇÃO POR HCl 0,06 mol L⁻¹

Após serem feitas as medidas correspondentes aos estudos de adsorção para os diferentes casos avaliados, submeteu-se os mesmos adsorventes ao processo de dessorção em meio de HCl 0,06 mol L⁻¹. Após a realização das medidas voltamétricas pelo sistema SIA-SWV, construiu-se as isotermas de dessorção (restante de Hg(II) adsorvido por massa de adsorvente em função da concentração de Hg(II) no equilíbrio) e se sobrepôs essas às isotermas de adsorção, Figuras 32, 33, 34 e 35.

Figura 32. Isotermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) e ácido húmico em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L⁻¹, respectivamente, em meio de força iônica de 0,02 mol L⁻¹ NaNO₃ (25,0 ± 0,5 °C).

Figura 33. Isothermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) e vermiculita em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L⁻¹, respectivamente, em meio de força iônica de 0,02 mol L⁻¹ NaNO₃ (25,0 ± 0,5 °C).

Figura 34. Isothermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) em vermiculita modificada por ácido húmico em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L⁻¹, respectivamente, e em meio de força iônica de 0,02 mol L⁻¹ NaNO₃ (25,0 ± 0,5 °C).

Figura 35. Isotermas de adsorção (A) e dessorção (B) para Hg(II) em vermiculita modificada na presença de ácido húmico em suspensão, em pH 6,0 e HCl 0,06 mol L⁻¹, respectivamente, e em meio de força iônica de 0,02 mol L⁻¹ NaNO₃ (25,0 ± 0,5 °C).

De acordo com as sobreposição das isotermas, a processo de interação entre Hg(II) em sistema ternário (Figura 35) foi o que se mostrou quase que totalmente reversível perante a dessorção por HCl 0,06 mol L⁻¹. Isso pode ser observado pelo grande distanciamento entre a isoterma de adsorção e dessorção, de maneira que a isoterma de dessorção aproximou-se quase que de uma reta, indicando a quase total dessorção de Hg(II) (porcentagens de dessorção próximas a 100 %, Tabela 12). A interação entre ácido húmico e Hg(II) apresentou porcentagens de dessorção um pouco menores em relação ao sistema ternário com porcentagens de dessorção variando entre 13 e 64% (Tabela 13).

Tabela 12. Dados referentes à dessorção por HCl 0,06 mol L⁻¹ para o estudo entre Hg(II) em sistema ternário.

Ensaio	C inicial de Hg(II) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Q adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Q sobra adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	% Dessorção
E1	1,0	$0,7 \pm 0,149$	$0,2 \pm 0,2$	74,43
E2	2,0	$1,55 \pm 0,00$	$0,12 \pm 0,06$	80,02
E3	4,0	$3,10 \pm 0,00$	$0,10 \pm 0,09$	83,71
E4	6,0	$4,35 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,07$	74,90
E5	8,0	$5,68 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,08$	74,57
E6	10,0	$6,76 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,00$	100,0
E7	20,0	$12,96 \pm 0,03$	$0,00 \pm 0,00$	100,0
E8	50,0	$32,62 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,00$	100,0
E9	100,0	$68,12 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,00$	100,0

Tabela 13. Dados referentes à dessorção por HCl 0,06 mol L⁻¹ para o estudo entre Hg(II) e ácido húmico.

Ensaio	C inicial de Hg(II) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Q adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Q sobra adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	% Dessorção
E1	1,0	$40,0 \pm 0,0$	34 ± 2	9,458
E2	2,0	$78,3 \pm 0,6$	35 ± 2	24,52
E3	4,0	$144,7 \pm 0,3$	52 ± 4	32,15
E4	6,0	$209,8 \pm 0,1$	85 ± 5	15,26
E5	8,0	$278,1 \pm 0,3$	85 ± 3	21,04
E6	10,0	$344,8 \pm 0,1$	57 ± 3	67,57
E7	12,5	$428,65 \pm 0,01$	111 ± 4	64,11
E8	15,0	$513,2 \pm 0,1$	141 ± 10	60,07
E9	20,0	$681,88 \pm 0,02$	$182,0 \pm 0,1$	64,66

Em relação à dessorção para os estudos empregando vermiculita (vermiculita e vermiculita modificada), estes se mostraram pouco reversíveis para os ensaios envolvendo maiores concentrações de Hg(II), pela grande proximidade dos pontos entre as isotermas de adsorção e dessorção, Figuras 33 e 34. No entanto, esses processos de adsorção são mais reversíveis para concentrações menores de Hg(II) (grande distanciamento entre os primeiros pontos das isotermas de adsorção e dessorção), com porcentagens de dessorção oscilando entre cerca de 30 e 93%, para ambos os casos estudados (Tabelas 14 e 15). Tal diferença nas porcentagens de dessorção pode ser explicada pelo fato de os íons Hg(II) ligados a sítios internos serem mais difíceis de serem trocados por íons H^+ . Outro aspecto a ser levado em consideração é que para pHs menores que 2 (faixa na qual foram realizados os estudos de dessorção), os grupos silanóis da vermiculita são protonados de forma a se carregarem positivamente (Eq. 03), o que acaba por favorecer também o processo de dessorção de Hg(II) além de evitar a readsorção da espécie devido a repulsão de cargas positivas (SHINDLER e STUMM, 1987).

Outra explicação seria o tempo de equilíbrio necessário para se promover a total dessorção. Como se adotou o mesmo tempo para se realizar o processo de dessorção para todos os estudos, possivelmente, para os casos envolvendo vermiculita os tempos adotados não foram suficientes para uma maior dessorção da espécie Hg(II), ou seja, troca de Hg(II) adsorvidos por íons H^+ . Isso levou a menores porcentagens de dessorção para os experimentos empregando maiores concentrações de Hg(II). Já nos experimentos em sistema ternário possivelmente na etapa de adsorção por íons Hg(II), houve preferência por adsorção em sítios do ácido húmico (evidenciado pelo valor de $1/n$ para o estudo com ácido húmico e em sistema ternário serem próximos) e sítios externos da vermiculita, o que por consequência facilitou a dessorção por íons H^+ e altas porcentagens de dessorção.

Tabela 14. Dados referentes à dessorção por HCl 0,06 mol L⁻¹ para o estudo entre Hg(II) e vermiculita.

Ensaio	C inicial de Hg(II) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Q adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Q sobra adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	% Dessorção
E1	1,0	1,0 $\pm$ 0,0	0,69 $\pm$ 0,2	31,48
E2	2,0	1,8 $\pm$ 0,2	0,47 $\pm$ 0,1	73,14
E3	4,0	2,7 $\pm$ 0,3	0,39 $\pm$ 0,2	85,77
E4	6,0	3,71 $\pm$ 0,04	0,74 $\pm$ 0,05	93,28
E5	8,0	4,3 $\pm$ 0,2	1,1 $\pm$ 0,0	73,25
E6	10,0	5,6 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 0,1	66,95
E7	50,0	22,7 $\pm$ 0,4	8,7 $\pm$ 0,1	60,63
E8	100,0	31,2 $\pm$ 0,7	18,0 $\pm$ 0,0	43,15

Tabela 15. Dados referentes à dessorção por HCl 0,06 mol L⁻¹ para o estudo entre Hg(II) e vermiculita modificada por ácido húmico.

Ensaio	C inicial de Hg(II) ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Q adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Q sobra adsorvido ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	% Dessorção
E1	1,0	0,8 $\pm$ 0,2	0,2 $\pm$ 0,2	77,87
E2	2,0	1,6 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	70,10
E3	4,0	2,59 $\pm$ 0,02	0,4 $\pm$ 0,2	90,45
E4	6,0	3,6 $\pm$ 0,2	0,2 $\pm$ 0,1	93,55
E5	8,0	3,7 $\pm$ 0,1	0,90 $\pm$ 0,01	82,93
E6	10,0	5,5 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1	89,79
E7	50,0	17 $\pm$ 1	15,0 $\pm$ 0,0	31,06
E8	100,0	29,5 $\pm$ 0,2	20,0 $\pm$ 0,0	33,72

Em resumo, as informações provenientes dos estudos de dessorção sugerem que o processo de troca de Hg(II) por íons H^+ é mais favorável para a dessorção de Hg(II) em sítios de adsorção do ácido húmico e sítios externos da vermiculita.

7 CONCLUSÕES

O sistema SIA-SWV desenvolvido tem potencialidade para a realização de medidas da fração de Hg^{2+} lábil e livre em águas naturais, mostrando-se também adequado para a elaboração de estudos de adsorção envolvendo a presença de ligantes orgânicos devido a ausência de passivação do eletrodo de trabalho e a possibilidade do uso do procedimento de troca de meio. O limite de quantificação é próximo aos limites permitidos pelo CONAMA para o lançamento de efluentes. Isso mostra a potencialidade do sistema SIA-SWV para a realização de determinações de Hg^{2+} e como um recurso para auxiliar no controle da concentração da espécie em efluentes antes do lançamento em corpos d'água.

Os LHONs empregados apresentaram diferentes capacidades de adsorção, sendo a adsorção em ácido húmico a mais pronunciada entre todos os sistemas avaliados. Essas evidências indicam que em corpos de água com presença de MOD, as substâncias húmicas, em especial os grupos carboxílicos nelas presentes, são uns dos principais reguladores da disponibilidade e mobilidade de Hg(II) . É evidenciado que a presença de partículas de argilominerais também influencia na capacidade de adsorção (sob as condições de pH 6,0 e força iônica) pelas substâncias húmicas na adsorção por Hg(II) .

O processo de dessorção apresentou maior reversibilidade nos estudos em sistema ternário, enquanto nos demais se teve uma menor dessorção, por consequência da maior afinidade de adsorção por sítios do ácido húmico em relação aos da vermiculita.

Além disso, foi evidenciado que a diminuição do pH influencia no processo de adsorção/complexação, devido a competição entre este processo e a protonação dos sítios de adsorção presentes no ácido húmico. Já com o aumento da força iônica se tem o aumento da adsorção/complexação por Hg(II) , sugerindo que a formação de ligações covalentes governa o processo de interação entre Hg(II) e ácido húmico.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, G and MASINI, J. C. Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models. **Organic Geochemistry** 33 (2002) 1171–1182.

ABATE, G. and MASINI, J. C. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 226 (2003) 25–34.

ABATE, G. and MASINI, J. C. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 262 (2005) 33–39.

ABATE, G. **Propriedades de complexação e adsorção de partículas de interesse ambiental na presença e ausência de ácido húmico. 1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita. 2. Adsorção de atrazina e metabólitos em solo.** Tese de doutorado, 2003. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-25072008-141649/es.php>.

ABATE, G. and MASINI, J. C. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substância húmicas. **Quím. Nova** 22 (1999) 661–665.

ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science** 38 (2008) 227–236.

AGUADO, J.; ARSUAGA, J. M.; ARENCIBI, A. Adsorption of Aqueous Mercury(II) on Propylthiol-Functionalized Mesoporous Silica Obtained by Cocondensation. **Ind. Eng. Chem. Res.** 44 (2005) 3665-3671.

AGUIAR, M. R. M. P. de; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quím. Nova** 25 (2002) 1145-1154.

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology** 35 (2004) 223–240.

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 (2002) 34-37.

ALEIXO, L. M.; GODINHO, O. E. S.; DA COSTA, W. F. Potentiometric study of acid-base properties of humic-acid using linear functions for treatment of titration data, **Anal. Chim. Acta** 257 (1992) 35-39).

ARIAS M.; BARRAL M. T.; SILVA-CARVALHAL, J. DA, MEJUTO, J. C.; RUBINOS, D. Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes. **Clay Minerals** 39 (2004) 35– 45.

AUGELLI, M. A.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.; JUNIOR, A. G.; ANGNES, L. Chronopotenciometric stripping analysis using gold electrodes, an efficient technique for Mercury quantification in natural Waters. **Electroanalysis** 17 (2005) 755-761.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ªed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BERBEL, F.; DIÁZ-CRUZ, J. M.; ARIÑO, C.; ESTEBAN, M.; MAS, F.; GARCÉS, J. L.; PUY, J. Voltammetric analysis of heterogeneity in metal ion binding by humics. **Environ. Sci. Technol.** 35 (2001) 1097-1102.

BERNALTE, E.; SÁNCHEZ, C. M.; GIL, E. P. Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes. **Analytica Chimica Acta** 689 (2011) 60–64.

BONFIL, Y.; BRAND, M.; KIROWA-EISNER, E. Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode. **Analytica Chimica Acta** 424 (2000) 65–76.

BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

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. **Applied Clay Science** 28 (2005) 1– 8.

BUFFLE, J. **Complexation Reactions in Aquatic Systems. An Analytical Approach**. New York: Ellis Horwood, 1990.

CARDOSO, P. C. dos S.; LIMA, P. L. de; BAHIA, M. de O.; AMORIM, M. I. M. de; BURBANO, R. R.; FARIAS, R. A. F. **Efeitos biológicos do mercúrio e seus derivados em seres humanos – Uma revisão bibliográfica.** Departamento de Biologia do Centro de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pará. Disponível em: http://www.facome.uqam.ca/pdf/cardoso_2002.PDF. Acesso em: Março, 2010.

CHAKRABORTY, P.; FASFOUS, I.I.; MORIMBOH, J.; CHAKRABARTI, C.L. **Anal. Bioanal. Chem.** 388 (2007) 463

CHLOU C. T. and RUTHERFORD D. W. Sorption of N₂ and EGME Vapors on Some Soils, Clays, and Mineral Oxides and Determination of Sample Surface Areas by Use of Sorption Data. **Environ. Sci. Technol.** 27 (1993) 1587-1594.

COELHO, A. C. V. e SANTOS, P. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quím. Nova** 30 (2007) 146-152.

COLOMBO, S. M.; DOS SANTOS, L. B. O.; MASINI, J. C.; ABATE, G. Propriedades ácido-base e de complexação de ácidos húmicos e fúlvicos isolados de vermicomposto. **Quím. Nova** 30 (2007) 1261-1266.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução 430**, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: Maio, 2012.

CONTE, P.; SPACCINI, R.; SMEJKALOVÁ, D.; NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. **Chemosphere** 69 (2007) 1032-1039.

DANWANICHAKUL, P. e DANWANICHAKUL, D. Mass transfer of Mercury(II) removal from contaminated water by non-porous waste tire granules. **European Journal of Scientific Research** 36 (2009) 363 – 375.

DA SILVA, C. L. e MASINI, J. C. Determination of Cu, Pb, Cd, and Zn in river sediment extracts by sequential injection anodic stripping voltammetry with thin mercury film electrode. **Fresenius J Anal Chem** 367 (2000) 284–290.

DE AZEVEDO, J. C. R.; NOVAKI, J. Análise por fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos – MS. **Quím. Nova** 31 (2008) 1324-1329.

DIAS FILHO, N. L.; DO CARMO, D. R. Study of an organically modified clay: Selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II). **Talanta** 68 (2006) 919–927.

DURÃO JUNIOR, W. A. **Especiação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto, Minas Gerais**. Tese de Doutorado, 2010. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/1843/SFSA-8FFUWB/1/tese_walter_alves_dur_o_j_nior.pdf. Acesso em: Fevereiro, 2012.

EUROPEAN WATER FRAMEWORK DIRECTIVE. **Directive 76/464/EEC - Water pollution by discharges of certain dangerous substances**, 2006. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/76_464.htm. Acesso em: Abril, 2011.

FENG, X.; SIMPSON, A. J.; SIMPSON, M. J. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. **Organic Geochemistry** 36 (2005) 1553–1566.

GIACOMINO, A.; ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. **Talanta** 75 (2008) 266–273.

FERREIRA, M. E. *et al* (ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**, 2001. Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/ECS/WORD/CAPITU~2.pdf>. Acesso em: Março, 2010.

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. **Quím. Nova**. 33 (2010) 1285-1290.

HACON, S.; BARROCAS, P. R. G.; VASCONCELLOS, A. C. S. de; BARCILLOS, C.; WASSERMAN, J. C.; CAMPOS, R. C. Um panorama dos estudos sobre contaminação por mercúrio na Amazônia legal no período de 1990 a 2005 – Avanços e lacunas. **Geochimica Brasiliensis** 23 (2009) 29-48.

HAITZER, M.; AIKEN G. R.; RYAN, J. N. Binding of Mercury(II) to Aquatic Humic Substances: Influence of pH and Source of Humic Substances. **Environ. Sci. Technol.** 37 (2003) 2436-2441.

HAITZER, M.; AIKEN G. R.; RYAN, J. N. Binding of Mercury(II) to Dissolved Organic Matter: The Role of the Mercury-to-DOM Concentration Ratio. **Environ. Sci. Technol.** 36 (2002) 3564-3570.

IVASKA, A.; KUBIAK, W. W. Application of sequential injection analysis to anodic stripping voltammetry. **Talanta** 44 (1997) 713-723.

KEHRIG, H. A.; FERNANDES, K. W. G.; MALM, O.; SEIXAS, T. G.; DI BENEDITTO, A. P. M.; DE SOUZA, C. M. M. Transferência trófica de mercúrio e selênio na costa norte do Rio de Janeiro. **Quím. Nova** 32 (2009) 1822-1828.

KÓNYA, J.; NAGY, N. M. Sorption of dissolved mercury (II) species on calcium montmorillonite: an unusual pH dependence of sorption process. **J. Radioanal Nucl. Chem.** 288 (2011) 447-454.

LEEUEWEN, H. V.; CLEVEN, R.; BUFFLE, J. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media. **Pure & Appl. Chem.** 61 (1989) 255-274.

LEEUEWEN, H. V. and TOWN, R. Electrochemical metal speciation analysis of chemically heterogeneous samples: the outstanding features of stripping chronopotentiometry at scanned deposition potential. **Environ. Sci. Technol.** 37 (2003) 3945-3952.

LEE, S. S.; NAGY, K. L.; PARK, G.; FENTER, P. Enhanced uptake and modified distribution of mercury(II) by fulvic acid on the muscovite (001) surface. **Environ. Sci. Technol.** 43 (2009) 5295–5300.

LEOPOLD, K.; FOULKES, M.; WORSFOLD, P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters - A review. **Analytica Chimica Acta** 663 (2010) 127–138.

LOCATELLI, C. Mutual interference problems in the simultaneous voltammetric determination of trace total mercury(II) in presence of copper(II) at gold electrode. Applications to environmental matrices. **Anal. Methods** 2 (2010) 1784–1791.

MASINI, J. Demonstrando os fundamentos, potencialidades e limitações da análise por injeção sequencial. **Quím. Nova** 31 (2008) 704-708.

MELAMED, R.; TRIGUEIRO, F. E.; VILAS BÔAS, R. C. The effect of humic acid on Mercury solubility and complexation. **Applied Organometallic Chemistry** 14 (2000) 473-476.

MICARONI, R. C. da C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. de F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Quím. Nova** 23 (2000) 487-495.

MICARONI, R. C. da C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. de F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Quím. Nova** 23 (2000) 487-495.

NAM, K. H.; GOMEZ-SALAZAR, S.; TAVLARIDES, L. L. Mercury(II) Adsorption from Wastewaters Using a Thiol Functional Adsorbent. **Ind. Eng. Chem. Res.** 42 (2003) 1955-1964.

NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por “silk-screen”. **Quím. Nova** 21 (1998) 614-629.

PACYNA, E. G. and PACYNA, J. M. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. **Water, Air, and Soil Pollution** 137 (2002) 149–165.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica** 54 (2008) 213-226.

PERALTA, M. M. C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno.** Dissertação de mestrado, 2009. Disponível em: www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde.../dissertacao.pdf.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy.** 75 (2002) 57-134.

PINHEIRO, J.P.; MOTA, A.M.; SIMÕES GONÇALVES, M.L. Complexation study of humic acids with cadmium(II) and lead(II). **Analytica Chimica Acta.** 284 (1994) 525-537.

REIS, A. S.; SIMONI, J. D.; CHAGAS, A. P. A thermodynamic study of interactions of monoionic kaolinite with N,N-dimethylacetamide (DMA) and Pyridine (PY). **J. Colloid Interface Sci.** 177 (1996) 1 – 8.

SIEBERS, N.; PHOTHITONTIMONGKOL, T.; SUKPIROM, N.; UNOB, F. Preparation and characterization of novel organo-clay minerals for Hg(II) ions adsorption from aqueous solution. **Applied Clay Science** 23 (2009) 343-349.

RUZICKA, J.; MARSHALL, G. D. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. **Anal. Chim. Acta.** 237 (1990) 329-343.

SANTOS, C. P. F. dos; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica** 48 (2002) 178-182.

SALMAN, M.; EL-ESWED, B.; KHALILI, F. Adsorption of humic acid on bentonite. **Applied Clay Science** 38 (2007) 51 – 56.

SHINDLER, P. W.; STUMM, W. The superface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals, in: W: Stumm (Ed.), **Aquatic Surface Chemistry**, Wiley, New York, 1987.

SILVA JUNIOR, U. G. da; DANTAS, H. V.; LIMA, M. B. de. Adsorção de metais em água de produção através de um argilomineral. **II Congresso de Pesquisa e Inovacao da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Joao Pessoa, PB**, 2007. Disponível em: http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080922_093945_QUIM-003.pdf. Acesso em: Março, 2011.

SIRIANGKHAWUT, W.; GRUDPAN, K.; JAKMUNEE, J. Sequential injection anodic stripping voltammetry with monosegmented flow and in-line UV digestion for determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in water samples. **Talanta** 84 (2011) 1366-1373.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Quím. Nova** 26 (2003) 81-89.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de Química Analítica**. 6ªed. Orlando: Saunders College Publishing, 2009. 870 p.

UNITED STATES COMPREHENSIVE ENVIRONMENTAL RESPONSE, COMPENSATION, AND LIABILITY ACT. **United States Environmental Protection Agency**, 1980. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/policy/cercla.htm>. Acesso em: Abril, 2011

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Mercury**. Disponível em: <http://www.epa.gov/mercury/>. Acesso em: Abril, 2011.

ÚRIO, R. de P. **Cromatografia a líquido por injeção sequencial para a determinação de herbicidas triazínicos e metabólitos da atrazina explorando o uso de cela de longo caminho óptico e monitoramento *on-line* em estudos de adsorção.** Dissertação de mestrado, 2011. Disponível em: www.teses.usp.br/teses. Acesso em: Março, 2012.

VIEIRA DOS SANTOS, A. C. and MASINI, J. C. Evaluation the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. **Applied Clay Science** 37 (2007) 167–174.

VIEIRA DOS SANTOS, A. C. and MASINI, J. C. Development of a sequential injection anodic stripping voltammetry (SI-ASV) method for determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in wastewater samples from coatings industry. **Anal Bioanal Chem.** 385 (2006) 1538-44.

VIRARAGHAVAN, T.; KAPOOR, A. Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. **Applied Clay Science** 9 (1994) 31-49.

WALCARIUS, A.; ETIENNE, M.; DELACOTE, C. Uptake of inorganic Hg^{II} by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes. **Analytica Chimica Acta** 508 (2004) 87–98.

WANG, J. S.; HUANG, P. M.; HAMMER, U. T. Influence of selected cation and anion species on the adsorption of mercury(II) by montmorillonite. **Applied Clay Science** 1 (1985) 125-132.

WANG, Q.; KIM, D.; DIONYSIOU, D. D.; SORIAL, G. A.; TIMBERLAKE, D. Sources and remediation for Mercury contamination in aquatic systems – a literature review. **Environmental Pollution**. 131 (2004) 323-336.

WU, Q.; APTE, S. C.; BATLEY, G. E.; BOWLES, K. C. Determination of the mercury complexation capacity of natural waters by anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta** 350 (1997) 129-134.

XIAO, L.; DIWTZE, W.; NYASULU, F.; MIBECK, B. A. F. Ultramicroband array electrode. 1. Analysis of mercury in contaminated soils and flue gas exposed samples using a gold-plated iridium portable system by anodic stripping voltammetry. **Anal. Chem.** 78 (2006) 5172-5178.

YUKSELEN, Y. and KAYA, A. Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of Soils. **Journal of Geotech. And Geoenviron. Enginn.** (2006) 931-936.

ZHANG, J.; DAI, J.; WANG, R.; LI, F.; WANG, W. Adsorption and desorption of divalent mercury (Hg^{2+}) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 335 (2009) 194-201.