



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

**Distribuição do mercúrio nas águas termais e engarrafadas do
Norte de Portugal**

Joana Maria César Veloso Ferreira



Instituto Superior de Engenharia do Porto

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA

Distribuição do mercúrio nas águas termais e engarrafadas do Norte de Portugal

Joana Maria César Veloso Ferreira

1040236

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geotécnica e Geoambiente, realizada sob a orientação do Mestre António Vega y de la Fuente, Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Geotécnica do ISEP e da Prof. Doutora Cristina Delerue Matos, Professora Coordenadora do Departamento de Engenharia Química do ISEP.

Júri

Presidente

Doutor Helder Gil Iglésias de Oliveira Chaminé
Professor Coordenador, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Mestre Antonio Vega y de la Fuente
Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Cristina Maria Fernandes Delerue Alvim Matos
Professora Coordenadora, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Doutora Maria Teresa Pereira de Oliva Teles Moreira
Professora Adjunta, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Mestre Maria Joana França Cabral de Sampaio
Professora Adjunta, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Dedico esta tese ao Tony.

Agradecimentos

A prova que agora apresento não é resultado de um trabalho individual, mas fruto de um trabalho de uma equipa que teve o privilégio de ser orientada pelo Professor António Vega y de la Fuente e da Professora Doutora Cristina Delerue Matos.

Ao iniciar estas linhas vêm à ideia nomes de tantas pessoas (amigos, professores, colegas) às quais de uma forma ou de outra fico a dever um agradecimento e, por recear esquecer-me de alguém, digo-lhes apenas que estou grata a todos.

Ao Professor António Vega, meu orientador, transmito o meu reconhecimento e gratidão pela sua disponibilidade e incentivo na condução dos trabalhos que constituem esta tese. Agradeço todos os ensinamentos que me proporcionou e transmitiu, apoio ilimitado, paciência e amizade. Obrigada pela confiança que depositou em mim. Foi uma honra trabalhar consigo.

À Professora Doutora Cristina Delerue Matos, minha co-orientadora, agradeço a ajuda incondicional durante a elaboração desta tese, e a forma amiga como sempre escutou as minhas preocupações, a sua disponibilidade constante para me ajudar e um obrigada especial pela sua paciência.

Ao GRAQ (Grupo de Reações e Análises Químicas), Laboratório do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto, pela disponibilidade das instalações para a realização de todas as análises e a todas as pessoas que lá trabalham que foram sempre extraordinárias comigo.

À Isabel, minha colega de trabalho o meu muito obrigada pelo companheirismo, disponibilidade, auxílio e por ter sido indispensável na elaboração desta tese.

Ao Departamento de Engenharia Geotécnica e Geoambiente e a todos os meus Professores, que contribuíram durante estes cinco anos para o meu crescimento científico.

À minha grande amiga Inês, aqui só lhe agradeço a valiosa ajuda na tradução do resumo.

À minha mãe e ao meu pai, tudo o que agradeço e lhes devo, nem conseguiria escrevê-lo. Um simples beijo.

Aos meus avós pelo seu amor e ajuda ao longo destes anos.

Palavras-chave

Mercúrio, Águas termais, Falha Penacova-Régua-Verin.

Resumo

O aumento da utilização do mercúrio, Hg, tanto para fins industriais como na aplicação de compostos mercuriais na agricultura, originaram um aumento significativo da contaminação ambiental, especialmente das águas e dos alimentos.

Foi aprofundado o estudo sobre o mercúrio, nomeadamente as suas principais fontes de emissão, a sua toxicidade, os principais efeitos nos seres humanos, algumas medidas preventivas, os limites máximos que a legislação permite, que no caso das águas analisadas é de 0,001mg/L, os métodos analíticos para a sua determinação e alguns métodos de amostragem, tanto para o mercúrio em águas como em sedimentos.

Em Almadén (Espanha), existe uma mina que pode ser considerada como uma das maiores anomalias geoquímica de mercúrio na Terra. Com este trabalho pretendeu-se perceber a possível existência de mercúrio nas águas termais ao longo da zona de falha Penacova-Régua-Verin e avaliar a existência de uma relação entre os níveis de mercúrio e o seu contexto geológico.

Neste trabalho, foi desenvolvido um método simples para a determinação dos níveis de mercúrio em águas, utilizando a espectrometria de absorção atómica de fonte contínua de alta resolução acoplado à técnica de vapor frio. O objectivo deste trabalho foi avaliar os níveis de mercúrio existente em algumas águas engarrafadas e termais.

Os limites de detecção da técnica utilizada foram 0,0595 µg/L e os de quantificação foram 0,2100 µg/L. Depois de analisadas as amostras verificou-se que os níveis de mercúrio encontrados nas águas eram inferiores ao limite de quantificação da técnica e por isso, não foi possível extrapolar qualquer relação entre os níveis de mercúrio e as alterações do fundo geológico. Como o limite de quantificação é inferior ao limite máximo permitido por lei, pode então dizer-se que todas as águas se encontram abaixo do limite máximo permitido.

Keywords

Mercury, Thermal Waters, Penacova-Régua-Verin, Fault Zone.

Abstract

The increased use of mercury, Hg, for both industrial use and application of mercury compounds in agriculture, resulted in a significant increase in environmental contamination, especially on water and food.

The study of mercury was deepened, including their main sources of emissions, its toxicity, the principal effects in human beings, some preventive measures, the maximum limit allowed by law, in the case of water samples is 0,001mg/L, the analytical methods for its determination and both sampling methods for mercury in water and sediments.

In Almadén (Spain), there is a mine that can be considered as the one of the largest geochemical anomalies of mercury on the Earth. In the present work, a study was carried out about the Penacova-Régua-Verin fault zone and to evaluate the existence of a relation between mercury levels and geological framework.

In this work, a method was developed to determine the levels of mercury in waters, using atomic absorption spectrometry for continuous supply of high resolution coupled with cold vapor technique. The main goal of this work was to evaluate the mercury levels existing in some bottled waters and springs.

The detection limits of the technique were 0,0595 µg/L and the quantification limit was 0,2100 µg/L. After the analysis of the samples, it was verified that mercury levels found in the waters were below the quantification limit of the technique and hence, it is not possible to extrapolate any relation between mercury levels and changes in geological background. As the quantification limit is below the maximum allowed by law, then it can be said that all waters are beneath the maximum allowed.

Índice

1	Introdução	21
1.1	História do mercúrio	23
1.2	Mineralogia	24
1.3	Principais fontes de emissão de mercúrio	27
1.4	Especiação	31
1.5	Ciclo do mercúrio	32
1.5.1	Mercúrio na atmosfera	34
1.5.2	Mercúrio em solos.....	35
1.5.3	Mercúrio em águas terrestres.....	35
1.5.4	Mercúrio em ambientes marinhos.....	36
1.6	Toxicidade do mercúrio.....	37
1.6.1	Acidentes relatados.....	41
1.6.2	Medidas preventivas	42
1.7	Legislação	43
2	Métodos analíticos para determinação de mercúrio.....	51
2.1	Análise de mercúrio em águas e sedimentos.....	60
3	Caso Prático.....	65
4	Materiais de métodos	73
4.1	Reagentes.....	75
4.2	Materiais e Equipamento	75
4.3	Amostragem e Preparação de amostras.....	77
4.3.1	Características das estâncias termais visitadas.....	79
4.3.2	Condições de colheita das amostras	87
4.4	Preparação de soluções	88
4.5	Procedimento.....	91
5	Resultados e Discussão	93
5.1	Optimização dos parâmetros experimentais do método	95

5.2	Desenvolvimento do método analítico para doseamento do mercúrio.....	99
5.3	Aplicação do método analítico desenvolvido a amostras de águas engarrafadas e termais	100
6	Conclusões.....	105
7	Bibliografia	109
8	Anexos.....	117

Figura 1 - Produção de mercúrio em toneladas	25
Figura 2 – Representação esquemática do funcionamento da célula de electrólise com cátodo de mercúrio	29
Figura 3 - Estimativa das fontes de emissão antropogénicas de todas as espécies de mercúrio nos Estados Unidos em 1995 em ton/ano e percentualmente	31
Figura 4 – Ciclo do Mercúrio	33
Figura 5 – Representação esquemática de um espectrómetro de absorção atómica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS ASS)..	59
Figura 6 – Ocorrências termais – Quimismo das águas	68
Figura 7 – Ocorrências termais e respectivas temperaturas	70
Figura 8 - Espectrofotometro de Absorção Atómica, ContrAA700 da Analytik Jena, com um amostrador automático AS 525 da Analytik Jena	76
Figura 9 - Gerador de vapor frio HS 60A da Analytik Jena.	76
Figura 10 - Representação geográfica das Estâncias termais visitadas e localização da falha Penacova-Régua-Verin.....	78
Figura 11 - Localização das águas termais e engarrafadas recolhidas para análise.....	79
Figura 12 – Características das Caldas de Chaves	79
Figura 13 – Características das Caldas Santas de Carvalhelhos	80
Figura 14 – Características das Caldas de Moledo	81
Figura 15 – Características das Termas do Carvalhal	82
Figura 16 – Características das Termas de S. Pedro do Sul	83
Figura 17 – Características das Caldas de Vizela	84
Figura 18 – Características das Caldas das Taipas.....	85
Figura 19 - Características das Caldas da Saúde.....	86
Figura 20 - Representação espectral do primeiro branco da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal.....	95
Figura 21 - Representação espectral do branco após a lavagem com água da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal	96
Figura 22 - Representação espectral do branco após a lavagem com metanol da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal	97
Figura 23 - Representação espectral do branco após algumas lavagens com ácido da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal	98
Figura 24 - Representação dos valores das absorvâncias em µg/L das águas analisadas.....	102

Tabela 1 – Produção mundial de mercúrio em toneladas	24
Tabela 2 – Diferentes minérios associados ao mercúrio	26
Tabela 3 – Principais efeitos do mercúrio nos seres humanos	40
Tabela 4 - Desempenho mínimo previsto dos separadores de mercúrio, expresso em concentrações médias de mercúrio por hora	44
Tabela 5– Normas de qualidade ambiental	45
Tabela 6 - Valores limite e procedimentos de verificação de conformidade	46
Tabela 7 – Teores máximos de mercúrio presente nos géneros alimentícios.....	47
Tabela 8 – Limites máximos dos resíduos.....	48
Tabela 9 – Técnicas mais utilizadas para análise de amostras ambientais	54
Tabela 10 – Técnicas de especiação do mercúrio em sedimentos	61
Tabela 11 - Técnicas de especiação do mercúrio em diferentes tipos de água	63
Tabela 12 – Propriedades das águas engarrafadas para análise	87
Tabela 13 – Condições de colheita de amostras das águas termais para análise.....	88
Tabela 14 – Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama 1 µg/L a 10 µg/L.....	89
Tabela 15 - Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama 0,05 µg/L a 1 µg/L.....	89
Tabela 16 - Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama de 0,05 µg/L a 0,5 µg/L.....	90
Tabela 17 - Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama de 0,1 µg/L a 1,0 µg/L.....	90
Tabela 18 – Resultados obtidos nas várias curvas de calibração	99
Tabela 19 – Resultados das análises das amostras	101

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS - Espectrometria de absorção Atômica

AES - Espectrometria de emissão Atômica

AFS - Espectrometria de fluorescência Atômica

Butyl – Butilação

CCT - Tubo Capilar de armadilha criogênica

CT - Armadilha Criogênica

CV - Vapor de Frio

CVAFS – Espectrometria de fluorescência atômica com atomização por vapor frio

CVAAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização por vapor frio

(C)GC - Cromatografia gasosa (capilar)

Eth – Etilação

FI – Injeção de fluxo

FAAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama

GC - Cromatografia gasosa

GFAAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização por forno de grafite

HG - Geração de Hidretos

HGAAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização por geração de hidretos

HPLC - Cromatografia líquida de alta resolução

ICP-ID-MS – Plasma indutivamente acoplado com diluição de isótopo, espectrometria de massa

ICP-AES – Plasma indutivamente acoplado à espectrometria de emissão atômica

ICP-MS - Plasma indutivamente acoplado com espectrometria de massa

ICP-OES – Plasma indutivamente acoplado à espectrometria de emissão óptica

IDMS - Espectrometria de massa de diluição de Isótopo

LOD - Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

MIP-AES espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas

MIP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas

PTI – Armadilha (purge and trap injection)

Pr – Propilação

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SPE - Extração de fase Sólida

SPME - Micro-extração em fase sólida

UV - Ultravioleta

VG – Geração de vapor

1 Introdução

1.1 História do mercúrio

A relação entre o homem e o mercúrio é bastante antiga, sendo ainda hoje objecto de interesse. Provavelmente, o homem pré-histórico utilizou uma pedra vermelha para executar os seus desenhos nas paredes das cavernas em que habitava assim como nas suas pinturas faciais, a qual mais tarde viria a denominar-se cinábrio, sulfureto de mercúrio, que é o seu principal minério (Chasin, 2003).

Países como a China, Egito e Ásia já conheciam a existência do cinábrio e utilizavam-no em pigmentos para pintura. No Egito, o mercúrio foi empregue a partir das dinastias faraónicas do Império Novo (1600-1500 a.C.) como prova o facto de se ter encontrado mercúrio líquido em tumbas egípcias datadas dessa época. Várias fontes asseguram que na China, no ano de 1200 a.C. se extraía o mercúrio das minas de Kwichan. Os fenícios, 700 anos antes da Era Cristã, utilizavam o mercúrio para extrair e purificar o ouro. Foi também utilizado na Índia, onde existia a crença de que o mercúrio tinha propriedades afrodisíacas. Os incas utilizavam-no em pigmentos para pintura. Os gregos e os romanos também utilizaram o cinábrio em pigmentos para pintura e alguns dos seus mais conceituados médicos, Hipócrates por exemplo, utilizaram-no em forma de unguento, por não o considerarem tóxico por via dérmica. Os gregos denominaram este metal como Hidragiro (prata líquida) e os romanos latinizaram este nome para Hidrargyrum (prata viva); desta denominação provém o símbolo químico (Hg) (Cano, 2001).

Durante mais de vinte séculos, o mercúrio foi conhecido e utilizado por diversas culturas em todo o mundo. Sem dúvida, o seu consumo até finais do século XV foi escasso e quase exclusivamente para a fabricação de pigmentos para pinturas, e para a medicina. Quem deu o primeiro impulso para um consumo do mercúrio foi o sevilhano Bartolomé Medina, em 1557, utilizando-o para a amalgamação a frio dos minerais de prata. A partir desse momento, as aplicações do mercúrio começaram a multiplicar-se. Assim Paracelso, no século XVI empregou-o no tratamento da sífilis (compostos denominados calomelanos); Torricelli, em 1643, utilizou-o no seu barómetro e em 1720, Fahrenheit no seu termómetro (Martínez, 2004).

1.2 Mineralogia

Ocorrências naturais de mercúrio são amplamente conhecidas no Mundo (Tabela 1), como por exemplo nas minas de Almadén em Espanha, Monte Amiante em Itália, Idria na América do Norte, Idrija na Eslovénia, assim como na Rússia, México, Japão, Filipinas, Canadá, China, Turquia, Irlanda, etc (Figura 1) (Nascimento, 2001).

A mina de Almadén pode ser considerada como a maior anomalia geoquímica de mercúrio na terra. O distrito de Almadén, inclui uma série de depósitos minerais de mercúrio. As minas principais iniciaram a sua actividade na época Romana funcionando até à actualidade quase sem interrupções (Higuera, 2006).

A mina de Nova Idria tem um dos mais longos períodos de operação (1854-1972), e foi a segunda maior produtora de mercúrio na América do Norte. A produção diminuiu após a segunda guerra Mundial. A diminuição da utilização de mercúrio para fins industriais, aliada à execução de políticas ambientais mais rígidas, levou ao encerramento da mina de Nova Idria (Ganguli, 2000).

Tabela 1 – Produção mundial de mercúrio em toneladas (Survey, 2001)

	1999	2000	2005	2006
Estados Unidos	0	0	0	0
Argélia	200	200	0	0
China	0	0	1100	1100
Itália	0	0	0	0
Quirguistão	620	600	200	160
Espanha	600	600	0	0
Outros países	380	400	125	125
Produção mundial	1800	1800	1450	1400

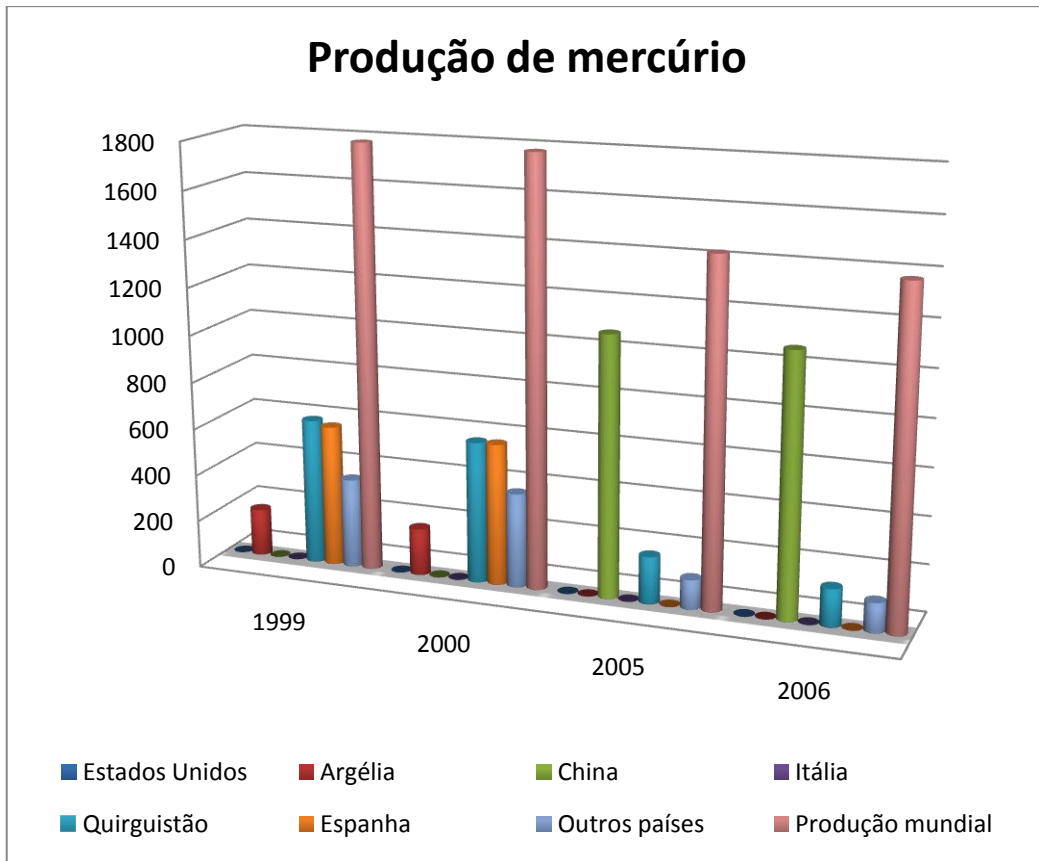


Figura 1 - Produção de mercúrio em toneladas (Survey, 2001)

O principal minério do mercúrio é o cinábrio, em que o mercúrio surge combinado com o enxofre na forma de sulfureto (HgS). No entanto, pode aparecer com menor frequência, associado a outros elementos químicos como a prata, o chumbo, o cobre, o iodo entre outros como se pode verificar na Tabela 2.

Tabela 2 – Diferentes minérios associados ao mercúrio (www.handbookofmineralogy.org),
(www.webmineral.com), (www.mindat.org)

Nome	Fórmula Empírica	Composição	Ocorrência
Cinábrio	HgS	Hg - 86,22% S - 13,75%	Espanha Sérvia, China, E.U.A.
Calomel	Hg ₂ Cl ₂	Hg - 84,98% Cl - 15,02%	E.U.A., Alemanha
Kolymite	Cu ₇ Hg ₆	Hg - 73,01% Cu - 26,99%	Rússia,
Belendorffite	Cu ₇ Hg ₆	Hg - 73,01% Cu - 26,99%	Alemanha
Eugenite	Ag ₉ Hg ₂	Hg - 29,24% Ag - 70,76%	Polónia
Moschellandsbergite	Ag ₂ Hg ₃	Hg - 73,61% Ag - 26,39%	Alemanha
Luanheite	Ag ₃ Hg	Hg - 38,27% Ag - 61,73%	China
Schachnerite	Ag _{1,1} Hg _{0,9}	Hg - 60,34% Ag - 39,66%	Alemanha
Paraschachnerite	Ag ₃ Hg ₂	Hg - 55,35% Ag - 44,65%	Alemanha
Weishanite	(Au,Ag) ₃ Hg ₂	Hg - 43,36% Au - 47,90% Ag - 8,74%	China
Potarite	PdHg	Hg - 65,34% Pd - 34,66%	Brasil
Leadamalgam	HgPb ₂	Hg - 32,62% Pb - 67,38%	China
Tocornalite	(Ag,Hg)I	Hg - 20,22% Ag - 31,36% I - 48,42%	Chile
Kuzminite	Hg ₂ (Br,Cl) ₂	Hg - 74,46% Br - 22,25% Cl - 3,29%	Sibéria, Rússia
Moschelite	Hg ₂ I ₂	Hg - 63,69% I - 38,75%	Alemanha

1.3 Principais fontes de emissão de mercúrio

A produção do mercúrio pode ser classificada como primária, isto é, quando a extração é realizada a partir de minérios, ou secundária, quando proveniente de reciclagem, da recuperação e da reutilização do mercúrio em processos industriais. Em 1997 a produção secundária de mercúrio no Mundo seria aproximadamente 40% da produção primária.

A maioria de depósitos minerais de mercúrio encontra-se a níveis relativamente superficiais (até 700 m). A exploração de grande parte destes depósitos é feita a partir de escavações subterrâneas, pois os depósitos são demasiado pequenos e irregularmente distribuídos.

O método mais utilizado para o processamento do minério de mercúrio é simples e barato: consiste em aquecer o mineral a temperaturas em que o cinábrio não é estável e se decompõe, para se obter mercúrio e enxofre volátil. Em seguida, o mercúrio elementar recupera-se por condensação. Nas minas em que o mineral não é suficientemente rico em Hg, são necessários alguns processos de beneficiação, sendo a flutuação o mais utilizado.

Existem duas categorias básicas para a produção secundária de mercúrio: recuperação do mercúrio líquido procedente do desmantelamento de equipamentos e indústrias obsoletas, e recuperação a partir de resíduos por técnicas extractivas. Do ponto de vista das quantidades, o mercúrio recuperado como mercúrio líquido é muito maior que o recuperado por técnicas extractivas. (Martínez, 2004).

A existência do mercúrio no ambiente pode ter origens naturais ou antropogénicas ligado a múltiplos processos. Os grandes reservatórios biogeoquímicos deste metal são a atmosfera, os oceanos, os sedimentos e os solos, que embora estejam continuamente sujeitos a impactos pelo aparecimento de concentrações elevadas deste metal, participam activamente na sua destruição à escala global.

O mercúrio aparece na atmosfera principalmente sob a forma de vapor de mercúrio elementar. As emissões naturais, são essencialmente ligadas a fenómenos de desgasificação da crosta terrestre como as erupções vulcânicas, emissões a partir dos oceanos e volatilização natural a partir dos Continentes (Silva, 2006).

As principais fontes de emissão antropogénica de mercúrio variam muito em função do país. A seguinte lista detalha as mais importantes:

- Quebra de lâmpadas eléctricas: mais de metade de um bilião de lâmpadas produzidas contém mercúrio (EPA, 1997). Estas lâmpadas podem ser utilizadas em exteriores ou interiores, como lâmpadas de calor, luzes de tecto, exames dentários, projecção cinematográfica, em fotoquímica e iluminação. Quando essas lâmpadas eléctricas são quebradas durante a sua utilização, uma porção de mercúrio é emitida para a atmosfera (EPA, 1997).
- Nos laboratórios pode ser utilizado como reagente, catalisador e em alguns instrumentos (EPA, 1997).
- Na indústria odontológica é utilizado principalmente para o enchimento dental. Juntando o mercúrio elementar com Ag, Sn, Cu e Zn temos uma amálgama dentária dura, resistente à abrasão, que adere fortemente ao dente, com baixa solubilidade e impermeável à saliva (Martínez, 2004).
- Os aterros de resíduos sólidos municipais podem ser amplas fontes de emissão de mercúrio tanto para a atmosfera, como para o solo, por escoamento, não só quando o aterro ainda está activo como depois de ser colocado o solo a cobrir os resíduos. O mercúrio é emitido a partir dos RSU (Resíduos sólidos urbanos) na forma de gás que pode ser produzido através da decomposição anaeróbia dos resíduos (EPA, 1997).
- Compostos de mercúrio são adicionados às tintas para preservar a tinta na lata, controlando o crescimento microbiano. Durante e após a aplicação dessas tintas, os compostos de mercúrio são emitidos para a atmosfera (Agocs, 1990).
- A queima agrícola (caules e folhas) assim como adubar os solos, constituem também grandes fontes de emissão de mercúrio (EPA, 1997).
- Indústrias cloro-álcali usando células de electrólise com cátodo de mercúrio. Embora estejam a ser substituídas por outras tecnologias, existem ainda em todo o mundo um grande número deste tipo de indústrias. Têm custo energético muito elevado, existindo ainda graves riscos para o meio ambiente pela utilização do mercúrio. Como contrapartida, os produtos obtidos a partir deste método são de elevada pureza e concentração. O termo cloro-álcali diz respeito às substâncias químicas (cloro e um álcali) que se produzem simultaneamente como resultado das electrólises da água salgada. As instalações de tratamento tradicionais de cloro-álcali empregam no processo células de mercúrio onde o hidróxido de sódio é produzido simultaneamente com o cloro pela electrólise da água salgada (salmoura) numa destas células (Figura 2). Note-se, que quando se utiliza uma salmoura de potássio, produz-se hidróxido de potássio, em vez do mais comum hidróxido de sódio. Na célula

electrolítica, o mercúrio líquido flutua no alto da célula, actuando como cátodo. Atrai os catiões de sódio (ou de potássio) formando uma amálgama. O cloro gasoso é colectado no ânodo (grafite). Quando a amálgama se mistura com a água, o sódio (ou potássio), esta reage com o hidróxido de sódio e hidrogénio, deixando o mercúrio, e podendo ser reutilizadas. Visto que o mercúrio é muito volátil, a contaminação ocorre durante o processo, o que implica que pequenas quantidades de mercúrio ocorram com frequência no produto (soda cáustica) e no fluxo de água salgada;

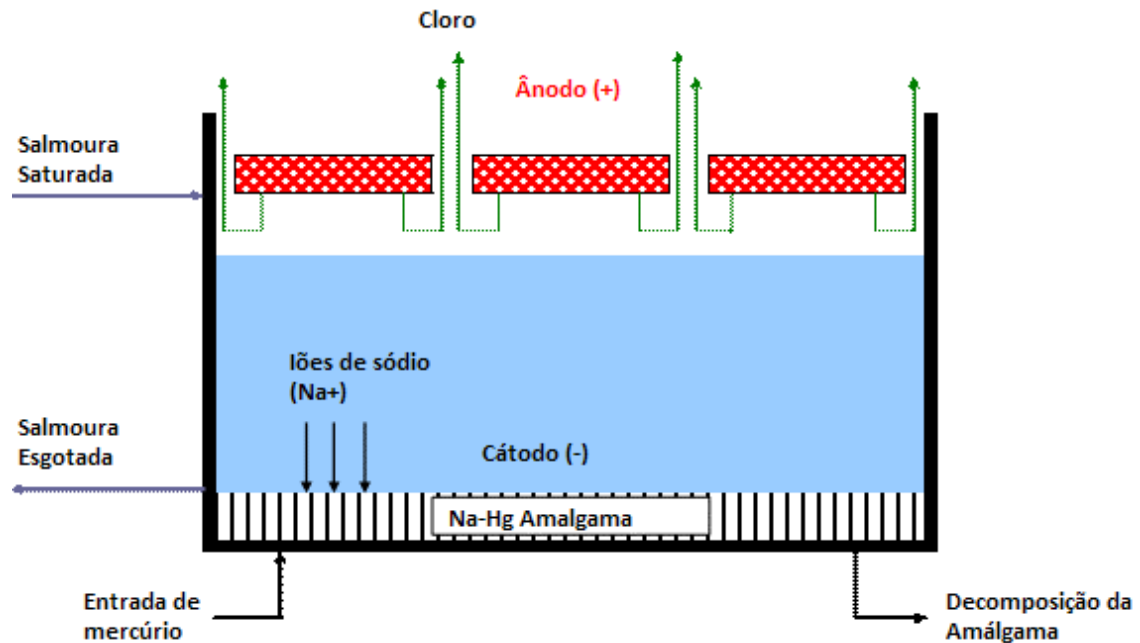


Figura 2 – Representação esquemática do funcionamento da célula de electrólise com cátodo de mercúrio (Bommaraju, 2007)

- Reacção Anódica
 - [1] $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
- Reacção Catódica
 - [2] $2Na^+ + 2Hg + 2e^- \rightarrow 2Na(Hg)$
- Reacção Global
 - [3] $2Cl^- + 2Na^+ + 2Hg \rightarrow Cl_2 + 2Na(Hg)$
- Reacção de decomposição
 - [4] $2Na(Hg) + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2NaOH + 2Hg$
- Reacção Total
 - [5] $2NaCl + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + 2NaOH + H_2$

(Bommaraju, 2007)

- Pilhas. Embora sejam muitos os países que proibiram a sua utilização, existe todavia um uso bastante generalizado de pilhas ou baterias (Martínez, 2004);

- A combustão de resíduos urbanos, a combustão de resíduos perigosos, a combustão da madeira, o lodo de esgotos, a incineração de resíduos médicos e crematórios são também fontes de emissão de mercúrio (EPA, 1997);
- Fabricação de cimento Portland;
- Fabricação de papel e celulose;
- Fabricação de instrumentos;
- Fundição do cobre;
- Reciclagem de lâmpadas fluorescentes;
- Centrais geotérmicas;
- Explosivos.

Na maioria dos países a utilização do mercúrio está a ser reduzida drasticamente em quase todas as aplicações descritas, devido à sensibilização ambiental mas sobretudo pelas leis impostas (Martínez, 2004).

Convém sobretudo destacar que a fonte de contaminação industrial corresponde a cerca de 83% da contaminação total de mercúrio. Na Figura 3, está representado um gráfico do uso industrial do mercúrio, com as percentagens que correspondem a cada sector. Como se pode verificar as principais fontes de emissão de mercúrio são as centrais termoeléctricas a carvão.

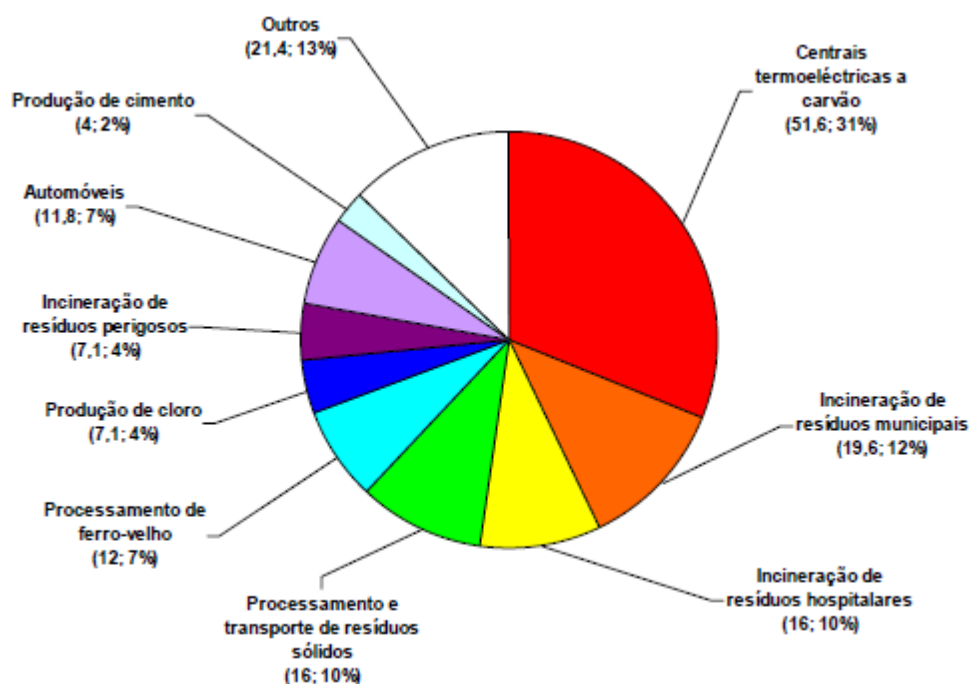


Figura 3 - Estimativa das fontes de emissão antropogénicas de todas as espécies de mercúrio nos Estados Unidos em 1995 em ton/ano e percentualmente (EPA, 1997)

1.4 Especificação

O mercúrio é um metal pesado, inodoro e insolúvel em água. Apesar do líquido ser muito volátil, o seu vapor é muito venenoso, devendo evitar-se a exposição prolongada. Na sua forma elementar, é um líquido denso, prateado, nas condições normais de temperatura e pressão (Chasin, 2003).

Além da sua forma elementar $Hg(0)$, o mercúrio pode ser encontrado na forma de Hg_2^{2+} (ião mercurioso) e o Hg^{2+} (ião mercúrico) (WHO, 1976). O Hg_2^{2+} e o Hg^{2+} podem formar numerosos compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os compostos formados a partir do Hg^{2+} são mais abundantes que aqueles formados por Hg_2^{2+} e são encontrados na forma de cloretos, nitratos e sulfatos (Nascimento, 2001).

Na forma orgânica, o ião mercúrico apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metil-mercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(CH_3)_2Hg$) os mais comuns (Micaroni, 2000).

O mercúrio metálico (Hg(0)) tem como propriedades físico-químicas:

- Número atómico: 80;
- Massa atómica relativa: 200,61;
- Ponto de ebulição: +356,9° C
- Ponto de fusão: -38,9°C
- Densidade relativa: 13,6;
- Gravidade específica: 13,456 (20°C);
- Volume molar: 14,09 cm³
- Dureza do mineral: 1,5
- Sete isótopos estáveis: 196, 198, 199, 200, 201, 202 e 204;
- Quatro isótopos não estáveis: 194, 195, 197 e 203;

Apresenta os seguintes compostos:

- Voláteis: mercúrio elementar (Hg(0)), metil-mercúrio (CH₃Hg⁺);
- Espécies reactivas particuladas solúveis em água: Hg²⁺, HgO em partículas aerossóis complexos de Hg²⁺ ácidos orgânicos;
- Espécies não reactivas: CH₃Hg⁺, CH₃HgCl, CH₃HgOH e outros compostos organo-mercuriais, Hg(CN)₂, HgS e Hg²⁺;

O mercúrio elementar é a forma mais volátil dos compostos de mercúrio, porém o dimetilmercúrio pode também volatilizar-se. Alguns complexos como o HgCl₂ e o CH₃HgCl podem apresentar-se na forma gasosa, sendo relativamente estáveis na água da chuva ou na neve, além das águas dos rios. A forma mais encontrada na água do mar é o HgCl₄²⁻ (Chasin, 2003).

1.5 Ciclo do mercúrio

Define-se como ciclo do mercúrio, o fluxo contínuo de mercúrio entre a atmosfera, a terra e a água. Este ciclo (Figura 4), baseia-se no comportamento do Hg, nos diferentes meios, nas reacções químicas associadas assim como no transporte, transferência e no seu destino final. Em qualquer ponto da terra, a quantidade de mercúrio presente depende (EPA, 1997):

- do ciclo global natural;
- do ciclo global perturbado pela actividade humana;
- de fontes locais e regionais de mercúrio;

Para dar valores quantitativos a cada ciclo, é necessário conhecer as quantidades de mercúrio presentes nas diferentes reservas terrestres. Estima-se que os oceanos são sem dúvida, os maiores recursos de mercúrio, que se encontra principalmente na forma de HgS. As águas dos oceanos contêm a mesma quantidade que os solos e sedimentos juntos. A biosfera, a atmosfera e as águas terrestres possuem mais ou menos a mesma quantidade de mercúrio. Neste balanço fica excluído o mercúrio presente em minas e outras reservas subterrâneas (J.O.Nriagu, 1979).

É difícil separar as concentrações de mercúrio pela sua origem (antropogénicas ou naturais) devido à contínua mobilidade do elemento no ambiente.

Alguns estudos indicam que de cerca de 200.000 toneladas de mercúrio emitidas para a atmosfera desde 1890, aproximadamente 95% residem em solos terrestres, 3% encontram-se em águas de superfície dos oceanos e 2% na atmosfera. Também se estima que entre 40 a 75% do mercúrio atmosférico actual tem como origem fontes antropogénicas (EPA, 1997).

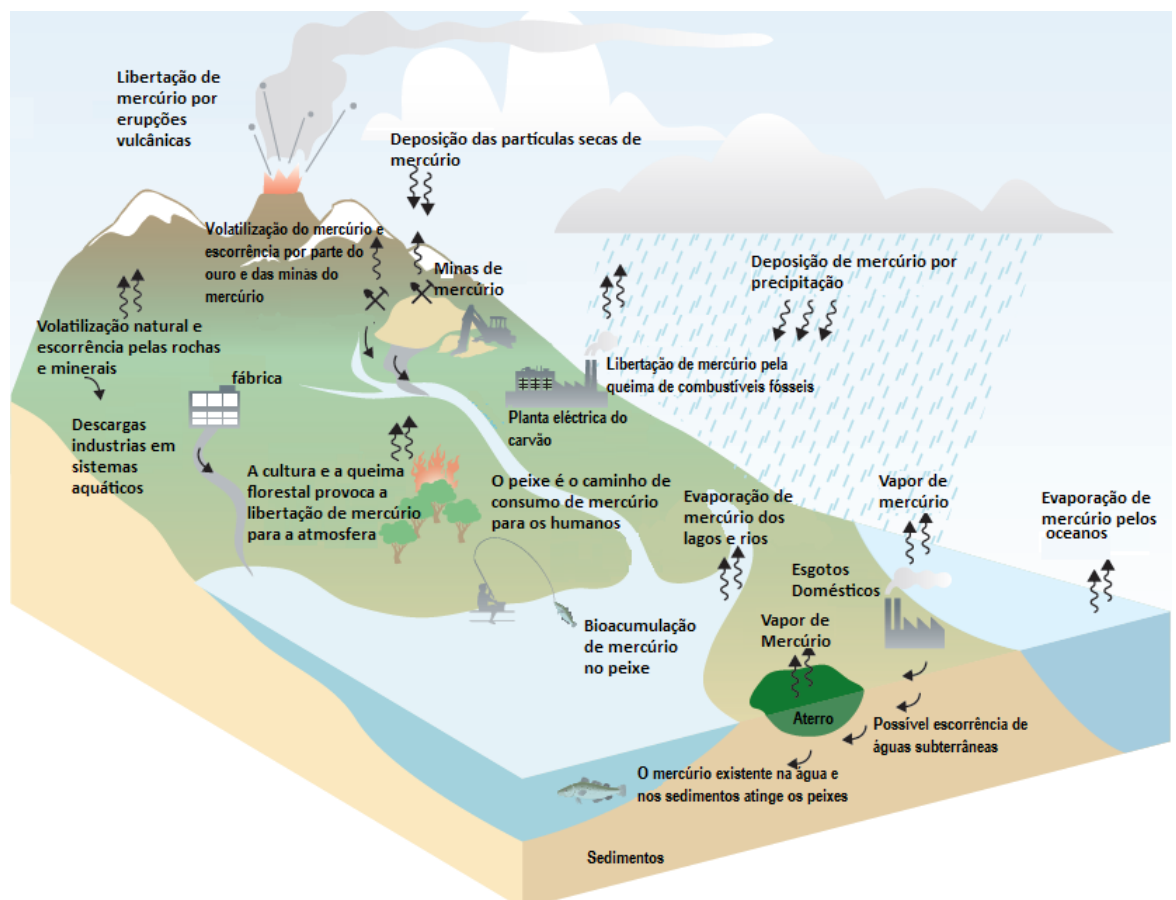


Figura 4 – Ciclo do Mercúrio
(http://maps.grida.no/go/graphic/mercury_pollution_transport_and_cycle,2009)

De acordo com a Figura 4, podemos verificar:

- O Mercúrio entra na atmosfera tanto por actividade humana como por fontes naturais, na forma de gás ou como partícula;
- Cerca de metade do mercúrio libertado cai localmente. A outra metade é transportada, e a sua forma sofre alterações químicas e físicas. A deposição local ocorre, na maioria das vezes, como partículas secas, enquanto a deposição global ocorre principalmente por acção da neve ou chuva;
- Os impactos de longo alcance têm consequências tanto em ecossistemas terrestres como marinhos;
- Nos ecossistemas marinhos o mercúrio é convertido na sua forma orgânica, por bactérias, através de reacções bioquímicas;
- O mercúrio nos lagos acumula-se nos peixes que podem ser consumidos directamente pelo homem ou por predadores marinhos (Pollution probe, 2003).

1.5.1 Mercúrio na atmosfera

Os processos básicos que definem o transporte e destino do mercúrio na atmosfera incluem as emissões para a atmosfera, a transformação e transporte na atmosfera, dispersão no ar e re-emissões para a atmosfera.

A emissão pode ter como origem processos naturais ou antropogénicos. Entre os primeiros, está a volatilização do mercúrio de meios aquáticos e marinhos, a volatilização a partir da vegetação, a libertação de gases de materiais geológicos e as emissões vulcânicas. É importante referir que as emissões naturais de mercúrio aparecem principalmente em forma de mercúrio elementar. Quanto às emissões antropogénicas, estas estão dominadas por processos industriais e fontes de combustão de conteúdo variável em mercúrio, podendo dar-se tanto na forma gasosa (HgO , ou outras formas oxidadas) como na forma de partículas em suspensão (EPA, 1997).

Uma vez libertado na atmosfera, o mercúrio tem um tempo de residência que varia bastante em função da forma em que se encontra. Assim, o $\text{Hg}(0)$ tem um tempo de residência médio de cerca de 1 ano, enquanto que o mercúrio oxidado (Hg^{2+}) tem tempos de residência que oscilam entre horas e meses, já que pode ser depositado com relativa facilidade tanto por via húmida como por via seca.

1.5.2 Mercúrio em solos

Depois de depositadas no solo as várias espécies de Hg^{2+} estão sujeitas a inúmeras reacções químicas e biológicas. As características do solo como o pH, a temperatura, o teor de ácido húmico, são normalmente favoráveis à formação de compostos inorgânicos de Hg^{2+} , como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ e compostos inorgânicos de Hg^{2+} complexados com aniões orgânicos. Embora alguns compostos inorgânicos de Hg^{2+} sejam bastante solúveis, normalmente formam complexos com a matéria orgânica (sobretudo ácidos fúlvicos e húmicos) e argilas dos solos. Este comportamento limita em grande medida a mobilidade do mercúrio nos solos, fazendo com que estes actuem como grandes reservas de mercúrio antropogénico.

Uma parte do Hg^{2+} pode contudo ser absorvida por ligantes orgânicos solúveis, ou outras formas de carbono orgânico dissolvido (DOC) facilitando a separação do mercúrio na fase aquosa.

Podemos encontrar em solos ou sedimentos outra espécie de mercúrio, presente em pequenas proporções mas com grande importância, devido à sua toxicidade e capacidade para a bioacumulação, o metil-mercúrio. Este forma-se por vários processos microbianos, actuando sobre compostos de Hg^{2+} , sendo a sua proporção média em relação ao total de mercúrio presente em solos e sedimentos inferior a 1%. O metilmercúrio apresenta uma grande afinidade com a matéria orgânica, limitando assim a sua mobilidade no meio ambiente (Martínez, 2004).

1.5.3 Mercúrio em águas terrestres

Existe uma série de vias a partir das quais o mercúrio pode entrar nas massas de águas terrestres. Hg^{2+} e metil-mercúrio podem ser depositados directamente da atmosfera, por via húmida ou seca; Hg^{2+} e metil-mercúrio também podem ser incorporados nas massas de águas terrestres por acção da chuva. Por outro lado o percurso do mercúrio dos solos até às águas terrestres pode ser feito através de correntes de água subterrânea (lençóis freáticos). Apesar de os coeficientes de partição do mercúrio nos sedimentos ou solos sobre a água, K_d , serem favoráveis à permanência de Hg na fase sólida, uma parte deste Hg^{2+} entrará no sistema aquático, se existir uma elevada concentração de matéria orgânica dissolvida na água. Usualmente, as concentrações de Hg(total) e de metil-mercúrio correlacionam-se positivamente com a concentração de DOC na água dos

lagos. Hg(0) pode também surgir em águas terrestres a partir da redução de Hg²⁺ pelos ácidos húmicos presentes nos solos/sedimentos (Martínez, 2004).

1.5.4 Mercúrio em ambientes marinhos

As águas costeiras estão potencialmente afectadas em maior grau por espécies reactivas de Hg e mercúrio particulado libertados para a atmosfera por fontes antropogénicas próximas. Para alguns estuários contaminados por Hg, a principal fonte desta contaminação pode ser a descarga aquática e não a deposição atmosférica. As atmosferas próximas a estas águas costeiras podem conter também uma maior proporção de agentes oxidantes, dando lugar a ambientes mais reactivos.

Os fluxos de mercúrio nestas águas costeiras incluem, por ordem de importância: sedimentação do Hg particulado, fluxo até ao oceano e evaporação para a atmosfera.

O mercúrio (em particular o metil-mercúrio) apresenta uma clara acumulação nas cadeias alimentares costeiras.

Nas águas oceânicas, a quantidade de Hg é muito menor do que o descrito para as águas costeiras. Para estas águas, a quantidade de Hg aparece por deposição da atmosfera e por fluxos de águas que tem por destino a costa.

Desde a superfície, o mercúrio reactivo é transportado a regiões oceânicas mais profundas onde ocorre a metilação. As partículas que contêm o Hg vão-se degradando com a profundidade libertando o Hg na água. O mercúrio é então transportado a profundidades inferiores a 100 m, onde é incorporado na cadeia alimentar (EPA, 1997).

1.6 Toxicidade do mercúrio

A toxicidade do mercúrio é conhecida desde a antiguidade. Hipócrates (370 a.C.) e Plínio (77 a.C.) descreveram doenças manifestadas nos escravos que trabalhavam nas minas de mercúrio. A primeira apreciação dos efeitos tóxicos do vapor de mercúrio como risco laboral aparece num trabalho de Ulrich Ellenberg “Van der Grifftigen Bensen Terupffen Von Reichen der metal” (1473) ou 60 anos mais tarde noutro trabalho de Paracelso “von der Bergsucht und auderen Baykrankheiten” (1533). No entanto, talvez a imagem mais popular é a transmitida por Lewis Carrol em “Alice in wonderland”. O famoso chapeleiro louco, foi uma vítima do risco laboral por exposição ao mercúrio. Esta personagem reflecte a constatação dos efeitos do envenenamento destes artesãos, que utilizavam soluções de mercúrio para amolecer as peles dos animais com que fabricavam os chapéus de feltro (Martínez, 2004).

A revolução industrial e tecnológica dos séculos XIX e XX trouxe consigo um grande número de novas aplicações para o mercúrio e muitos dos seus compostos, mas também outras possíveis vias de contaminação do meio ambiente (Martínez, 2004).

Uma vez absorvido, o mercúrio elementar é distribuído facilmente por todo o corpo sendo capaz de atravessar as barreiras sangue-placenta e sangue-cérebro (EPA, 1997).

A principal via de absorção do mercúrio metálico no organismo é por inalação. Cerca de 80% dos vapores inalados são absorvidos pelos pulmões (Carreira, et al., 2004). O mercúrio metálico é escassamente absorvido por ingestão. A absorção por humanos de compostos inorgânicos de mercúrio presentes em alimentos estima-se em cerca de 15%. O metil-mercúrio ingerido através dos alimentos é absorvido praticamente na totalidade (>90%) e enviado à corrente sanguínea. O transporte e penetração deste nos diferentes tecidos encontra-se facilitado com a formação de um complexo de metil-mercúrio, que através das proteínas transportadoras de aminoácidos neutros vai até ao interior das células.

Na intoxicação por via cutânea é muito provável que o Hg(0) possa atravessar a pele, mas actualmente não se dispõe de dados concretos. É também muito provável que o metil-mercúrio possa penetrar no corpo humano, através da pele. Existe um grande número de intoxicações, atribuídas à aplicação local de pomadas contendo metil-mercúrio, mas não se pode estimar até que ponto há absorção (Martínez, 2004).

A intoxicação é caracterizada por ataxia (incoordenação patológica dos movimentos do corpo), a disartria (problemas na articulação das palavras), a parestesia (perda da sensibilidade nas extremidades das mãos e pés e em torno da boca), visão de túnel (constrição do campo visual) e perda de audição. Contaminações mais severas podem causar cegueira, coma e morte. Apesar dos distúrbios neurológicos estarem mais relacionados com a contaminação por mercúrio orgânico (metilmercúrio), estudos evidenciam uma relação do mercúrio metálico com sintomas neurológicos, como a insónia (Carreira, 2004).

Nos humanos, a inalação prolongada de vapores de mercúrio, pode dar lugar a dores no peito, dificuldades na respiração, hemoptises (expulsão de sangue pelos pulmões) e em algumas ocasiões pneumonia intersticial que pode dar lugar à morte.

A ingestão de compostos de mercúrio, em particular cloreto de mercúrio, pode causar gastroenterite ulcerosa e falta de secreção urinária.

O sistema nervoso central é o órgão mais crítico na exposição a vapores de mercúrio. A exposição aguda dá lugar a reacções psicóticas, caracterizadas por delírios, alucinações e tendências suicidas.

Os rins são os órgãos mais afectados, no caso da ingestão de sais de mercúrio inorgânico, podendo desenvolver-se, como resultado de uma resposta imunotóxica, síndromes nefríticas.

Em relação ao metil-mercúrio, o sistema nervoso volta a ser o principal alvo. A visão e a audição, assim como as regiões cerebrais relacionadas com a coordenação (especialmente o cerebelo), são as funções mais afectadas. Os primeiros efeitos da intoxicação são sintomas como parastesia, mal-estar e visão desfocada. Em doses elevadas, o metil-mercúrio afecta o sistema nervoso periférico dando lugar a sintomas de debilidade neuromuscular. Há que realçar, que em casos de intoxicação crónica estes sintomas são irreversíveis (Martínez, 2004).

O mercúrio pode ser capaz de desencadear doenças imunológicas ou promover infecções crónicas, existindo a possibilidade de influenciar o desenvolvimento e progressão do cancro (Carreira, 2004).

É considerado como um poluente ambiental e está classificado em terceiro lugar no Top 20 das substâncias perigosas publicadas na “Agency for Toxic Substances & Disease Registry”, ATSDR, 1999. Os efeitos biológicos deste metal e seus derivados são extremamente variados, englobando desde efeitos citológicos, reprodutivos (teratogénicos) e até mesmo neurológicos. A possível associação ao processo carcinogénico, bem como os seus efeitos genotóxicos não estão ainda

completamente esclarecidos, apesar da existência de inúmeras evidências do efeito do Hg ao nível do ADN (Cunha, 2008).

São normalmente utilizados três termos para descrever o mecanismo pelo qual um contaminante se acumula nos tecidos. O termo “bioconcentração” refere-se a acumulação de uma substância química que ocorre como resultado de um contacto directo de um organismo com o seu meio circundante.

A bioacumulação é um processo pelo qual os organismos absorvem mais rapidamente os contaminantes do que os seus corpos conseguem eliminá-los. Se durante um período de tempo o organismo não ingerir mercúrio a quantidade deste no corpo diminuirá. No entanto, se um organismo ingere mercúrio continuamente, a sua carga corporal pode atingir níveis tóxicos. A taxa de aumento ou diminuição no peso corporal é específico para cada organismo. Por exemplo, nos seres humanos cerca de metade da massa de mercúrio absorvida pode ser eliminada em 70 dias se não for ingerido mercúrio durante esse tempo (USGS, 1995).

O mercúrio é um dos poucos metais em que é conhecida a bioamplificação nas cadeias alimentares aquáticas (EPA, 1997). A bioamplificação ocorre quando o contaminante é transmitido a níveis tróficos mais altos da cadeia alimentar, de tal forma que a concentração nos predadores excede o esperado e onde prevalece o equilíbrio entre o organismo e o meio ambiente.

Dependendo dos níveis de mercúrio no ambiente, este pode acumular-se nos organismos, num ou mais níveis tróficos e produzir efeitos adversos num indivíduo, população ou ecossistema.

Na Tabela 3 apresenta-se de forma sucinta os efeitos da toxicidade do mercúrio elementar, inorgânico e orgânico nos seres humanos.

Tabela 3 – Principais efeitos do mercúrio nos seres humanos (EPA, 1997)

	Mercúrio Elementar	Mercúrio Inorgânico	Mercúrio Orgânico ou Metilmercúrio
Sistema Nervoso	Tremores: Afectando inicialmente as mãos e, por vezes, alastra para outras partes do corpo; Labilidade Emocional; Insónias; Fraqueza, atrofia muscular; Cefaleias; Parestesias (perda de sensibilidade); Perda de memória;	Demência; Irritabilidade; Diminuição dos neurónios cerebrais; Baixo peso cerebral; Disfagia;	Parestesia nas extremidades; Ataxia; Visão desfocada; Diminuição do campo visual (em casos extremos cegueira); Dificuldades auditivas; Deficiências de linguagem; Tremores; Fraqueza muscular; Reflexos anormais; Danos no cerebelo;
Sistema Renal	Insuficiência Renal; Nefrose e Necrose;	Insuficiência renal aguda; Proteinúria (presença de proteínas na urina); Oliguria (diminuição da quantidade de urina); Hematuria (emissão de sangue pela uretra);	Diminuição da função renal;
Sistema Respiratório	Edema pulmonar; Tosse; Pneumonia intersticial; Insuficiência respiratória; Dispneia;		
Sistema Cardiovascular	Taquicardia; Pressão arterial elevada; Palpitações; Cardiopatia isquêmica; Doença cerebrovascular;		Aumento da pressão arterial;
Sistema Gastrointestinal	Estomatite (inflamação da mucosa oral); Sangramento e ulcera nas gengivas; Nauseas; Vômitos; Diarreia; Cólicas abdominais;	Irritação da mucosa gastrointestinal, vômitos, náuseas, dor abdominal, diarreia severa;	Aumento da incidência de úlceras no estômago;
Sistema imunológico	Aumento ou diminuição da actividade imunológica dependendo da predisposição genética;	Aumento ou diminuição da actividade imunológica dependendo da predisposição genética;	
Sistema cutâneo	Acrodémia ou “doença rosa” que é caracterizada por palmas das mãos e solas dos pés rosadas, suor excessivo, prurido, exantema, dores nas articulações e fraqueza, elevação da pressão arterial e taquicardia;		Erupções cutâneas;
Sistema Reprodutivo	Falhas reprodutivas, anomalias menstruais;		Ciclos menstruais irregulares; menos ovulações
Exposição Pré-natal	Aumento de más formações do feto, abortos ou nados mortos;	Danos no feto, principalmente a nível neurológico;	Danos cerebrais severos; Retardo mental; Reflexos primitivos; Disastria (dificuldade na pronuncia e articulação de palavras); Hipersalivação; Hipercinésia; estrabismo;

1.6.1 Acidentes relatados

O primeiro desastre ambiental com repercussão mundial, que expôs o risco eminente do mercúrio ocorreu por volta de 1953 na Baía de Minamata, Sudoeste do Japão. Uma indústria química da Chisso Corporation utilizava sulfato de mercúrio como catalisador para a produção de ácido acético e seus derivados e cloreto de mercúrio como catalisador na produção de cloreto de vinilo, sendo que o metilmercúrio era um subproduto na síntese do acetaldeído. O metilmercúrio que era despejado no afluente contaminou a biota marinha e águas vizinhas, chegando até à população através da ingestão de peixes e frutos do mar. A “doença de Minamata” foi oficialmente descoberta em 1956, quando uma criança foi hospitalizada com mãos e pés paralisados, sendo a partir daí encontrados vários casos similares, que atingiram níveis epidémicos. Desde 1953, factos até então inexplicáveis, próximos da Baía de Minamata, tais como: algumas pessoas passaram a sofrer de entorpecimento dos seus dedos, lábios e língua; mortes de peixes e mariscos; pássaros e gatos morriam violentamente com desordens nervosas. Por volta de 1960, cerca de uma centena de pacientes já tinham sido identificados com esta doença. A mortalidade foi de cerca de 20% e os sobreviventes ficaram permanentemente incapacitados. A proporção exacta deste acidente é incerta, uma vez que os números variam nas diversas fontes consultadas. No entanto, as estimativas mais pessimistas apontam que a Chisso Corporation descarregou na Baía cerca de 200 a 600 toneladas de metilmercúrio, até à interrupção do uso deste processo de produção de acetaldeído em 1968. Até 1997, o número de vítimas fatais, já tinha chegado a 877, sendo que mais 2209 casos da chamada “Doença de Minamata” tinham sido registados. Somente em Setembro desse mesmo ano, mais de 40 anos depois da descoberta oficial do problema, foram retiradas as redes que dividiam a baía, separando a área de peixes contaminados e outra livre do poluente (Micaroni, 2000).

Acidentes no Irão, Paquistão e Guatemala, causados pelo uso de metilmercúrio como fungicida para tratamento de sementes, permitem confirmar o problema do uso intensivo do mercúrio, principalmente na forma de compostos orgânicos com mercúrio (Micaroni, 2000). Outro caso conhecido ocorreu no Novo México quando uma família foi envenenada ao consumir carne de porco, proveniente de um animal que havia sido alimentado com sementes tratadas com fungicida à base de mercúrio, que resultou no óbito de toda a família (Baêta, 2004).

Um outro acidente com bastante repercussão nos meios científicos ocorreu com Karen E. Wetterhahn, uma pesquisadora que estudava o impacto de metais tóxicos em organismos vivos e morreu em Junho de 1997 vítima de intoxicação com dimetilmercúrio. A pesquisadora estava a

utilizar este composto para estabelecer um padrão para a toxicidade dos demais compostos de mercúrio envolvidos na sua pesquisa. Não é conhecido o modo exacto como a contaminação ocorreu, mas acredita-se que algumas gotas de dimetilmercúrio tenham caído sobre a luva de látex, penetrando através dela e atingindo a pele da pesquisadora onde ocorreu a absorção. Os sintomas iniciais de contaminação foram dificuldades de equilíbrio, fala, visão e audição, os quais progrediram rapidamente e que a levaram à morte (Micaroni, 2000).

1.6.2 Medidas preventivas

Medidas técnicas para o controle e prevenção da exposição ocupacional ao mercúrio podem ser tomadas como:

- Avaliação das concentrações de vapores e poeiras de mercúrio no ar dos ambientes de trabalho;
- Informar os trabalhadores sobre a toxicidade destes compostos e a necessidade de utilizarem equipamentos de protecção individual (máscara e roupa de protecção) nas operações manuais;
- Substituir sempre que possível o mercúrio por compostos menos perigosos;
- Nas indústrias de síntese dos derivados orgânicos deve evitar-se a inalação e o contacto com a pele;
- Nas indústrias que utilizam mercúrio metálico, assim como em laboratórios químicos, deve tomar-se cuidado para que o mercúrio não se acumule em rachas ou cantos das mesas de trabalho;
- Organizar o trabalho de modo a reduzir ao mínimo o número de pessoas expostas;
- Os grãos tratados com fungicidas à base de mercúrio não devem servir para fabricação de pão ou para a alimentação do homem e de animais. Devem ser utilizados unicamente para plantio (Dias, 2008).

1.7 Legislação

As emissões de certos metais pesados, metais ou em alguns casos metaloides que são estáveis e apresentam uma densidade superior a $4,5 \text{ g/cm}^3$ e seus compostos, podem provocar danos em ecossistemas, de importância ambiental e económica, e ter efeitos prejudiciais na saúde humana.

Os processos industriais e de combustão são as fontes antropogénicas predominantes de emissões de metais pesados para a atmosfera (2001/379/CE, 04/04/2001).

Existe muita legislação para controlar e prevenir as emissões de metais pesados decorrentes de actividades antropogénicas e que poderão ter efeitos prejudiciais significativos na saúde humana ou no ambiente.

De acordo com a Decisão do Conselho Europeu nº 2001/379/CE de 04/04/2001 (Documento 23759 Versão 1, em vigor desde 17/05/2001), são obrigações fundamentais dos Estados Membros:

- Reduzir as emissões para a atmosfera, adoptando medidas eficazes e adequadas às circunstâncias específicas;
- Aplicar as melhores técnicas disponíveis para o controlo das emissões de metais pesados e seus compostos;
- Aplicar medidas de controlo de produtos, baseadas nas melhores técnicas disponíveis e na sua eficiência específica;
- Considerar medidas adequadas de gestão de produtos, quando justificadas pelo risco potencial de efeitos prejudiciais para a saúde humana ou para o ambiente;
- Criação e actualização de inventários de emissões relativamente aos metais pesados;

As principais categorias de técnicas de controlo disponíveis para a atenuação das emissões de Cd, Pb e Hg são medidas primárias, como a substituição das matérias-primas e/ou do combustível e tecnologias de transformação com baixo nível de emissões, e medidas secundárias como o controlo das emissões evasivas e a limpeza dos efluentes gasosos.

No caso das emissões de Cd, Pb e Hg ligados a partículas, os metais podem ser captados por dispositivos de limpeza de poeiras. Na Tabela 4 é apresentado o desempenho mínimo previsto das técnicas seleccionadas para captação de mercúrio gasoso. A aplicação destas medidas depende

de cada processo, e é mais relevante caso as concentrações de mercúrio nos gases de combustão sejam elevadas.

Tabela 4 - Desempenho mínimo previsto dos separadores de mercúrio, expresso em concentrações médias de mercúrio por hora (2001/379/CE, 04/04/2001)

	Teor de mercúrio após a limpeza (mg/m³)
Filtro de selénio	< 0,01
Depurador de selénio	< 0,2
Filtro de carbono	< 0,01
Injecção de carbono + separador de poeiras	< 0,05
Processo dos cloretos de Odda Norzink	< 0,1
Processo do sulfureto de chumbo	< 0,05
Processo de Bolkem (tiosulfato)	< 0,1

Os valores-limite referem-se à quantidade total de mercúrio libertada para a atmosfera por uma instalação, independentemente da fonte de emissão, e expressa como um valor médio anual.

- O valor-limite para instalações novas de produção de cloro e álcalis é de 0,01 g Hg/mg de capacidade de produção de Cl₂.
- O valor-limite para as emissões de mercúrio é de 0,05 mg/m³ para a incineração de resíduos perigosos e 0,08 mg/m³ para a incineração de resíduos sólidos urbanos.

Segundo a Directiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, a poluição química das águas de superfície representa uma ameaça para o ambiente aquático, com efeitos como toxicidade aguda e crónica para os organismos aquáticos, acumulação no ecossistema e perdas de habitats e de biodiversidade, além de constituir uma ameaça para a saúde humana.

O ambiente aquático pode ser afectado por poluição química tanto a curto como a longo prazo e, por conseguinte, deverão ser utilizados os dados relativos aos efeitos agudos e crónicos como base das normas de qualidade ambiental (NQA). A fim de garantir uma protecção adequada do ambiente aquático e da saúde humana, deverão ser estabelecidos NQA expressas em valor médio anual a um nível que proporcione protecção contra a exposição a longo prazo, e deverão ser estabelecidas concentrações máximas admissíveis para fins de protecção contra a exposição a curto prazo (Tabela 5).

Esta directiva estabelece normas de qualidade ambiental (NQA) para substâncias prioritárias e para outros poluentes, a fim de alcançar um bom estado químico das águas de superfície.

Tabela 5– Normas de qualidade ambiental (Adaptado da directiva 2008/105/CE de 16 de Dezembro de 2008) (2008/106/CE, 16/12/2008)

Nome da Substância	NQA-MA ⁽²⁾ Águas de superfície interiores ⁽³⁾	NQA-MA ⁽²⁾ outras águas de superfície	NQA-MA ⁽²⁾ Águas de superfície interiores ⁽³⁾	NQA-MA ⁽²⁾ outras águas de superfície
Mercurio e compostos de mercurio	0,05 ⁽⁹⁾	0,05 ⁽⁹⁾	0,07	0,07

(2) Este parâmetro constitui a NQA expressa em valor médio anual (NQA-MA). Salvo indicação em contrário, aplica-se à concentração total de todos os isómeros.

(3) As águas de superfície interiores compreendem os rios e os lagos e todas as massas de águas artificiais ou fortemente modificadas com eles relacionadas.

(4) Este parâmetro constitui a NQA expressa em concentração máxima admissível (NQA-CMA).

(9) Se os Estados-Membros não aplicarem as NQA ao bioto, devem introduzir NQA mais rigorosas para a água a fim de obter o mesmo nível de protecção das NQA para o bioto estabelecido no nº 2do artigo 3º da presente directiva. Os Estados-Membros notificam a Comissão e os outros Estados-Membros, através do comité referido no artigo 21º da Directiva 2000/60/CE, das razões e dos fundamentos subjacentes a esta abordagem, das NQA alternativas estabelecidas para a água, incluindo os dados e a metodologia que estiveram na sua origem e as categorias de águas de superfície a que se aplicam.

O Decreto-Lei nº 52/99 de 20 de Fevereiro, tem por objectivo fixar os valores limite a considerar na fixação das normas de descarga de águas residuais na água ou no solo, os objectivos de qualidade, os métodos de referência e o processo de controlo do mercúrio, com vista a evitar ou eliminar a poluição que esta substância pode provocar nesses meios (Tabela 6).

As disposições do Decreto referido aplicam-se à descarga de águas residuais em águas interiores de superfície, estuários, águas costeiras do litoral, em águas marítimas territoriais e no solo, bem como à descarga de águas residuais em colectores.

Tabela 6 - Valores limite e procedimentos de verificação de conformidade (52/99, 20/02/1999)

Tipo de instalações industriais	Valores limite
1 - Industrias químicas que utilizam catalisadores mercúriais:	
a) Para produção de cloreto de vinilo	0,05 mg/L de água descarregada
	0,1g/L de capacidade de cloreto de vinilo
b) Para outras produções	0,05mg/L de água descarregada
	5g/kg de mercúrio tratado
1 - Fabricação de catalisadores mercúriais utilizados para a produção de cloreto de vinilo	0,05mg/L de água descarregada
	0,7g/kg de mercúrio tratado
2 - Fabricação de compostos orgânicos e não orgânicos de mercúrio, com excepção dos produtos referidos no nº2	0,05mg/L de água descarregada
	0,05g/kg de mercúrio tratado
3 - Fabricação de bactérias primárias contendo mercúrio	0,05mg/L de água descarregada
	0,03g/kg de mercúrio tratado
4 - Indústria dos metais não ferrosos:	
a) Instalações de recuperação de mercúrio	0,05mg/L de água descarregada
b) Extração e refinação de metais não ferrosos	0,05mg/L de água descarregada
1 - Instalações de tratamento de resíduos tóxicos contendo mercúrio	0,05mg/L de água descarregada

As normas de descarga são fixadas de modo que os objectivos de qualidade adequados sejam respeitados na região afectada pelas descargas de mercúrio provenientes das unidades industriais.

São fixados como objectivos de qualidade (52/99, 20/02/1999):

- A concentração de mercúrio numa amostra representativa da carne de peixe escolhida como indicador não deve ultrapassar 0,3 mg/kg de carne húmida;
- A concentração de mercúrio total nas águas interiores de superfície afectadas pelas descargas não deve exceder 1 µg/L, enquanto média aritmética dos resultados obtidos ao longo de um ano;
- A concentração de mercúrio em solução nas águas dos estuários afectados pelas descargas não deve exceder 0,5 µg/L, enquanto média aritmética dos resultados obtidos ao longo de um ano;
- A concentração de mercúrio em solução nas águas marítimas territoriais e nas águas costeiras do litoral, não estuárias, afectadas pelas descargas não deve exceder 0,3 µg/L, enquanto média aritmética dos resultados obtidos ao longo de um ano;

O Regulamento (CE) nº 629/2008 da Comissão das Comunidades Europeias, de 2 de Julho de 2008 fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos produtos alimentares, a fim de proteger a saúde pública (Tabela 7).

Tabela 7 – Teores máximos de mercúrio presente nos géneros alimentícios (Adaptado do Regulamento (CE) nº 629/2008 da Comissão das Comunidades Europeias, de 2 de Julho de 2008 (Europeia, 02/07/2008))

Géneros alimentícios	Teores máximos (mg/kg de peso fresco)
Produtos de pesca e parte comestível do peixe, com excepção das espécies referidas no ponto seguinte. Os teores máximos aplicam-se aos crustáceos, com excepção da carne escura do caranguejo e da carne de cabeça e do tórax da lagosta e de grandes crustáceos similares (Nephropidae e Palinuridae)	0,5
Parte comestível dos seguintes peixes:	1
tamboril (<i>Lophius species</i>)	
peixe-lobo riscado (<i>Anarhichas lupus</i>)	
bonito (<i>Sarda sarda</i>)	
enguia (<i>Anguilla species</i>)	
ronquinhas, olho-de-vidro laranja (<i>Hoplostethus species</i>)	
lagartixa-da-rocha (<i>Coryphaenoides rupestris</i>)	
alabote-do-atlântico (<i>Hippoglossus hippoglossus</i>)	
espadins (<i>Makaira species</i>)	
areeiros (<i>Lepidorhombus species</i>)	
salmonetes (<i>Mullus species</i>)	
lúcio (<i>Esox lucius</i>)	
palmeta (<i>Orcynopsis unicolor</i>)	
fanecão (<i>tricopterus minutes</i>)	
carocho (<i>Centroscymnus coelolepis</i>)	
raia (<i>Raja species</i>)	
peixe-vermelho (<i>Sebastes marinus, S. mentella, S. viviparus</i>)	
veleiro-do-atlântico (<i>Istiophorus platypterus</i>)	
peixe-espada (<i>Lepidopus caudatus, Aphanopus carbo</i>)	
bicas e gorazes (<i>Pagellus Species</i>)	
tubarões (todas as espécies)	
escolares (<i>Lepidocybium flavobrunneum, Ruvettus pretiosus, Gempylus serpens</i>)	
esturjão (<i>Acipenser species</i>)	
espadarte (<i>Xiphias gladius</i>)	
atuns (<i>Thunnus species, Euthynnus species, Katsuwonus pelamis</i>)	

Tendo em conta o Regulamento (CE) nº 149/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de Janeiro de 2008, relativo aos limites máximos de resíduos (LMR) de compostos de mercúrio no interior e à superfície dos géneros alimentícios e dos alimentos para animais, de origem vegetal ou animal, considera para os compostos de mercúrio os seguintes LMR apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Limites máximos dos resíduos, expressos em mg/kg: adaptada do Anexo II e III do Regulamento (CE) nº 149/2008 de 29 de Janeiro de 2008 (149/2008, 29 de Janeiro de 2008)

Grupos de exemplos de produtos individuais aos quais se aplicam os LMR	Compostos de mercúrio (soma dos compostos de mercúrio, expressa em mercúrio-lipossolúvel)	Grupos de exemplos de produtos individuais aos quais se aplicam os LMR	Compostos de mercúrio (soma dos compostos de mercúrio, expressa em mercúrio-lipossolúvel)
1. FRUTOS FRESCOS OU CONGELADOS; FRUTOS DE CASCA RIJA	0,01 (*)	2. PRODUTOS HORTÍCOLAS FRESCOS OU CONGELADOS	0,01 (*)
iii) Frutos de pomóideas		i) Raízes e tubérculos	
Nêspers europeias	0,01 (*)	b) Raízes e tubérculos tropicais	
Nêspersa-do-japão	0,01 (*)	Ararutas	0,01 (*)
v) Bagas e frutos pequenos		v) Produtos hortícolas de folha e plantas aromáticas frescas	
Bagas de roseira brava	0,01 (*)	a) Alfaces e outras saladas, incluindo Brássicas	
Amostras de amoreira	0,01 (*)	Agriões de sequeiro	0,01 (*)
Azarolas	0,01 (*)	Mostarda vermelha	0,01 (*)
Bagas de sabugueiro preto	0,01 (*)	b) Espinafres e folhas semelhantes	
vi) Frutos diversos		Beldroegas	0,01 (*)
a) De pele comestível		c) Folhas de videira	0,01 (*)
Carambolas	0,01 (*)	f) Plantas aromáticas	
Dióspiros	0,01 (*)	Salva	0,01 (*)
Jamelões	0,01 (*)	Alecrim	0,01 (*)
b) De pele não comestível, pequenos		Tomilho	0,01 (*)
Figos-da índia (figos de cacto)	0,01 (*)	Manjeriço	0,01 (*)
Cainitos	0,01 (*)	Louro	0,01 (*)
Caquis americanos	0,01 (*)	Estragão	0,01 (*)
c) De pele não comestível, grandes		vii) Produtos hortícolas de caules (frescos)	
Anonas (cherimólias)	0,01 (*)	Rebentos de bambu	0,01 (*)
Goiabas	0,01 (*)	Palmitos	0,01 (*)
Fruta-pão	0,01 (*)	3. LEGUMINOSAS SECAS	0,01 (*)
Duriangos	0,01 (*)		
Corações da índia	0,01 (*)		

Grupos de exemplos de produtos individuais aos quais se aplicam os LMR	Compostos de mercúrio (soma dos compostos de mercúrio, expressa em mercúrio-lipossolúvel)	Grupos de exemplos de produtos individuais aos quais se aplicam os LMR	Compostos de mercúrio (soma dos compostos de mercúrio, expressa em mercúrio-lipossolúvel)
4. SEMENTES E FRUTOS DE OLEAGINOSAS		i) Sementes	0,02 (*)
i) Sementes de oleaginosas	0,02 (*)	Anis	0,02 (*)
Sementes de cártamo	0,02 (*)	Nigela	0,02 (*)
Borragem	0,02 (*)	Sementes de aipo	0,02 (*)
Gergelim bastardo	0,02 (*)	Sementes de coentro	0,02 (*)
Rícino	0,02 (*)	Sementes de cominho	0,02 (*)
ii) Frutos de oleaginosas		Sementes de endro (aneto)	0,02 (*)
Azeitonas para produção de azeite	0,01 (*)	Sementes de funcho	0,02 (*)
Sementes de palma	0,02 (*)	Feno grego (fenacho)	0,02 (*)
Frutos de palma	0,02 (*)	Noz-moscada	0,02 (*)
"kapoc"	0,02 (*)	Outros	0,02 (*)
Outros	0,02 (*)	ii) Frutos e bagas	0,02 (*)
6. CHÁ, CAFÉ, INFUSÕES DE PLANTAS E CACAU	0,02 (*)	Pimenta-da-jamaica	0,02 (*)
ii) Grãos de café	0,02 (*)	Pimenta-do-japão	0,02 (*)
iii) Infusões de plantas (secas)	0,02 (*)	Alcaravia	0,02 (*)
a) Flores	0,02 (*)	Cardamomo	0,02 (*)
Flores de camomila	0,02 (*)	Bagas de zimbro	0,02 (*)
Flores de hibisco	0,02 (*)	Pimenta preta e branca	0,02 (*)
Pétalas de rosa	0,02 (*)	Vagens de baunilha	0,02 (*)
Flores de jasmim	0,02 (*)	Tamarindos	0,02 (*)
Tília	0,02 (*)	Outros	0,02 (*)
Outros	0,02 (*)	iii) Cascas	0,02 (*)
b) Folhas		Canela	0,02 (*)
Folhas de morangueiro	0,02 (*)	Outros	0,02 (*)
Folhas de "rooibos"	0,02 (*)	iv) Raízes e rizonmas	0,02 (*)
Maté	0,02 (*)	Alçaçuz	0,02 (*)
Outros	0,02 (*)	Gengibre	0,02 (*)
c) Raízes	0,02 (*)	Açafrão-da-índia (curcuma)	0,02 (*)
Raízes de valeriana	0,02 (*)	Rábano Silvestre	0,02 (*)
Raízes de ginsengue	0,02 (*)	Outros	0,02 (*)
Outros	0,02 (*)	v) Botões	0,02 (*)
d) Outras infusões de plantas	0,02 (*)	Cravo-da-índia	0,02 (*)
vi) Cacau (grãos fermentados)	0,02 (*)	Alcaparra	0,02 (*)
v) Alfarroba	0,02 (*)	Outros	0,02 (*)
7. LÚPULO (seco), incluindo granulados e pó não concentrado	0,02 (*)	vi) Estigmas de flores	0,02 (*)
8. ESPECIARIAS	0,02 (*)	Açafrão	0,02 (*)
		Outros	0,02 (*)
		vii) Arilos	0,02 (*)
		Muscadeira	0,02 (*)

Grupos de exemplos de produtos individuais aos quais se aplicam os LMR	Compostos de mercúrio (soma dos compostos de mercúrio, expressa em mercúrio-lipossolúvel)	Grupos de exemplos de produtos individuais aos quais se aplicam os LMR	Compostos de mercúrio (soma dos compostos de mercúrio, expressa em mercúrio-lipossolúvel)
9. PLANTAS AÇUCAREIRAS	0,02 (*)	g) Outros animais de exploração	0,01 (*)
Beterraba sacarina (raiz)	0,02 (*)	Carne	0,01 (*)
Cana-de-açúcar	0,02 (*)	Gordura	0,01 (*)
Raízes de chicória	0,02 (*)	Fígado	0,01 (*)
Outros	0,02 (*)	Rim	0,01 (*)
10. PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL -ANIMAIS TERRESTRES		Miudezas comestíveis	0,01 (*)
		Outros	0,01 (*)
i) Carne, preparados à base de carne, miudezas, sangue, gorduras animais frescos (refrigerados ou congelados), salgados, em salmoura, secos, fumados ou transformados em farinhas ou pós; outros produtos transformados tais como enchidos e preparações alimentares à base destes produtos	0,01 (*)	ii) Leite e nata, não concentrados nem adicionados de açúcar ou de outros edulcorantes, manteiga e outras matérias gordas provenientes do leite, queijo e requeijão	0,01(*)
		iii) Ovos de aves , frescos, conservados ou cozidos; ovos de aves, sem casca e gemas de ovos, frescos, secos, cozidos em água ou vapor, moldados, congelados ou conservados de outro modo, mesmo adicionados de açúcar ou outros edulcorantes	0,01(*)
e) Animais das espécies cavalar, asinina ou muar	0,01 (*)	Gansa	0,01 (*)
Carne	0,01 (*)	Codorniz	0,01 (*)
Gordura	0,01 (*)	Outros	0,01 (*)
Fígado	0,01 (*)		
Rim	0,01 (*)		
Miudezas comestíveis	0,01 (*)		
Outros	0,01 (*)		

(*) – Indica o limite inferior da determinação analítica

O Decreto-lei nº 72/2004 de 25 de Março do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento rural e pescas, estabelece os limites de concentração para os constituintes das águas minerais e de nascente. No anexo I, do Decreto Lei estão fixados os limites máximos dos constituintes, naturalmente presentes nas águas minerais, que se forem ultrapassados podem constituir um risco para a saúde pública. No caso do mercúrio esse limite é de 0,001 miligramas/Litro.

2 Métodos analíticos para determinação de mercúrio

O termo especiação pode ser definido como um processo activo de identificação e quantificação de diferentes espécies, nas diferentes formas ou fases em que um elemento ocorre numa determinada amostra (Campos, 2000).

Actualmente, a análise de especiação é um procedimento rotineiro, empregue em muitos laboratórios para o controle da qualidade do ambiente, alimentos e saúde.

A especiação do mercúrio tem sido objecto de muitos estudos, onde é realçada a importância do conhecimento da forma que o metal ocorre no ambiente, conjuntamente com a determinação da sua concentração, constituindo uma ferramenta eficiente na compreensão dos processos de transformação e biodisponibilidade, bem como dos efeitos toxicológicos associados (Silva, 2006).

É óbvio que a estratégia analítica ideal para a especiação de mercúrio e de outros elementos tóxicos seria a análise directa “in situ” das espécies na amostra. Deste modo, o maior desafio da especiação é a preservação da espécie evitando quaisquer modificações na amostra. Contudo, no momento, as técnicas de especiação directa “in situ” não são suficientes para resolver situações da vida real devido à falta de sensibilidade. Nestas situações são normalmente necessários, antes da detecção, tratamentos prévios da amostra, pré-concentrações, separações, etc (Uría, 1998).

A determinação das diferentes formas de um elemento, presente a nível vestigial devem ter em consideração os seguintes requisitos (Uría, 1998).

- Os compostos de interesse devem preservar as amostras durante a amostragem, armazenamento e pré-tratamento da amostra. Deve evitar-se qualquer acção que resulte numa mudança do equilíbrio químico, destruição ou transformação das formas existentes na amostra. Este requisito é considerado o principal problema da especiação;
- As análises devem ser específicas e não sujeitas a interferências de outros elementos ou compostos presentes na amostra;
- No caso de processos de separação, estes devem ser, tão eficientes, que não impliquem a excessiva diluição das espécies;
- O método de detecção deve ser suficientemente sensível, de modo a permitir determinações a nível de vestígios.

Os métodos analíticos aplicados à determinação selectiva das espécies elementares podem ser classificados como:

- Métodos químicos, baseados em técnicas de separação por extracção, volatilização, co-precipitação ou por redução selectiva;
- Métodos baseados em técnicas cromatográficas.

A determinação de mercúrio, como dos restantes analitos, envolve os seguintes passos: colheita da amostra, preservação; armazenamento; pré-tratamento da amostra; pré-concentração; extracção; purificação, para a separação das espécies de mercúrio e a quantificação/deteção (Micaroni, 2000).

A Tabela 9 sumariza as técnicas mais utilizadas para uma estratégia integrada necessárias para a análise de amostras ambientais.

Tabela 9 – Técnicas mais utilizadas para análise de amostras ambientais (Uría, 1998)

Pré-tratamento:	– Homogenização;
	– Preservação em ácido;
	– Extracção das espécies;
Pré-concentração:	– Coluna cromatográfica;
	– Coluna não cromatográfica: Alumina;
	Ditiocarbonato;
	Ditizona;
	– Cartuchos de extracção em fase sólida (SPE);
	– Métodos electroquímicos;
Separação:	– Cromatografia gasosa (GC);
	– Cromatografia líquida de alta resolução (HPLC);
Deteção:	– Espectrometria de absorção atómica com vapor frio (CV-AAS);
	– Espectrometria de absorção atómica electrotérmica (ETAAS);
	– Espectrometria de emissão atómica com plasma induzido por microondas (MIP-AES);
	– Espectrometria de emissão atómica com fonte de plasma induzido (ICP-AES);
	– Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS);
	– Espectrometria de fluorescência atómica (AFS);
	– Electroquímica;

Realça-se que para a escolha dos métodos, deve ter-se em consideração alguns dos seguintes factores: tipo de informação que se pretende obter, a quantidade de amostra disponível e a proporção do(s) constituinte(s) a analisar, a exactidão e precisão do método analítico, as interferências analíticas e o seu controlo, as dificuldades com possíveis contaminações, o tempo necessário para analisar cada amostra e o custo da análise de cada elemento por amostra (Ribeiro, 2006).

Para se fazer a análise de mercúrio em amostras líquidas é normalmente utilizada a extracção na fase sólida (SPE), processos de troca iónica, ou ainda extracção líquido-líquido. Essas técnicas são baseadas na retenção ou extracção selectiva de uma das espécies de mercúrio. As amostras sólidas podem ser analisadas pela câmara de grafite desde que os níveis assim o permitam, caso contrário, a etapa de pré-tratamento, baseada em extracções, torna-se indispensável (Pedroso, 2005).

O método colorimétrico é considerado o mais tradicional para a determinação de mercúrio, tendo sido bastante utilizado devido à sua simplicidade, baixo custo e rapidez. No entanto, este método sofre interferência de diversos elementos, exigindo várias etapas de separação (Micaroni, et al., 2000). O agente colorimétrico, a ditizona, forma um complexo com os iões metálicos e produz uma solução orgânica colorida. A cor varia com a concentração de mercúrio. Embora este método tenha sido historicamente utilizado devido à simplicidade dos procedimentos, a sua utilização diminuiu bastante com a introdução da espectrometria de absorção atómica, na década de 1960, altamente sensível e selectiva (Ministry of Environment, 2004).

Os métodos baseados em técnicas cromatográficas, apesar de necessitarem de instrumentação mais sofisticada, são mais eficientes na separação das diferentes espécies, sendo, portanto, os mais empregues, especialmente na especificação de compostos organometálicos, em amostras clínicas ou ambientais (Campos, 2000).

O processo cromatográfico consiste na partição dos componentes de uma mistura entre a fase móvel e a fase estacionária. No caso da cromatografia gasosa, o fluído é um gás inerte, normalmente azoto, hélio ou hidrogénio, e na cromatografia líquida o fluído é um líquido constituído por um único solvente ou mistura de solventes (CEFET-QUÍMICA, 2008).

Na cromatografia gasosa, a amostra é vaporizada e injectada no topo de uma coluna cromatográfica. A eluição é feita por fluxo de um gás inerte que actua como fase móvel. Ao contrário da maioria dos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analíto. A sua única função é transportar o analíto através da coluna. Há dois tipos de cromatografia gasosa: cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido. A cromatografia gás-líquido tem ampla aplicação em todas as áreas das ciências; o seu nome foi reduzido para cromatografia gasosa, apesar deste facto estar a negligenciar a cromatografia gás-sólido (Skoog, 2002).

A cromatografia gás-sólido está baseada numa fase estacionária sólida, na qual a retenção do analíto é consequência de adsorção física. Esta técnica tem aplicação limitada, usando-se apenas

na separação de certas espécies gasosas de baixo peso molecular. A cromatografia gás-líquido baseia-se na partição do analito entre uma fase móvel gasosa e uma fase imobilizada líquida na superfície de um sólido inerte (Skoog, 2002).

A cromatografia gasosa tem a vantagem de transportar ao detector o analito já na forma gasosa, evitando assim os problemas de perdas inerentes à nebulização da amostra, aumentando, conseqüentemente, a sensibilidade do método. Também tem como vantagem a transferência dos analitos a partir da coluna cromatográfica, que melhora os limites de detecção. No entanto, tem como desvantagem a necessidade de derivatização dos íons de mercúrio para obter formas voláteis (Campos, 2000).

Na cromatografia líquida a fase estacionária é constituída por partículas sólidas empacotadas numa coluna, a qual é atravessada pela fase móvel. São as interações físicas e químicas que actuam entre os solutos e as duas fases que são responsáveis pela retenção dos solutos sobre a coluna cromatográfica. A diferença dessas interações determina a resolução e portanto a separação dos solutos (CEFET-QUÍMICA, 2008). Existem quatro tipos básicos de cromatografia líquida: a cromatografia de partição, cromatografia líquido-sólido, cromatografia de troca iónica e cromatografia em gel ou de exclusão molecular (Skoog, 2002).

Embora a cromatografia gasosa (GC) seja a técnica mais popular para a separação de espécies de mercúrio, ela apresenta alguns inconvenientes para certos tipos de amostras e, por isso, alguns pesquisadores têm utilizado separadores por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A grande vantagem da HPLC sobre a cromatografia gasosa fundamenta-se na flexibilidade dos mecanismos de separação, considerados superiores para a análise de especiação de Hg (Pedroso, 2005).

Diversas técnicas de detecção têm sido empregues para Hg, acopladas ou não com algumas técnicas de separação. As técnicas de detecção utilizadas devem ter, entre outras características, excelente sensibilidade e selectividade. Assim sendo, técnicas como o plasma indutivamente acoplado com a espectrometria de massa (ICP-MS), o plasma indutivamente acoplado com a espectrometria de emissão óptica (ICP-OES), a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas (MIP-OES), a espectrometria de absorção atómica (AAS) e a espectrometria de fluorescência atómica (AFS) têm sido as mais utilizadas para a determinação de mercúrio (Pedroso, 2005).

Alguns autores defendem que o melhor desempenho é obtido com a técnica ICP-MS porque é sensível aos diferentes isótopos de Hg e é capaz de corrigir os artefactos durante a análise. Os

principais inconvenientes são os elevados custos operacionais (Stoichev, et al., 2006). Outra técnica de detecção que se está a tornar cada vez mais popular é a Espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS), por ser uma técnica relativamente barata e apresentar limites de detecção baixos (Pedroso, 2005).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é hoje uma técnica largamente difundida e utilizada para a determinação de metais e semi-metais nas mais diversas amostras (Borges, 2005).

O método baseia-se na absorção de energia radiante por espécies atômicas, não excitadas, no estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de riscas características de transições electrónicas envolvendo electrões externos. A maioria dessas transições corresponde a um comprimento de onda nas regiões ultravioleta e visível (Lima, 2006).

Em 1860, Kirchhoff estabeleceu a relação entre emissão e absorção e enunciou a seguinte lei: “Em condições especiais, todos os corpos podem absorver radiações que eles são capazes de emitir”, ou seja, de uma maneira geral os átomos no estado fundamental só podem absorver radiações de certos comprimentos de onda quantizados (Krug, 2004).

Os componentes básicos de um espectrómetro de absorção atômica, consistem numa fonte de radiação, um suporte para a amostra, um selector de comprimento de onda, um detector e um processador de sinais e um dispositivo de saída. O suporte para a amostra nos instrumentos de absorção atômica é a célula atomizadora que contém a amostra atomizada gasosa (Skoog, 2002).

As três principais fontes de radiação nas quais se promove a excitação de elementos capazes de emitir radiação nas regiões visível e ultravioleta do espectro electromagnético são as seguintes: lâmpada de cátodo oco, fontes de espectros contínuos e lâmpadas de descarga de electrões sem eléctrodos (Krug, 2004).

A atomização pode ser feita em chama, em tubo acoplado a gerador de hidretos (HGAAS), (aquecido ou frio), e eletrotermicamente em forno de grafite (GFAAS) (Krug, 2004).

O monocromador é um dispositivo que selecciona o comprimento de onda que chegará ao detector, que utiliza um prisma ou uma rede de difracção (ou ambos) associadas a duas fendas de selecção posicionadas na entrada e na saída do monocromador. Os monocromadores utilizados na AAS podem ser: Tipo Czerny-turner e Tipo Echelle (Kauer, 2008). Actualmente os monocromadores tipo Echelle, os quais combinam o uso de um prisma e uma rede de difracção, têm sido muito utilizados, mas a montagem Czerny-Turner é a encontrada na maioria dos espectrófotómetros (Krug, 2004). Além disso, o equipamento inclui um sistema activo de

estabilização de comprimentos de onda, tendo como referências linhas espectrais de uma lâmpada de néon (Júnior, 2007).

O detector transforma a energia radiante em corrente eléctrica. Os detectores encontrados nos espectrómetros de absorção atómica são fotomultiplicadores ou detectores de estado sólido (Krug, et al., 2004). A radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplado (CCD), similar aos dispositivos utilizados em câmaras fotográficas digitais, sensível na região UV (Borges, 2005).

Um novo conceito foi desenvolvido para a espectrometria de absorção atómica, usando como fonte de radiação uma lâmpada de arco curto de xénon de alta intensidade, um monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Doublé-Echelle Monochromator) e um transdutor constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) (Júnior, 2007).

A lâmpada de arco curto de xénon, opera num modo hot spot cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 a 850 nm. Embora os arcos sejam instáveis, o seu posicionamento é activamente corrigido por um sistema controlado por um computador onde se move um espelho, garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente a incidir no centro do atomizador e, portanto, na fenda de entrada do monocromador (Borges, 2005).

O monocromador duplo de alta resolução consiste num prisma que funciona como um pré-seleccionador para a separação do espectro e uma rede de difracção Echelle que fornece alta resolução no intervalo espectral seleccionado. Para a selecção do comprimento de onda, ambos os componentes (prisma e rede de difracção) são movidos por motores. Na Figura 5, está a representação esquemática de um espectrómetro de absorção atómica de alta resolução com fonte contínua.

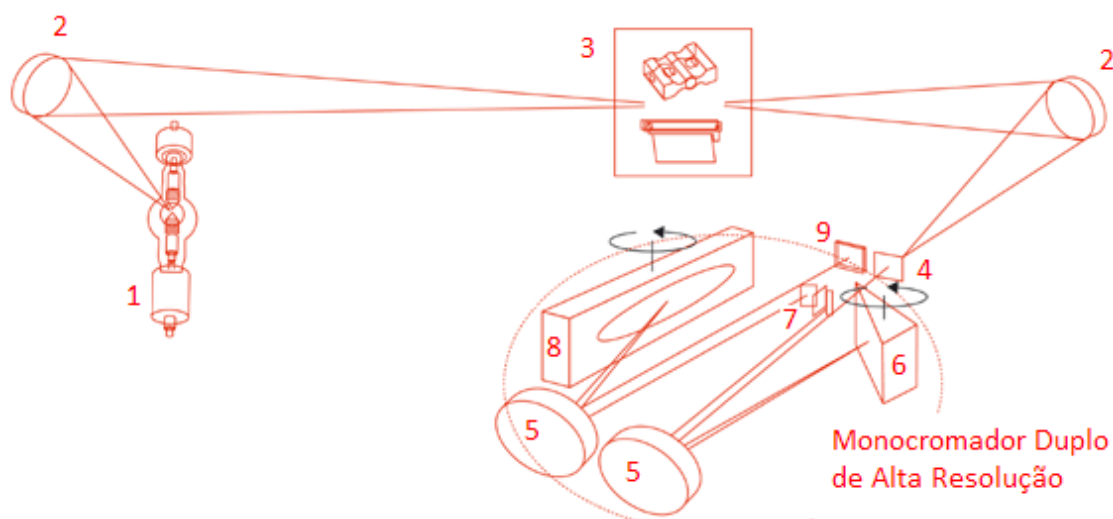
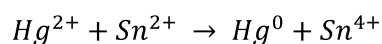


Figura 5 – Representação esquemática de um espectrómetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema temos: (1) Lâmpada de arco curto de xénon; (2) Espelhos elipsoidais focalizadores; (3) Atomizador (chama ou forno de grafite); (4) Fenda de entrada; (5) Espelhos parabólicos; (6) Prisma; (7) Fenda intermediária ajustável; (8) Rede Echelle e (9) Detector CCD, (Borges, e tal. 2005, <http://contraa.analytik-jena.com>, 2009).

A espectrometria de absorção atômica (AAS), é uma técnica consolidada para a determinação de cerca de 70 elementos nos mais diversos tipos de amostras. Quando é necessária a determinação em baixas concentrações, as técnicas que têm sido mais aplicadas são: a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS) e a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) (Pedroso, 2005).

As técnicas CV AAS e HG AAS são muito semelhantes. O elemento em solução é convertido numa espécie volátil e arrastado por um gás inerte até à célula de detecção. A principal diferença entre elas é que a HG AAS é aplicada a elementos que formam hidretos voláteis, como As, Se e Sb, que são atomizados numa célula de quartzo aquecida. Já a CV AAS é normalmente aplicada na determinação de Hg e Cd, devido ao facto destes elementos poderem ser reduzidos à forma elementar e gasosa, transportados à célula de medida, que não necessita de ser aquecida visto que os elementos já estão na forma de átomos livres (Pedroso, 2005).

A CV AAS consiste na redução de mercúrio à forma elementar, através do contacto da solução ácida contendo o elemento com um redutor (SnCl_2 ou NaBH_4) (Pedroso, 2005). A amostra que contém iões Hg^{2+} em solução é adicionada à solução redutora que transforma o Hg^{2+} em mercúrio elementar (Hg^0) na ampola de reacção (Lavrado, 2003).



Através da ampola de reacção é feito passar, por meio de uma bomba peristáltica, um gás (árgon) que arrasta consigo o vapor de mercúrio para o tubo de secagem, onde o vapor de água fica retido. O vapor de mercúrio entra depois numa célula de quartzo, que é atravessada por radiação de comprimento de onda de 253.7 nm proveniente de uma fonte (lâmpada de cátodo oco). A absorção de energia é então registada pelo espectrómetro de absorção atómica (Lavrado, 2003).

A espectrometria de fluorescência atómica de vapor frio (CVAFS) é em tudo idêntica à técnica anteriormente descrita (CV AAS), excepto na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio (Micaroni, et al., 2000). A desvantagem desta técnica é que algumas transferências espectrais podem interferir com a detecção do mercúrio (Stoichev, 2006). A utilização da fluorescência atómica apresenta vantagens sobre a absorção atómica, uma vez que se trata de uma técnica mais sensível, porque o sinal da fluorescência atómica apresenta um ruído de fundo bastante baixo (Lavrado, 2003).

O plasma indutivamente acoplado com a espectrometria de fluorescência atómica (ICP-AES) dispõe de um sistema de detecção de radiação que permite determinar, numa só amostra e rapidamente, um elevado número de elementos. Os limites de detecção que conseguem atingir são da ordem de grandeza ou pouco inferiores aos conseguidos por espectrometria de absorção atómica com atomização por chama (FAAS), mas mais elevados do que os alcançados com GFAAS. Pode afirmar-se que o ICP-AES tem vantagens reais sobre a AAS quando existe um processamento de grande número de amostras e determinação de vários elementos em cada amostra. O ICP-AES tem a desvantagem de ser uma técnica menos adequada à determinação de elementos mais voláteis, sendo estes analisados por HGAAS (Ribeiro, 2006).

2.1 Análise de mercúrio em águas e sedimentos

Na Tabela 10 e na Tabela 11 estão descritas algumas técnicas de especiação de mercúrio em sedimentos e água, respectivamente.

A estratégia de amostragem depende do objectivo de estudo. Para investigação com variação temporal é necessário que a colheita de amostras seja feita no mesmo sítio utilizando o Sistema Global de Posicionamento (GPS). Para estudos estratigráficos é importante não haver mistura de sedimentos de diferentes camadas (Stoichev, 2006).

Deve limpar-se a parte inferior dos sedimentos recolhidos para retirar pedaços de madeira, pedras, conchas e poeira. Convém registar a data, a localização e as condições gerais como a aparência, a cor, o cheiro, as impurezas, etc. Embora recipientes de vidro sejam os melhores para as amostras recolhidas, outros recipientes fechados podem também ser utilizados. Os recipientes devem ser previamente lavados com ácido clorídrico ou outro agente adequado (Ministry of Environment, 2004).

Os sedimentos podem ser peneirados com peneiros de nylon para eliminar as pedras e outras partículas de dimensões grandes.

Uma parte dos sedimentos húmidos podem ser utilizados directamente sem secagem para a determinação do MeHg⁺ (Stoichev, 2006).

Tabela 10 – Técnicas de especiação do mercúrio em sedimentos (Stoichev, 2006)

MÉTODO	PROCEDIMENTO DE EXTRACÇÃO	FORMAS Hg	LOD (ngL ⁻¹)
Eth-CT-GC-AAS	1g amostra, extracção por microondas, HNO ₃	Hg ²⁺	0,5
		MeHg ⁺	0,5
HPLC-VGAFS	5g amostra	MeHg	0,1
		EtHg	0,1
Eth-PTICGC-ICP-IDMS	0,5g amostra, KBr/Cu ²⁺ /H ₂ SO ₄	MeHg ⁺	0,3
Eth-CCT-CGC-MIP-AES	0,4g amostra, extracção por microondas diluído em água-régia	Hg ²	0,08
		MeHg ⁺	0,06
HG-CT-GC-AFS	0,5g amostra, NaCl/Cu ²⁺ /H ₂ SO ₄	MeHg ⁺	0,2
Eth-PTI-GC-AFS	1g amostra molhada KCl/Cu ²⁺ /H ₂ SO ₄	MeHg ⁺	0,01
Preconc-HPLC-VG-ICP-IDMS	0,5g amostra NaCl/H ₂ SO ₄ N ₂	MeHg ⁺	0,015
Eth- Extraction-CGC-MIP-AES	0,2g amostra HNO ₃	MeHg ⁺	5
Preconc-HPLC-VGAFS	1g amostra KCl/Cu ²⁺ /H ₂ SO ₄	MeHg ⁺	0,001
Eth-CT-GC-AFS	1g amostra, extracção por microondas HNO ₃	Hg ²	0,22
		MeHg ⁺	0,02

No caso das amostras de água, para adoptar uma amostragem estratégica é necessário considerar a natureza dos locais em estudo, devido à heterogeneidade da mistura em diferentes massas de água.

As garrafas para amostragem e armazenamento devem ser lavadas com água local, imediatamente antes da amostragem. O volume não pode ser muito grande (20 L), aumentando o risco de contaminação (Stoichev, 2006).

Na recolha de amostras deve evitar-se dias ventosos e chuvosos. Se a amostra pretendida for da água do mar esta deve ser retirada preferencialmente quando a maré estiver cheia. Quando a

amostra é retirada de lagos, pântanos e regiões oceânicas, deve ser registada a data de recolha, a localização, a qualidade geral da água, a posição em relação à fonte de contaminação, entre outras informações (Ministry of Environment, 2004).

As águas de superfície, podem ser amostradas com bombas peristálticas, pneumáticas ou diafragmas utilizando tubos de teflon. Em muitos casos, as águas de superfície, podem ser recolhidas directamente para a garrafa de amostragem utilizando luvas de polietileno. A garrafa deve ser aberta e fechada debaixo de água, para evitar que haja mistura com a microcamada de superfície ou a oxidação da amostra.

Para a determinação das formas de Hg o melhor seria fazer as análises no local de amostragem, para preservar a especiação. Contudo não sendo possível analisar no imediato, a amostra tem de ser armazenada em condições especiais.

Uma amostra de água (filtrada ou não) normalmente é armazenada a 4°C no escuro, depois de ser adicionado um pequeno volume de ácido bastante concentrado (0,1 para 1%). Durante o armazenamento o Hg^{2+} pode reagir com as paredes das garrafas por processos químicos (redução e metilação) (Stoichev, 2006), pelo que se deve minimizar o tempo de armazenamento.

Tabela 11 - Técnicas de especificação do mercúrio em diferentes tipos de água (Stoichev, 2006)

MÉTODO	TIPO DE ÁGUA	FORMAS Hg	LOD (ngL ⁻¹)
Pr-CCT-CGC-ICP-IDMS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,03
		MeHg ⁺	
Eth-CCT-CGC-ICP-IDMS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,03
		MeHg ⁺	
Purge-CT-GC-ICPMS	Águas de estuário	Hg ⁰	0,023
		Me ₂ Hg	0,0002
Eth-PTI-CT-GC-AFS	Água doce limpa	Hg ²⁺	0,2
		MeHg ⁺	0,003
Eth-PTI-CT-GC-AFS	Água do mar	MeHg ⁺	0,04
HG-CT-GC-AAS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,1
		MeHg ⁺	0,1
FI-Eth-PTI-GC-AFS	Água doce	Hg ²⁺	0,1
		MeHg ⁺	0,01
SPE-UV-VG-Amalgama-AAS	Água doce e água do mar	MeHg ⁺	0,007
SPE-UV-VGAFS	Água doce	Hg ²⁺	0,07
		MeHg ⁺	0,05
SPE- Butyl-CGC-MIP-AES	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,2
		MeHg ⁺	0,05
Batch-SPE-Butyl-CGC-MIP-AES	Água rica em húmus	Hg ²⁺	0,28
		MeHg ⁺	0,04
SPE-HPLC-ICPMS	Água doce limpa	Hg ²⁺	5,2
		MeHg ⁺	5,6
Preconc-HPLC-UV-HGAAS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,5
		MeHg ⁺	0,5
FI-preconc-HPLC-HGAAS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,068
		MeHg ⁺	0,034
HG-CT-GC-ICPMS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,1
		MeHg ⁺	0,004
Eth-CCT-CGC-AES	Água doce	Hg ²⁺	2
		MeHg ⁺	0,6
Eth-PTI-CT-GC-MIP-AES	Água doce limpa	Hg ²⁺	
		MeHg ⁺	0,8
Steam D- Eth-PTI-CT-GC-AFS	Água doce e água do mar	MeHg ⁺	0,024
HG-CT-GC-AFS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,1
		MeHg ⁺	0,01
Pr-CGC-ICP-IDMS	Água doce e água do mar	Hg ²⁺	0,06
		MeHg ⁺	0,01
Eth-CT-MCGC-MIP-AES	Água do mar	Hg ²⁺	0,8
		MeHg ⁺	0,4
SPE-CGC-AFS	Água doce e água do mar	MeHg ⁺	0,01
Pr-SPME-CGC-ICPMS	Água do mar	Hg ²⁺	0,35
		MeHg ⁺	0,17

3 Caso Prático

O caso prático deste trabalho consiste em pesquisar mercúrio nas águas engarrafadas e termais ao longo da falha Penacova-Régua-Verin, recorrendo à técnica de espectrometria de absorção atómica com fonte contínua, de alta resolução acoplado à técnica de vapor frio e avaliar a existência de uma relação entre os níveis de mercúrio e as mudanças geológicas.

A geotermia é a designação usada para o conjunto das ciências e técnicas que estudam e exploram o calor terrestre ou a energia geotérmica (IGM, 1998). O aproveitamento da energia geotérmica implica a existência de um fluido, normalmente a água, que transporte o calor do interior da terra para a superfície. Este fluido pode existir na formação, como água fóssil contemporânea da sedimentação, ou ser proveniente da infiltração das águas das chuvas (IGM, 1998).

A energia geotérmica pode dividir-se em alta ou baixa entalpia, consoante o fluido se encontra, respectivamente a uma temperatura superior ou inferior a 150°C (Lourenço, 1998). O tipo de utilização mais comum com fins de aproveitamento de calor, é ainda a balneoterapia (Lourenço, 1998).

Portugal é um dos países Europeus mais ricos em estâncias termais, podendo mesmo considerar-se o país Europeu com maior número de fontes termais, em relação ao seu território e onde se encontram, toda uma variedade de águas, desde as radioactivas (Portugal possui as águas mais radioactivas da Europa), às titânicas (termas dos Açores), passando pelas águas Fluoretadas, Sulfídricas, Sódicas, Cálcicas, Sulfúreas, Sulfatadas, Cloretadas e Bicarbonatadas (Barata, et al., 1999). Do ponto de vista químico, existem dois tipos principais de águas termais no maciço Hespérico: as águas Bicarbonatadas e as águas Cloretadas; a maioria destas constituem as águas sulfúreas. De um modo geral, as águas termais que ocorrem na Orla Meso-Cenozóica Ocidental, são essencialmente Cloretadas/Bicarbonatadas sódicas, podendo também ocorrer águas sulfatadas cálcicas (IGM, 1998). Na Figura 6 podemos ver os diferentes tipos de águas distribuídas pelo maciço Hespérico, Orla Meso-Cenozóica Ocidental e Meridional.

Desde há muitos séculos que as águas termais, ou termominerais ou medicinais são conhecidas e utilizadas, tanto para fins hidroterápicos como para aproveitamento das suas propriedades curativas. As águas estão localizadas em geral ao longo de linhas de fractura da crosta terrestre e a emergência faz-se por diversos tipos de estruturas geológicas, como diáclases, falhas, filões, contacto de formações diferentes e efectivam-se geralmente nos vales (Barata, 1999).

As águas cloretadas, bicarbonatadas, sódicas, cálcicas e ferruginosas são apropriadas para o tratamento de doenças do aparelho digestivo, hepatobiliar e renal, mediante ingestão das

mesmas. As sulfurosas, nitrogenadas, oligometálicas e radioativas são indicadas para o tratamento de doenças da pele e do aparelho respiratório, tomadas em banho, vaporizadas ou inaladas. As sulfatadas e magnésicas tomadas em forma de banhos, solucionam problemas ósseos, articulares e ginecológicos (Gutiérrez, 2004)

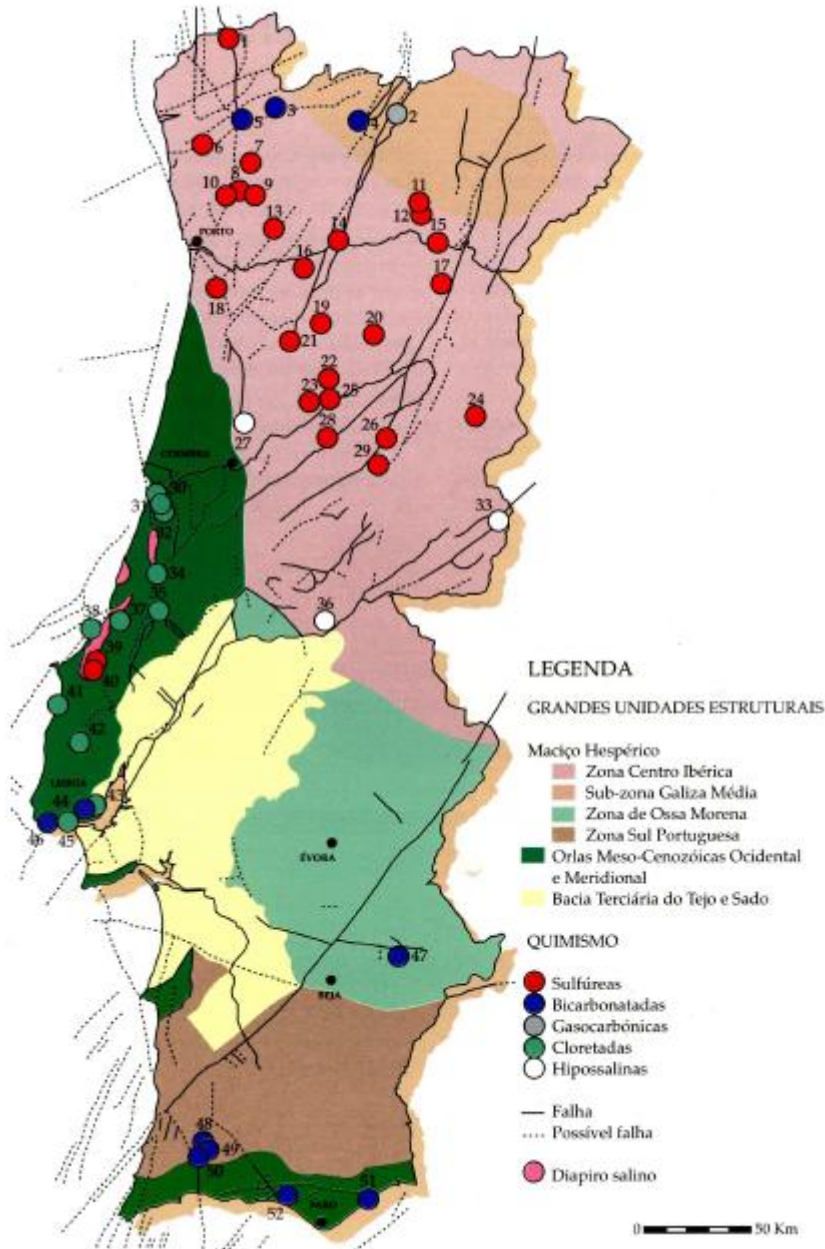


Figura 6 – Ocorrências termais – Quimismo das águas (IGM, 1998)

Se se considerar como água termal a água de origem subterrânea, cuja temperatura de emergência excede os 20°C, poder-se-á dizer que este tipo de ocorrências está largamente espalhado em Portugal Continental. Contudo, a temperatura de emergência nunca excede os 80°C predominando os valores compreendidos entre os 20°C e os 40°C (IGM, 1998), como se

pode verificar na Figura 7. Estas ocorrências, encontram-se desigualmente distribuídas em todo o território, observando-se uma concentração mais pronunciada a Norte, motivado, fundamentalmente, pelo facto de Portugal se encontrar dividido em grandes zonas cujas características geológicas e estruturais diferem significativamente (Lourenço, 1998).

As águas podem ser classificadas, consoante a sua temperatura, como (Barata, 1999):

- Águas frias – emergem a temperaturas inferiores a 20°C;
- Águas hipotermas e mesotermas – emergem a temperaturas entre os 20º e os 35°C;
- Águas termas – emergem a temperaturas entre os 35º a 50°C;
- Águas hipertermas – emergem a temperaturas superiores a 50°C;

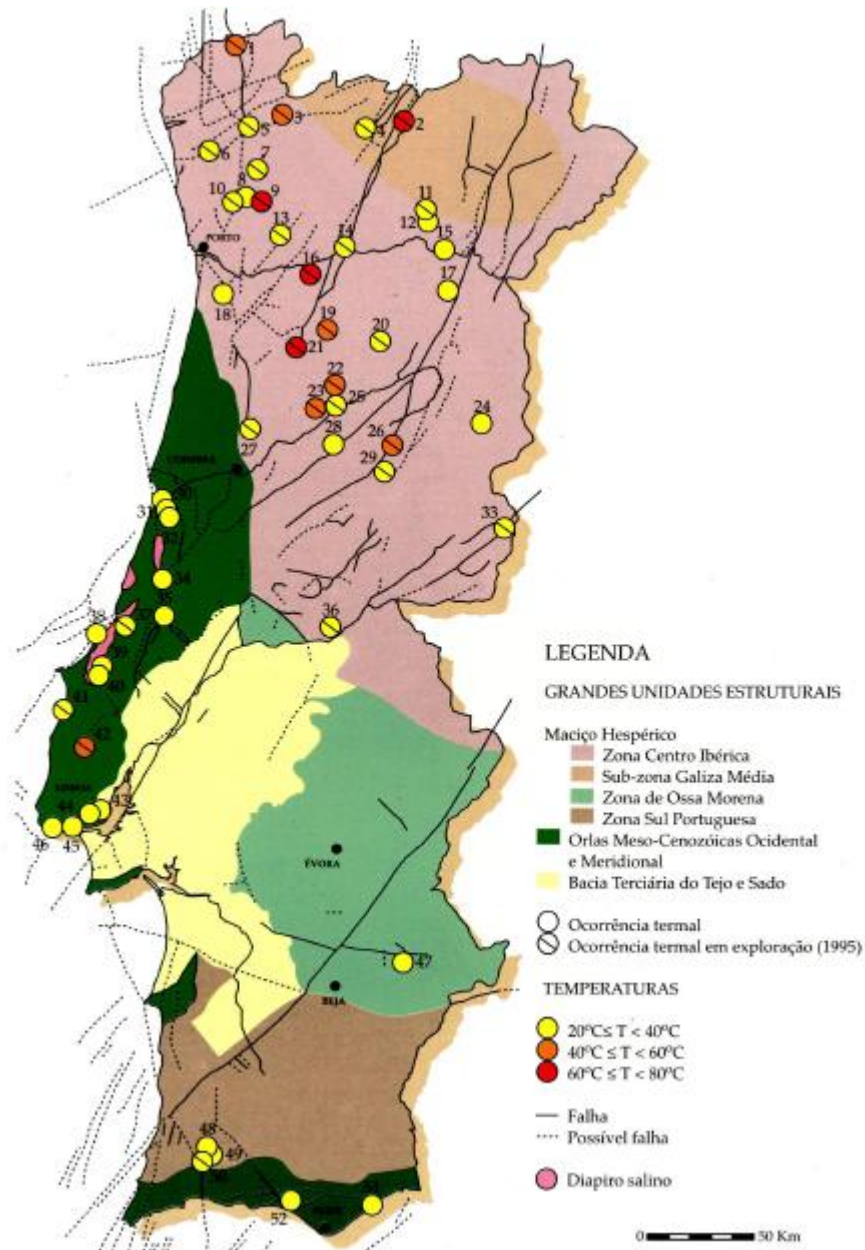


Figura 7 – Ocorrências termais e respectivas temperaturas (IGM, 1998)

As nascentes termais localizam-se principalmente na zona norte e centro do maciço hespérico, designadamente na zona centro Ibérico, estando a sua distribuição intimamente relacionada com grandes acidentes tectónicos ao longo dos quais se alinham importantes emergências, apresentado como manifestação mais expressiva a falha de Penacova- Régua- Verin, enquanto as nascentes localizadas em orlas Meso-Cenozóicas Ocidental e Meridional estão estreitamente relacionadas com falhas activas ou diapiros salinos, verificando-se, na maioria dos casos, a concorrência de ambos (Lourenço, 2005).

Em síntese, o potencial geotérmico de Portugal encontra-se directamente relacionado com aspectos essencialmente tectónicos, que favorecem a circulação ascendente rápida dos fluídos, constituindo anomalias geotérmicas locais que sobressaem dos valores regionais de gradiente geotérmico. Este modelo de circulação ascendente, complementado com a natureza das formações geológicas atravessadas, constitui factores fundamentais para a caracterização do fluído (IGM, 1998).

4 Materiais de métodos

4.1 Reagentes

Em todo o trabalho utilizou-se água de qualidade ultra-pura (resistividade de 18,2 MΩ cm), obtida pela purificação de água desionizada num sistema da marca Milipore, modelo Simplicity 185 Milli-Q.

Em todas as soluções foram utilizados dois ácidos, o ácido clorídrico (HCl) com 30% de pureza e o ácido nítrico (HNO₃) com 65% de pureza, ambos de qualidade supra-pure e da Merck.

Para a preparação das soluções padrão, foi utilizado um padrão comercial de mercúrio com concentração de 1,000 g/L fornecido pela Panreac.

Como redutor foi utilizado o cloreto de estanho dihidratado da marca Sigma-Aldrich, com grau de pureza 98%, com as especificações da Sociedade Americana de Química (ACS- American Chemical Society) e com as características deste último mas da marca Merck.

4.2 Materiais e Equipamento

Para a preparação de todas as soluções padrão foram utilizadas micropipetas, nomeadamente a de 200 µL, 1000 µL, 5000 µL e 10 mL todas da marca Gilson.

Utilizou-se um banho de ultrason da marca Crest, para desgaseificar as amostras de água.

O equipamento utilizado para a detecção do mercúrio foi um Espectrofotómetro de Absorção Atómica, ContrAA700 da Analytik Jena, com um amostrador automático AS 525 da Analytik Jena (Figura 8) e ainda um gerador de vapor frio HS 60A da Analytik Jena (Figura 9).



Figura 8 - Espectrofotometro de Absorção Atômica, ContrAA700 da Analytik Jena, com um amostrador automático AS 525 da Analytik Jena



Figura 9 - Gerador de vapor frio HS 60A da Analytik Jena.

4.3 Amostragem e Preparação de amostras

Neste caso foram analisadas oito amostras de águas termais e onze amostras de águas engarrafadas. As águas termais foram as das Caldas de Chaves, as Caldas Santas de Carvalhelhos, as Caldas do Moledo, as Termas do Carvalhal e as Termas de S. Pedro do Sul que pertencem à mesma fractura, e as Caldas de Vizela, das Taipas e da Saúde de origem geológica diferente. Na

Figura 11 - estão localizadas as estâncias termais visitadas. As águas engarrafadas foram a água do Luso, Penacova, Campilho, Vimeiro, Monchique, Fastio, Castelo, Serra Estrela, Vitalis, Pedras Salgadas e Frize. Na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**0 estão representadas eograficamente as amostras recolhidas.

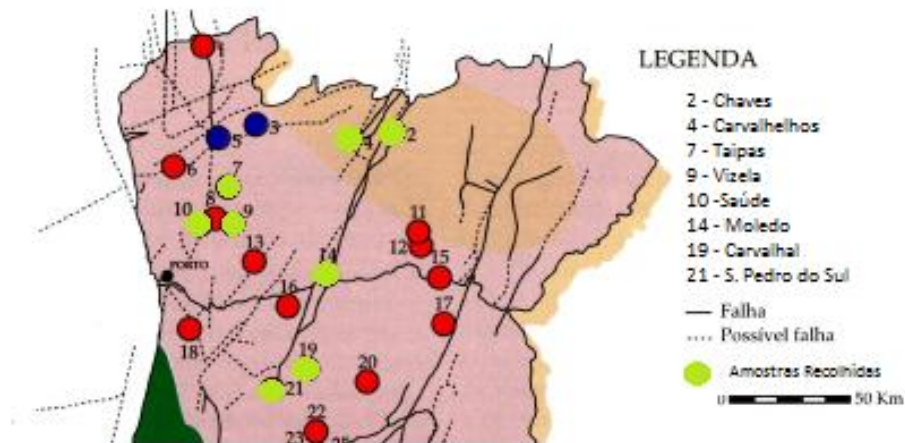


Figura 10 - Representação geográfica das Estâncias termais visitadas e localização da falha Penacova-Régua-Verin, adaptado (IGM, 1998).

LEGENDA:

Amostras Recolhidas

- Águas Termais
- Águas Engarrafadas

Amostras Águas Termais

- 1 - Caldas de Chaves
- 2 - Caldas Santas de Carvalhos
- 3 - Caldas de Moledo
- 4 - Termas do Carvalhal
- 5 - Termas da S. Pedro do SUI
- 6 - Caldas das Taipas
- 7 - Caldas de Vizela
- 8 - Caldas da Saúde

Amostras Águas Engarrafadas

- 9 - Fastio
- 10 - Campilho
- 11 - Pedras Salgadas
- 12 - Frize
- 13 - Luso
- 14 - Penacova
- 15 - Serra da Estrela
- 16 - Castelo
- 17 - Vimieiro
- 18 - Vitalis
- 19 - Monchique

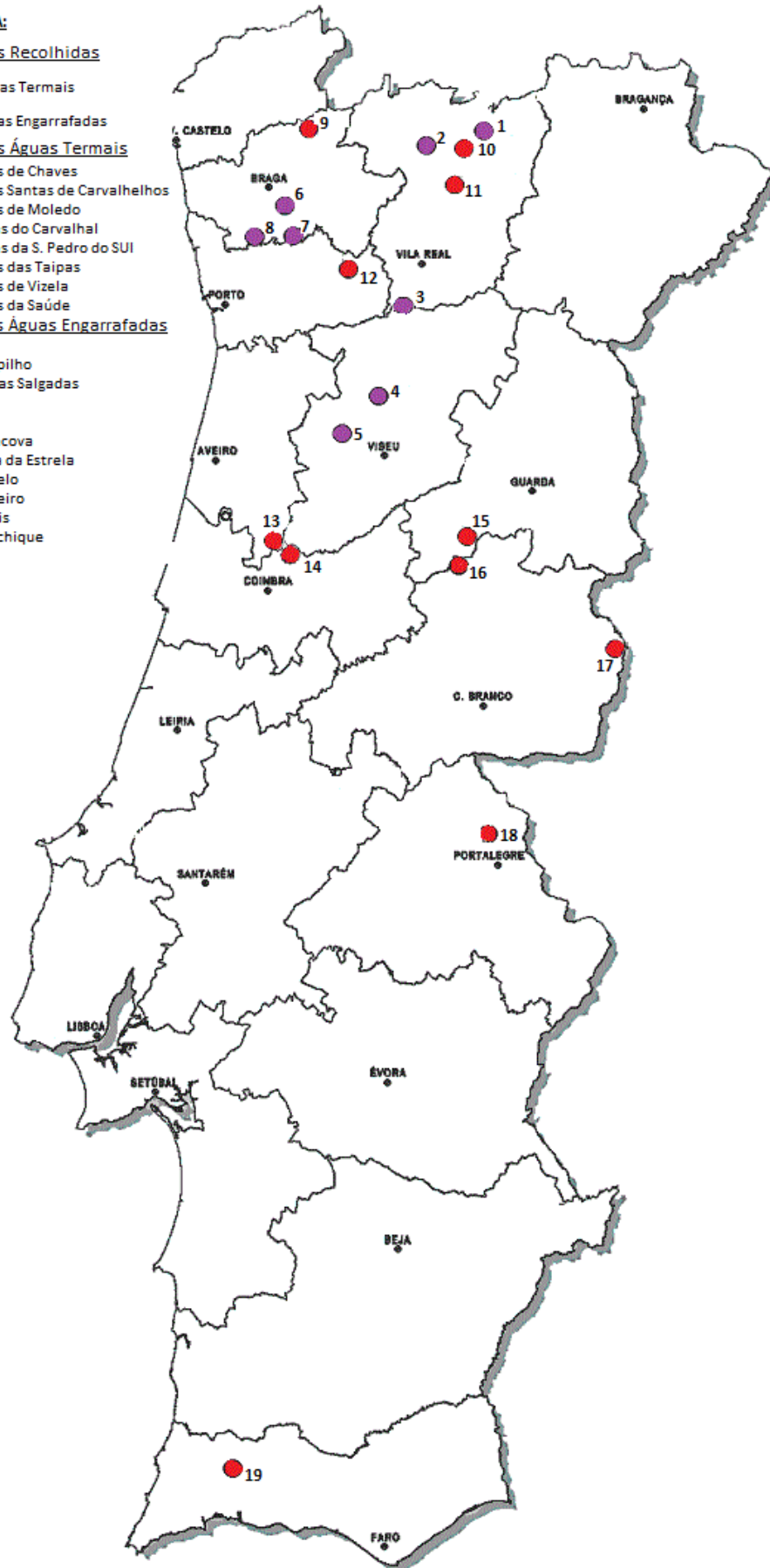


Figura 11 - Localização das águas termais e engarrafadas recolhidas para análise, adaptado (INETI,2010)

4.3.1 Características das estâncias termais visitadas


Caldas de Chaves	
<p>Buvete</p>	 <p style="text-align: center;">Buvete das Caldas de Chaves</p>
<p>Localização</p>	<p>Localizam-se no distrito de Vila Real, Concelho de Chaves, Freguesia de Stª Maria Maior Povoação de Chaves, dentro da cidade no jardim do Tabuado, na margem direita do Tâmega.</p> <p>Província hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Douro.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Zona Centro-Ibérica.</p> <p>Fundo Geológico: Rochas magmáticas ácidas intrusivas (granitóides). (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009)</p>
<p>Características das águas</p>	<p>Água bicarbonatada-sódica, fluoretada e gaso-carbónica.</p> <p>Temperatura: 73°C;</p> <p>pH a 20°C: 6,70;</p> <p>Condutividade Eléctrica a 20°C: 2510 μScm^{-1};</p> <p>Alcalinidade (em mL/L de HCl 0,1M): 270,0;</p> <p>Resíduo seco (a 180°C): 1668 mg/L;</p> <p>Dureza total (em p.p10⁵ de CaCO₃): 7,9;</p> <p>Sílica (em mg/L de SiO₂): 81,1;</p> <p>Fluoreto (F⁻):8,2 mg/L;</p> <p>Mineralização total: 2501 mg/L;</p> <p>Dióxido de Carbono (CO₂) media anual: 600 mg/L; (Folheto Caldas de Chaves, 2009)</p>
<p>Indicações terapêuticas</p>	<p>Doenças do aparelho digestivo, afecções das vias respiratórias, reumáticas e músculo-esqueléticas. Também se aplicam tratamentos de manutenção, recuperação da forma física e tratamentos de beleza (Gutiérrez, 2004).</p>

Figura 12 – Características das Caldas de Chaves


Caldas Santas de Carvalhelhos	
Buvete	 <p style="text-align: center;">Buvete das Caldas Santas de Carvalhelhos</p>
Localização	<p>Localizam-se no distrito de Vila Real, Concelho de Boticas, Freguesia de Beça, Povoação de Caldas Santas, e encontram-se a 8km de distância de Boticas, nos contrafortes da Serra das Alturas, a 755m de altura.</p> <p>Provincia hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Douro.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Subzona Galiza Média/ Trás-os-Montes.</p> <p>Fundo Geológico: Rochas magmáticas ácidas (granitóides). (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009)</p>
Características das águas	<p>Águas muito mineralizadas, hipotérmicas, bicarbonatadas sódicas, fluoradas e silícicas (Gutiérrez, 2004).</p> <p>Temperatura: 22°C;</p> <p>pH: 7,90;</p> <p>Mineralização total: 249 mg/L; (Barata, et al., 1999)</p>
Indicações terapêuticas	<p>Doenças do aparelho digestivo, do aparelho circulatório e da pele (Gutiérrez, 2004).</p>

Figura 13 – Características das Caldas Santas de Carvalhelhos


Caldas do Moledo	
Buvete	 <p style="text-align: center;">Buvete das Caldas de Moledo</p>
Localização	<p>Localizam-se no distrito de Vila Real, Concelho de Peso da Régua, Freguesia de Oliveira, Povoação de Caldas de Moledo, e estão situadas na margem direita do Douro.</p> <p>Província hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Douro.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Zona Centro-Ibérica.</p> <p>Fundo Geológico: Rochas Metamórficas (Xistos). (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009)</p>
Características das águas	<p>Subgrupo das sulfúreas sódicas, hipotermal. Alcalino sódicas, Sulfúrea sódica</p> <p>Águas mesotermiais a 45° de temperatura e fracamente mineralizadas, ocreas, com reacção alcalina, carbonatadas, bicarbonatadas, fluoretadas, sódicas e sulfúricas.</p> <p>Temperatura: 45°C;</p> <p>pH: 9,30;</p> <p>Mineralização total: 247 mg/L (Barata, et al., 1999);</p>
Indicações terapêuticas	<p>Reumatismo, dermatoses e doenças das vias respiratórias</p>

Figura 14 – Características das Caldas de Moledo

Caldas do Carvalho	
Buvete	 <p style="text-align: center;">Buvete das Termas do Carvalho</p>
Localização	<p>Localizam-se no distrito de Viseu, Concelho de Castro Daire, Freguesia de Mamouros Povoação de Termas do Carvalho, a 500 m de altitude, na zona sul da Serra de Montemuro, junto da Ribeira do Carvalho.</p> <p>Província hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Vouga.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Zona Centro-Ibérica.</p> <p>Fundo Geológico: Rochas magmáticas – ácidas e intermédias (granitóides) (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009).</p>
Características das águas	<p>São ligeiramente mineralizadas, alcalinas, bicarbonatadas sódicas, sulfúreas, fluoradas, radioactivas.</p> <p>Temperatura: 42°C;</p> <p>pH: 9,30;</p> <p>Mineralização total: 338 mg/L; (Gutiérrez, 2004), (Barata, et al., 1999) e (Folheto Caldas do Carvalho, 2009)</p>
Indicações terapêuticas	<p>Dermatologia, doenças reumáticas e músculo-esqueléticas, afecções do aparelho respiratório e digestivo e ginecologia (Gutiérrez, 2004).</p>

Figura 15 – Características das Termas do Carvalho

Termas de S. Pedro do Sul	
Buvete	 <p style="text-align: center;">Nascente das termas de S. Pedro do Sul</p>
Localização	<p>Localizam-se no distrito de Viseu, Concelho de S. Pedro do Sul, Freguesia de Várzea, Povoação de Termas de S. Pedro do Sul. Os balneários estão situados na margem direita do Vouga.</p> <p>Província hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Vouga.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Zona Central.</p> <p>Fundo Geológico: Rochas magmáticas (granitóides) (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009).</p>
Características das águas	<p>Em termos iónicos designa-se por bicarbonatada sódica, carbonatada, fluoretada, sulfídratada e relativamente silicatada.</p> <p>Temperatura: 68,7°C;</p> <p>pH a 20°C: 8,35 a 9;</p> <p>Alcalinidade (em mL/L de HCl 0,1M): 22,8;</p> <p>Dureza total (em p.p10⁵ de CaCO₃): 0,8;</p> <p>Mineralização total: 356 mg/L; (Folheto Termas de S. Pedro do Sul, 2009)</p>
Indicações terapêuticas	<p>Pelas suas propriedades, estas águas são indicadas para o tratamento de problemas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reumatológicos (osteoartrose; artrite gotosa; pelvispondilite anquilopoiética; febre reumática e artrite reumatóide); • Respiratórios (sinusite, rinite alérgica, asma, faringite crónica e bronquite crónica); • Reabilitação (medicina física: afecções do sistema nervoso e do foro ostotraumatológico);

Figura 16 – Características das Termas de S. Pedro do Sul


Caldas de Vizela	
Buvete	 <p style="text-align: center;">Buvete das Caldas de Vizela</p>
Localização	<p>Localizam-se no distrito de Braga, Concelho de Vizela, Freguesia de S. João e Vizela, Povoação de Vizela. Estão situadas na margem direita do rio Vizela, entre a Ponte Nova e a Ponte Romana.</p> <p>Provincia hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Ave.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Zona Centro-Ibérica.</p> <p>Fundo Geológico: Rochas magmáticas (ácidas e intermediárias), granitóides e afins (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009).</p>
Características das águas	<p>São águas muito mineralizadas, hipertermais, bicarbonatadas sódicas, sulfúreas, ricas em flúor (Gutiérrez, 2004)</p> <p>Temperatura: 63°C;</p> <p>pH: 9,30;</p> <p>Mineralização total: 394 mg/L; (Barata, et al., 1999)</p>
Indicações terapêuticas	<p>Dermatoses, asma, bronquites, sinusites, rinites, faringites, laringites, reumatismos, afecções ginecológicas (Barata, et al., 1999).</p>

Figura 17 – Características das Caldas de Vizela


Caldas das Taipas	
Buvete	 <p style="text-align: center;">Buvete das Caldas das Taipas</p>
Localização	<p>Localizam-se no distrito de Braga, Concelho de Guimarães, Freguesia de Caldelas, Povoação de Caldas das Taipas, a 7 km da cidade de Guimarães.</p> <p>Província hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Ave.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Zona Centro-Ibérica.</p> <p>Fundo Geológico: Rochas magmáticas (ácidas e intermediárias), granitóides e afins (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009).</p>
Características das águas	<p>São águas mineralizadas, hiposalinas, alcalinas, sulfurosas, sódico-silicatadas, fluoretadas e bicarbonatadas (Gutiérrez, 2004)</p> <p>Temperatura: 32°C;</p> <p>pH: 8,10;</p> <p>Mineralização total: 245 mg/L; (Barata, et al., 1999)</p>
Indicações terapêuticas	<p>Estas águas são indicadas para o tratamento de afecções do aparelho respiratório, afecções da pele e patologias dermatológicas, reumáticas e músculo-esqueléticas (Barata, et al., 1999).</p>

Figura 18 – Características das Caldas das Taipas


Caldas da Saúde	
Buvete	 <p style="text-align: center;">Buvete das Caldas da Saúde</p>
Localização	<p>Localizam-se no distrito do Porto, Concelho de Santo Tirso, Freguesia de Areias, Povoação de Areias, a três km a norte de Santo Tirso, na margem direita do rio Ave, no extremo da povoação de Areias .</p> <p>Província hidromineral: Bacia hidrográfica do Rio Ave.</p> <p>Zona geológica: Maciço Hespérico – Zona Centro-Ibérica.</p> <p>Fundo Geológico: Na zona de ligação entre rochas magmáticas (granitóides) e sedimentares (aluviões) (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009).</p>
Características das águas	<p>São águas Sulfídricas sódicas, cloretadas, sulfatadas, silicatadas, bromoiodadas, fluoretadas, hipomineralizadas, hipotermiais, radioactivas (http://www.aguas.ics.ul.pt/, 2009).</p> <p>Temperatura: 36°C;</p> <p>pH a 26°C: 8,69;</p> <p>Condutividade Eléctrica a 26,6°C: 975 Scm⁻¹;</p> <p>Alcalinidade (em mL/L de HCl 0,1M): 21,5;</p> <p>Resíduo seco (a 180°C): 586 mg/l;</p> <p>Dureza total (em p.p10⁵ de CaCO₃): 2;</p> <p>Sílica (em mg/L de SiO₂): 86,2;</p> <p>Mineralização total: 590 mg/l; (Folheto Caldas da Saúde, 2009)</p>
Indicações terapêuticas	<p>Estas águas são indicadas para afecções do aparelho respiratório, doenças reumáticas e músculo-esqueléticas (Gutiérrez, 2004).</p>

Figura 19 – Características das Caldas da Saúde

4.3.2 Condições de colheita das amostras

Foram colhidos dois tipos de amostras diferentes, as de água engarrafada adquiridas numa superfície comercial e as águas termais colectadas na própria nascente.

As amostras de água engarrafada utilizadas para analisar, foram compradas numa superfície comercial no Norte do país e estão indicadas na Tabela 12. Todas as garrafas de água foram abertas no mesmo dia (21 de Julho de 2009) e acidificadas com ácido nítrico (0,1% do volume da garrafa) para não perder as suas características. Até ao dia da análise foram guardadas no frigorífico à temperatura 5°C.

A colheita das amostras das águas termais foi feita em dois dias, sendo a temperatura medida no local da colheita. Todas as amostras foram acidificadas com 0,1% de ácido nítrico. O volume de cada amostra é de 33 mL, tendo sido feitas duas colheitas para cada local.

Na Tabela 13 apresenta-se um resumo com as condições de colheita das amostras em cada local.

Tabela 12 – Propriedades das águas engarrafadas para análise

Marca	Volume da garrafa (cL)	Tipo de água	Quantidade de ácido nítrico (µL)
Luso	50	MN	500
Penacova	50	MN	500
Campilho	25	MNG	250
Vimieiro	50	MNG	500
Monchique	33	MN	330
Fastio	50	MN	500
Castelo	25	MNG	250
S. Estrela	50	NAS	500
Vitalis	33	MN	330
Pedras Salgadas	25	MNGasocarbónico	250
Frize	25	MN reforçada com gás carbónico natural	250

Legenda: MN – mineral natural; MNG – mineral natural gaseificada; NAS – nascente

Tabela 13 – Condições de colheita de amostras das águas termais para análise

Termas	Dia	Hora (h)	Temperatura (°C)	Recipiente
Caldas de Chaves	03-09-2009	17:30	63	Amostrador
Caldas Santas de Carvalhelhos	03-09-2009	16:30	18	Copo
Caldas do Moledo	03-09-2009	12:30	40	Copo
Termas do Carvalhal	03-09-2009	11:15	30	Amostrador
Termas de S. Pedro do Sul	03-09-2009	10:20	60	Copo
Caldas de Vizela	07-09-2009	12:10	38	Copo
Caldas das Taipas	07-09-2009	12:40	30	Amostrador
Caldas da Saúde	07-09-2009	14:45	32	Copo

Antes de serem analisadas, tanto as amostras de águas engarrafadas, como as amostras das águas termais, voltaram a ser acidificadas com ácido clorídrico (2%).

4.4 Preparação de soluções

Para a realização das análises foi necessária a preparação de um ácido e um redutor, dos padrões e das amostras. Na preparação do ácido utilizou-se um balão volumétrico de 500 mL, no qual se adicionou 2% (10 mL) de ácido clorídrico, 0,1% (0,5 mL) de ácido nítrico, completando-se depois o volume com água supra-pura. Já na preparação do redutor utilizou-se um balão de 100 mL. Juntou-se aproximadamente 30 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 100 mL de ácido clorídrico e água numa proporção de 1:1 (Barroso, 2009). No caso do cloreto de estanho 98% da Sigma-Aldrich foi necessário aquecer a solução a 150°C para garantir dissolução completa.

Para a preparação das diversas soluções padrão partimos de uma solução padrão de 1000 µg/L de Hg para as soluções padrão mais concentradas (gamas 1 µg/L a 10 µg/L e 0,05 µg/L a 1 µg/L). Para as soluções padrão de concentrações na gama 0,1 µg/L a 1 µg/L e 0,05 µg/L a 0,5 µg/L, preparou-se um padrão intermédio de 25 µg/L.

Nas Tabelas 12 e 13 são apresentadas as concentrações das soluções padrão, os volumes da solução padrão mais concentrada usados na preparação das soluções e os volumes de cada um dos ácidos clorídrico e nítrico, necessários para acidificar as soluções padrão. Em todos os casos, as soluções padrão foram preparadas com balões volumétricos de 100,0 mL.

Tabela 14 – Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama 1 µg/L a 10 µg/L

Concentração das soluções padrão	Volume de solução padrão 1000 µg/L Hg	Volume de solução HCl concentrado	Volume de solução HNO₃ concentrado
1 µg/L	100 µL	2 mL	100 µL
2 µg/L	200 µL	2 mL	100 µL
3 µg/L	300 µL	2 mL	100 µL
4 µg/L	400 µL	2 mL	100 µL
7 µg/L	700 µL	2 mL	100 µL
10 µg/L	1000 µL	2 mL	100 µL

Tabela 15 - Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama 0,05 µg/L a 1 µg/L

Concentração das soluções padrão	Volume de solução padrão 1000 µg/L Hg	Volume de solução HCl concentrado	Volume de solução HNO₃ concentrado
0,05 µg/L	5 µL	2 mL	100 µL
0,1 µg/L	10 µL	2 mL	100 µL
0,2 µg/L	20 µL	2 mL	100 µL
0,5 µg/L	50 µL	2 mL	100 µL
0,7 µg/L	70 µL	2 mL	100 µL
1 µg/L	100 µL	2 mL	100 µL

Como foi referido anteriormente para os padrões de concentração mais baixa, foi necessário preparar um padrão de 25 µg/L a partir do de 1000 µg/L. Para isso, pipetou-se 1,25 mL do padrão de 1000 µg/L e diluiu-se rigorosamente com água num balão de 50,0 mL. Nas tabelas 16 e 17 são apresentadas as concentrações das soluções padrão, os volumes da solução padrão mais concentrada usados na preparação das soluções e os volumes de cada um dos ácidos clorídrico e nítrico, necessários para acidificar as soluções padrão. Em todos os casos, as soluções padrão foram preparadas com balões volumétricos de 100,0 mL.

Tabela 16 - Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama de 0,05 µg/L a 0,5 µg/L

Concentração das soluções padrão	Volume de solução padrão 25 µg/L Hg	Volume de solução HCl concentrado	Volume de solução HNO₃ concentrado
0,05 µg/L	0,2 mL	2 mL	100 µL
0,1 µg/L	0,4 mL	2 mL	100 µL
0,2 µg/L	0,8 mL	2 mL	100 µL
0,3 µg/L	1,2 mL	2 mL	100 µL
0,4 µg/L	1,6 mL	2 mL	100 µL
0,5 µg/L	2 mL	2 mL	100 µL

Tabela 17 - Volume de cada uma das soluções para preparação de soluções padrão de mercúrio na gama de 0,1 µg/L a 1,0 µg/L

Concentração das soluções padrão	Volume de solução padrão 25 µg/L Hg	Volume de solução HCl concentrado	Volume de solução HNO₃ concentrado
0,1 µg/L	0,4 mL	2 mL	100 µL
0,2 µg/L	0,8 mL	2 mL	100 µL
0,4 µg/L	1,6 mL	2 mL	100 µL
0,6 µg/L	2,4 mL	2 mL	100 µL
0,8 µg/L	3,2 mL	2 mL	100 µL
1,0 µg/L	4 mL	2 mL	100 µL

4.5 Procedimento

Para analisarmos a existência ou não de mercúrio nas águas, começamos por fazer a limpeza do equipamento. Retirou-se a célula e a ampola de reacção, lavaram-se com água supra-pura e colocou-se no banho do ultra-sons, secando seguidamente ao ar ambiente. Depois de secas, correu-se o programa só com água e lavou-se novamente a ampola de reacção e a célula com metanol, secando ao ar ambiente.

As condições operacionais do método foram optimizadas usando curvas de calibração obtidas com padrões, na gama de concentração 1 µg/L a 10 µg/L.

A qualidade do cloreto de estanho usado como redutor do mercúrio foi testada tendo-se para isso usado três qualidades, de marcas diferentes e características químicas distintas. Optou-se por usar o cloreto de estanho da Sigma de grau de pureza 98% com as especificações da Sociedade Americana da Química (ACS- American Chemical Society) por se obter brancos de melhor qualidade.

De seguida montou-se o autosampler para testar a precisão do método usando este acessório comparando os resultados com os obtidos por diluição manual dos padrões.

Um outro parâmetro que pode ser utilizado para melhorar a resposta analítica do equipamento para análise de mercúrio é a utilização do enriquecimento através de um colector de ouro. Neste processo os átomos livres de mercúrio são armazenados numa célula de vidro com enchimento de malha de ouro. A passagem de uma corrente de árgon arrasta simultaneamente todos os átomos de mercúrio para a célula de quartzo onde são analisados. Este procedimento foi implementado de forma a melhorar os resultados.

A gama de concentração dos padrões usados para traçar as curvas de calibração foi sucessivamente ajustada de forma a melhorar a precisão do método e os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ).

5 Resultados e Discussão

5.1 Otimização dos parâmetros experimentais do método

Neste primeiro capítulo de resultados vamos comparar alguns resultados obtidos nos brancos e algumas curvas de calibração, traçadas durante a otimização do método.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos para um branco.

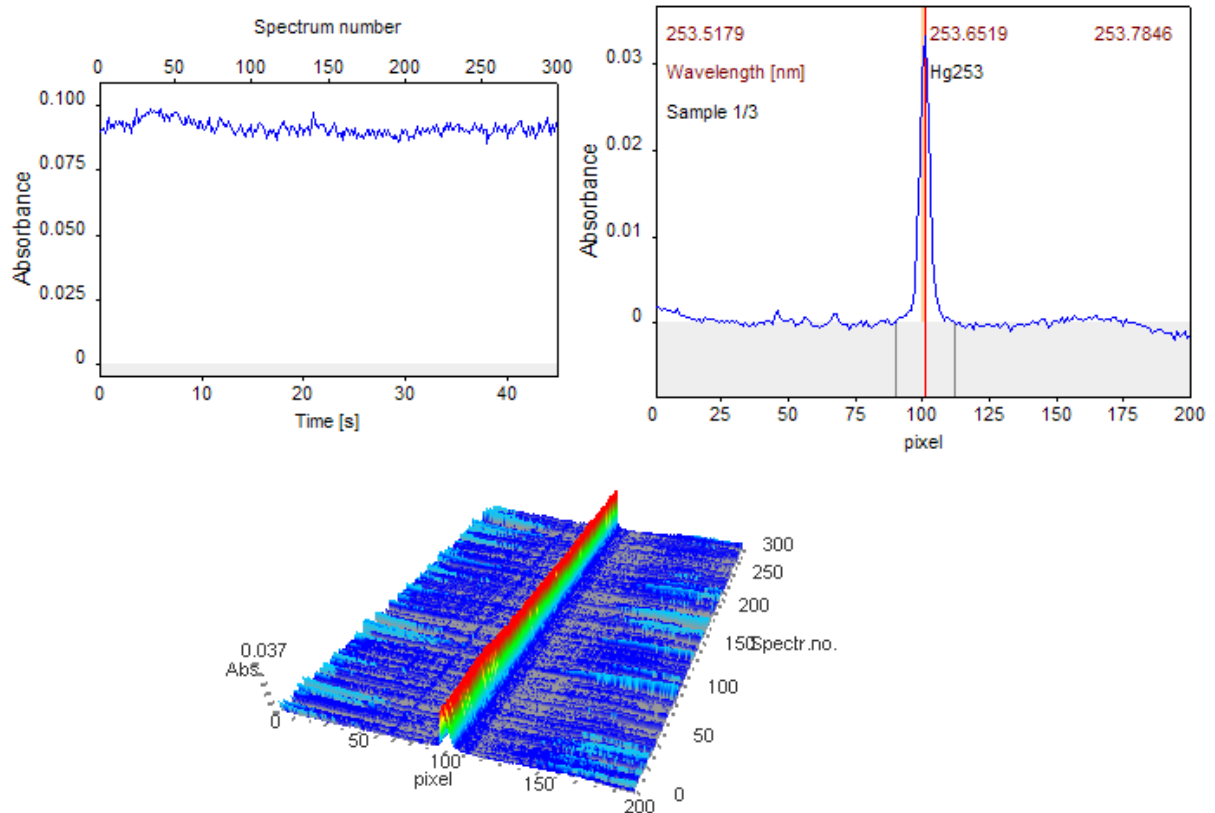


Figura 20 – Representação espectral do primeiro branco da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal.

Os espectros permitiram verificar que o equipamento estava muito sujo. Retirou-se a ampola de reacção e a célula, lavou-se em água supra-pura e colocou-se no banho do ultra-sons, como referido no ponto 5. Observando a intensidade do sinal da Absorvância foi possível verificar uma melhoria significativa na qualidade dos espectros (Figura 1) mas no entanto o ruído manteve-se.

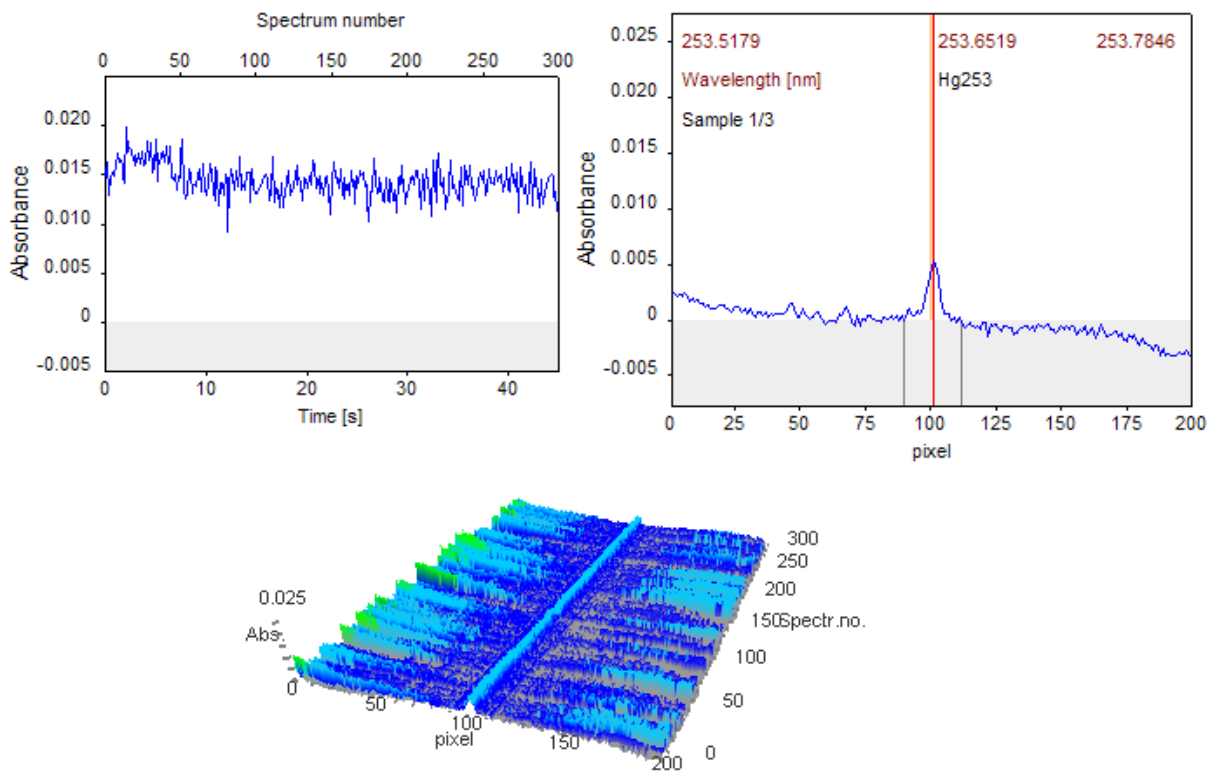


Figura 21 - Representação espectral do branco após a lavagem com água da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal

Lavou-se novamente a ampola de reacção e a célula, mas com metanol. Os resultados estão registados na Figura 2.

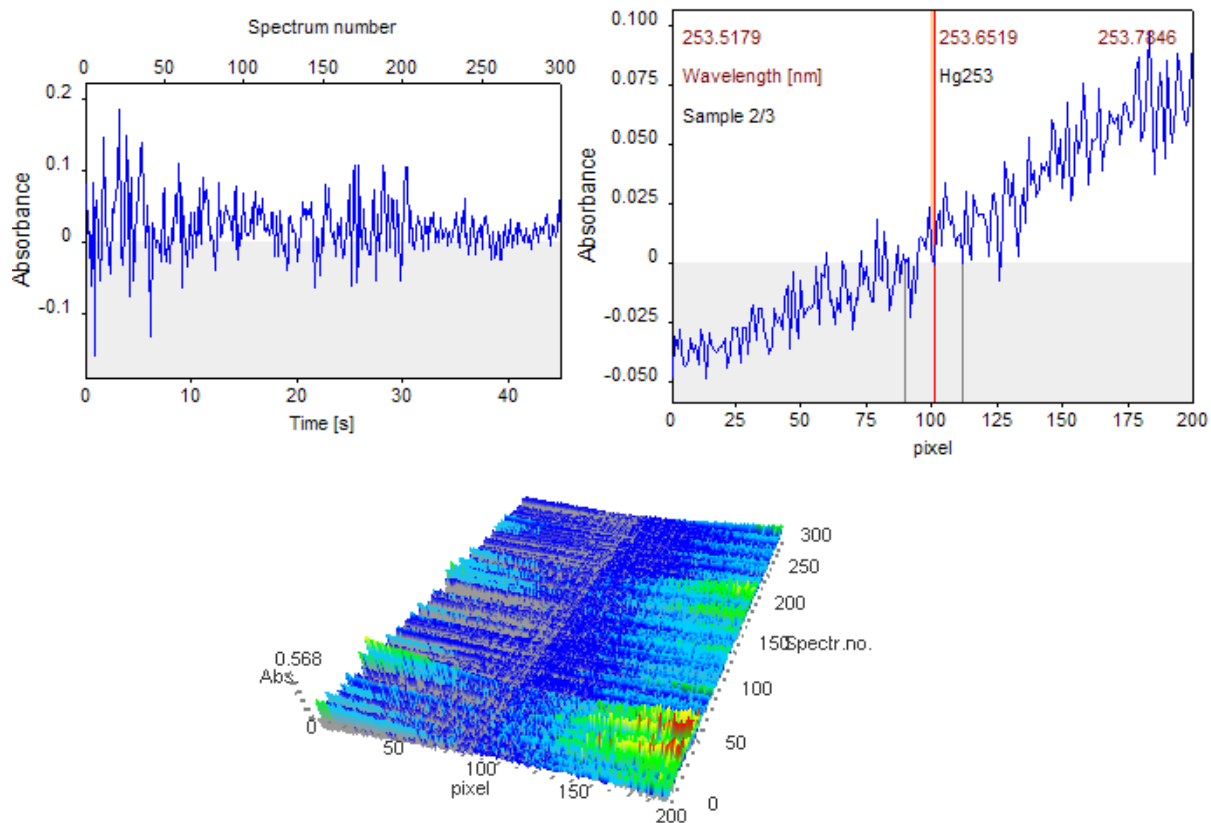


Figura 22 - Representação espectral do branco após a lavagem com metanol da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal

Como se pode verificar já não existe nenhuma interferência no branco na risca do mercúrio, contudo o ruído permanece o que foi atribuído ao metanol. Depois de mais algumas limpezas obtiveram-se os resultados registados na Figura 3.

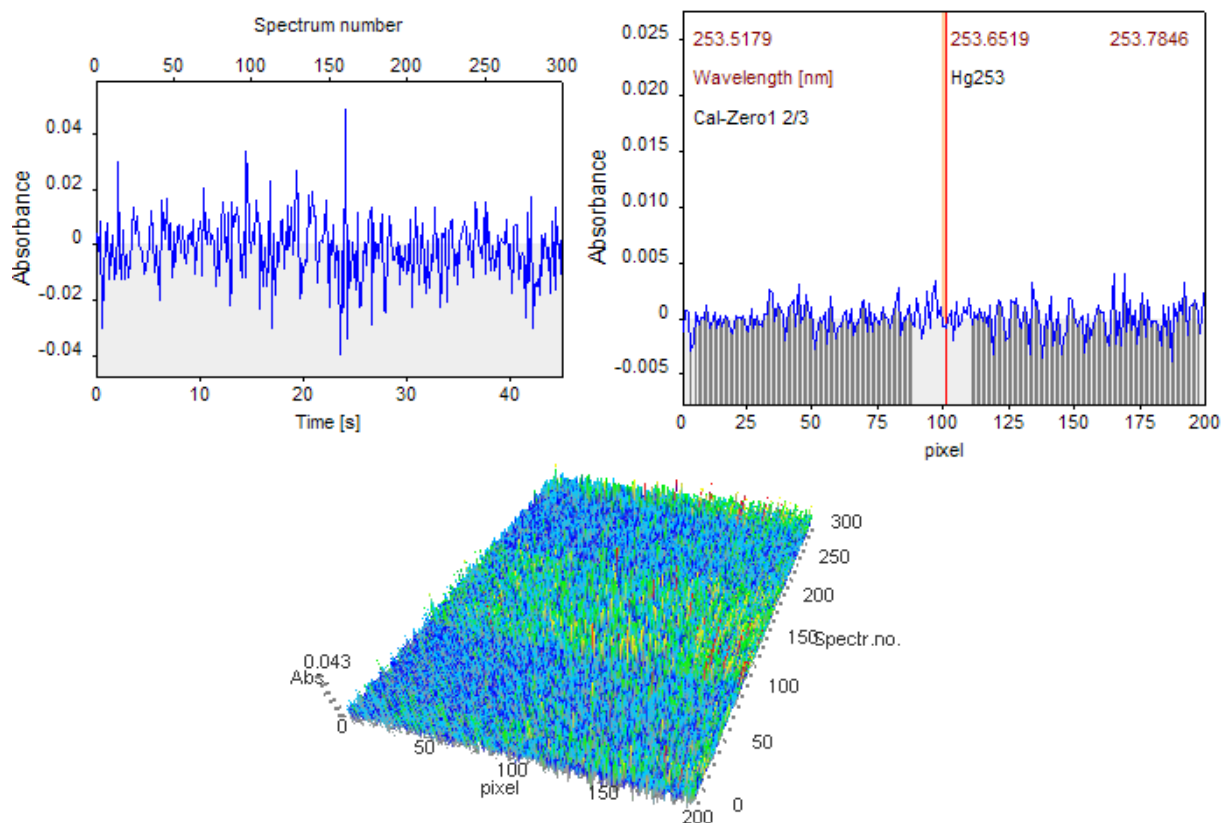


Figura 23 - Representação espectral do branco após algumas lavagens com ácido da linha de base, do sinal analítico do mercúrio e representação tridimensional do mesmo sinal

Terminadas as limpezas, procedeu-se à realização das curvas de calibração. Foi efectuada a optimização da curva de calibração, tendo em consideração a diluição (manual ou feita pelo autosampler), o tempo de reacção, a altura de célula que deve ser a que deixa passar o máximo de energia, ou seja, quando fica o máximo possível alinhada com o feixe de luz.

Fez-se variar o tempo de reacção de 10 s e 20 s e adoptou-se o de 20 s.

De seguida testaram-se as diluições feitas automaticamente no autosampler ou preparadas manualmente. Verificou-se que as diluições efectuadas automaticamente pelo autosampler, faziam com que as análises demorassem muito mais tempo e os valores das absorvâncias eram menos precisos. Passou a usar-se o autosampler como dispensador das amostras sendo os padrões previamente preparados.

Desta forma o espectro obtido apresenta picos mais definidos, tornando mais fácil a sua análise. A partir desse momento, passou a fazer-se a diluição manual e a utilizar-se o enriquecimento através de um colectador de ouro. Nestas condições os resultados eram precisos e por isso foram as condições operacionais adoptadas para análise das amostras.

5.2 Desenvolvimento do método analítico para doseamento do mercúrio

Durante este trabalho foram estudadas 3 gamas de concentração de soluções de mercúrio: de 1 µg/L- 10 µg/L, de 0,05 µg/L- 0,5 µg/L e de 0,1 µg/L-1 µg/L. Para cada intervalo foram traçadas várias curvas de calibração. Os resultados encontram-se registados na Tabela 18. Para cada um dos intervalos é indicado a média do declive da recta, o respectivo desvio padrão, a média da ordenada na origem da equação da recta de ajuste, o respectivo desvio padrão, o coeficiente de determinação (r^2), o limite de detecção (LOD) médio e o limite de quantificação (LOQ) médio.

Dos três intervalos de concentração estudados seleccionou-se a gama de trabalho de 0,1 µg/L-1 µg/L por ser o que apresentava valores mais baixos para LOD e LOQ considerando que se esperavam valores reduzidos de concentração de mercúrio nas amostras. A linearidade foi também um parâmetro considerado na selecção do intervalo de concentrações.

Tabela 18 – Resultados obtidos nas várias curvas de calibração

Intervalo de concentrações	n	Média do declive da recta	Desvio padrão do declive da recta	Média da ordenada na origem	Desvio padrão da ordenada na origem	r^2	LOD (µg/L) médio	LOQ (µg/L) médio
0,05 µg/L - 0,5 µg/L	4	0,3654	0,09	0,1718	0,07	0,8634-0,9722	0,0627	0,2190
0,1 µg/L - 1 µg/L	3	0,2608	0,05	0,0742	0,05	0,9404-0,9876	0,0595	0,2100
1 µg/L - 10 µg/L	3	0,695	0,02	0,0441	0,08	0,9937-0,9997	0,2056	0,7730

5.3 Aplicação do método analítico desenvolvido a amostras de águas engarrafadas e termais

Usando o intervalo de linearidade obtido para soluções padrão de mercúrio de 0,1 µg/L-1 µg/L procedeu-se à análise de todas as amostras.

A partir da recta de calibração determinaram-se as concentrações de mercúrio nas diferentes amostras, tendo efectuado três réplicas para cada amostra. Os resultados foram organizados e encontram-se registados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados das análises das amostras

Amostras	Absorvâncias	Concentrações de mercúrio
Luso	0,09078	< LOD
	0,08956	< LOD
	0,08049	< LOD
Penacova	0,08772	< LOD
	0,14133	< LOD
	0,09098	< LOD
Campilho	0,08646	< LOD
	0,108	< LOD
	0,10661	< LOD
Vimieiro	0,09773	< LOD
	0,10361	< LOD
	0,0612	< LOD
Monchique	0,09548	< LOD
	0,07383	< LOD
	0,06199	< LOD
Fastio	0,11061	< LOD
	0,07863	< LOD
	0,0579	< LOD
Castelo	0,08955	< LOD
	0,08722	< LOD
	0,06539	< LOD
Serra de Estrela	0,1007	< LOD
	0,06187	< LOD
	0,05919	< LOD
Vitalis	0,0712	< LOD
	0,11975	< LOD
	0,07042	< LOD
Pedras Salgadas	0,04685	< LOD
	0,08818	< LOD
	0,06291	< LOD
Frize	0,06787	< LOD
	0,06663	< LOD
	0,07656	< LOD

Amostras	Absorvâncias	Concentrações de mercúrio
Caldas de Chaves	0,09562	< LOD
	0,10994	< LOD
	0,04089	< LOD
Caldas Santas de Carvalhelhos	0,08679	< LOD
	0,07968	< LOD
	0,06822	< LOD
Caldas de Moledo	0,1059	< LOD
	0,14622	< LOD
	0,06324	< LOD
Termas do Carvalhal	0,10896	< LOD
	0,12754	< LOD
	0,11546	< LOD
Termas de S. Pedro do Sul	0,10602	< LOD
	0,12633	< LOD
	0,05625	< LOD
Caldas de Vizela	0,08495	< LOD
	0,08491	< LOD
	0,04567	< LOD
Caldas das Taipas	0,07659	< LOD
	0,07336	< LOD
	0,02873	< LOD
Caldas da Saúde	0,0818	< LOD
	0,07658	< LOD
	0,09969	< LOD

LEGENDA:

Amostras Águas Termais

- 1 - Caldas de Chaves
- 2 - Caldas Santas de Carvalhos
- 3 - Caldas de Moledo
- 4 - Termas do Carvalhal
- 5 - Termas da S. Pedro do SUI
- 6 - Caldas das Taipas
- 7 - Caldas de Vizela
- 8 - Caldas da Saúde

Amostras Águas Engarrafadas

- 9 - Fastio
- 10 - Campilho
- 11 - Pedras Salgadas
- 12 - Frize
- 13 - Luso
- 14 - Penacova
- 15 - Serra da Estrela
- 16 - Castelo
- 17 - Vimieiro
- 18 - Vitalis
- 19 - Monchique

Valores de Absorvância

- 0 - 0,03
- 0,031 - 0,06
- 0,061 - 0,09
- 0,091 - 0,12

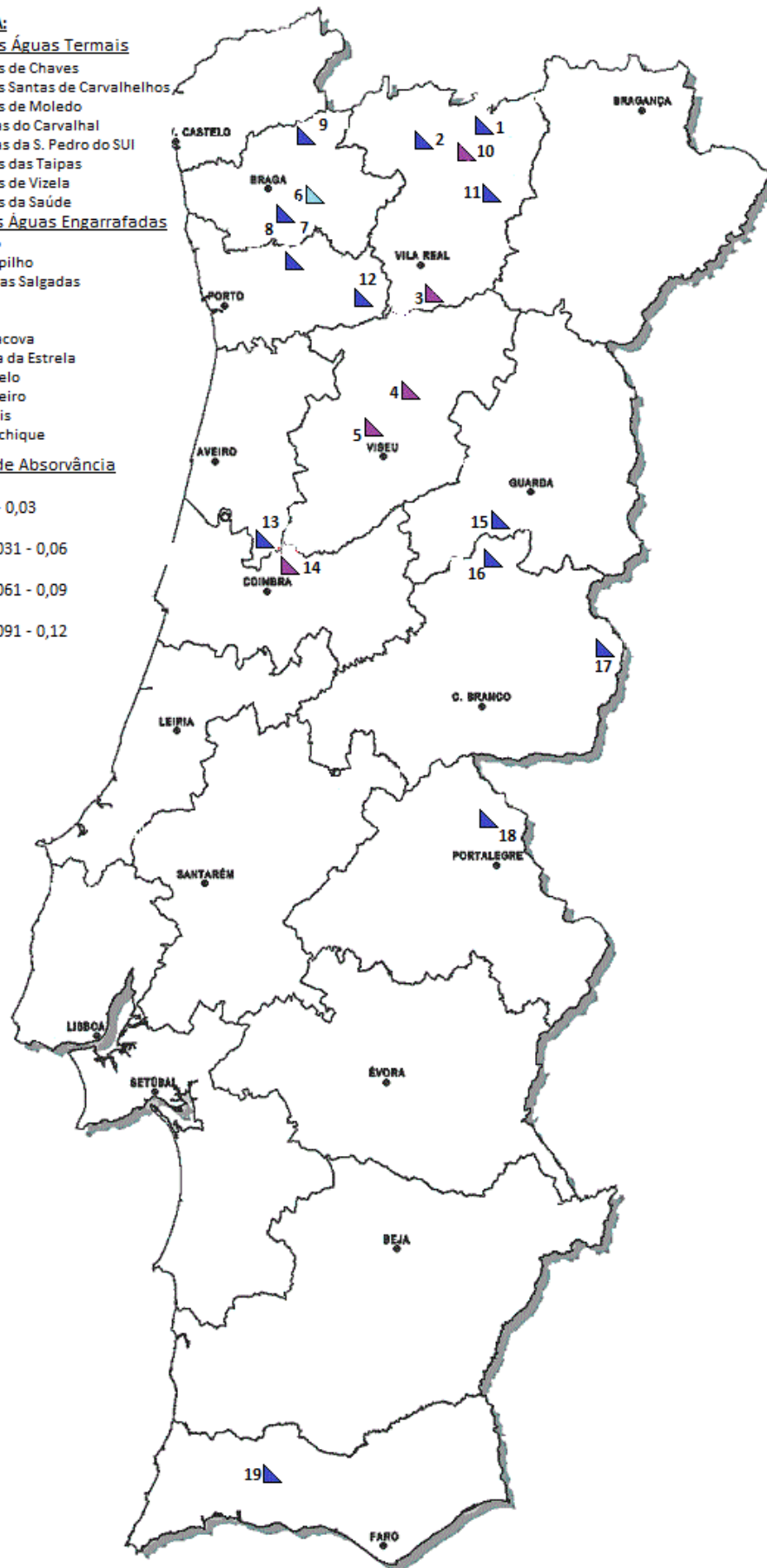


Figura 24 – Representação dos valores das absorvâncias em $\mu\text{g/L}$ das águas analisadas

Os limites de detecção da técnica utilizada foram 0,0595 µg/L e os de quantificação foram 0,2100 µg/L. Depois de analisadas as amostras verificou-se que os níveis de mercúrio encontrados nas águas eram inferiores ao limite de quantificação. Por apresentarem valores inferiores ao limite de quantificação, o mercúrio nas amostras não foi quantificado. Mesmo assim, pelas absorvâncias verifica-se que as águas das Caldas de Moledo, das termas do Carvalhal e das termas de S. Pedro do Sul, que se localizam a Sul da falha Penacova-Régua-Verin, apresentam maior sinal de mercúrio. Como o limite de quantificação é inferior ao limite máximo permitido por lei (0,001 mg/L), então pode dizer-se que todas as águas se encontram abaixo do limite máximo permitido.

6 Conclusões

No presente trabalho, foi desenvolvido um método simples para a determinação do teor de mercúrio em águas (minerais engarrafadas e termais), utilizando a espectrometria de absorção atómica com fonte contínua e de alta resolução acoplado à técnica de vapor frio.

O método desenvolvido permitiu obter uma regressão linear aceitável entre a absorvância e as concentrações das soluções de mercúrio para diferentes gamas de concentração com r^2 superior a 0,8634. O intervalo de trabalho seleccionado foi para concentrações compreendidas entre 0,1 µg/L e 1 µg/L. A partir das curvas de calibração calcularam-se o LOD e o LOQ, tendo-se obtido 0,0595 µg/L e 0,2100 µg/L, respectivamente.

O método foi aplicado na análise de onze amostras de águas minerais engarrafadas e oito amostras de águas termais.

Os resultados permitem concluir que não foi possível quantificar mercúrio nas águas, tanto nas minerais engarrafadas como nas termais, ou seja, em nenhuma das águas analisadas é excedido o valor máximo (0,001 mg/L) permitido pelo Decreto-lei nº 72/2004 de 25 de Março do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas e também o limite de quantificação da metodologia aplicada. Uma vez que os valores de mercúrio encontrados estão abaixo do limite de quantificação não é possível estabelecer uma relação geográfica com o quimismo do mercúrio nas águas. Pela mesma razão não se consegue estabelecer uma grande diferença entre os níveis de mercúrio nas águas engarrafadas e as águas termais da mesma área geográfica, embora se possa verificar que as águas termais mais a Sul da falha Penacova-Régua-Verin apresentam maior sinal de mercúrio.

Não tendo sido feito um estudo exaustivo em Portugal, seria interessante monitorizar o mercúrio em amostras de águas de outras zonas de forma a avaliar a influência de origem natural ou resultante de actividades humanas, como por exemplo a exploração de ouro. O emprego de mercúrio metálico nos processos de concentração e extracção de ouro em explorações ilegais acarreta a libertação para o ambiente de grandes quantidades do metal.

O método analítico desenvolvido apenas permite dosear mercúrio total, não sendo possível obter qualquer informação no que diz respeito à especiação do mercúrio. Sabendo que a toxicidade do mercúrio depende fortemente da forma como aparece na natureza, será interessante procurar desenvolver métodos que permitam distinguir as diferentes formas de mercúrio. À medida que cresce a população e a economia mundiais, sobretudo nos países desenvolvidos, a necessidade de metais aumenta, aumentando também a possibilidade de contaminação de águas, ar e solo.

Consequentemente, seria interessante estudar os sedimentos e avaliar a possibilidade de sedimentos se tornarem depósitos do metal.

Uma vez que estas questões têm sérias implicações na saúde humana e na qualidade ambiental, os estudos ambientais são de extrema importância.

7 Bibliografía

Publicações

Agocs MM, Etzel RA, Parrish RG, Paschal DC, Campagna PR, Cohen DS, Kilbourne EM e Hesse JL, 1990. *Mercury Exposure from Interior Latex Paint*. The New England Journal of Medicine, **323** (16), pp. 10967-1101.

Baêta A. P., 2004. *Mercúrio total e metilmercúrio em tecidos de diferentes espécies de peixes na Baía de Guanabara*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 128 pp. (Dissertação de mestrado).

Barata A. J. e Filipe M. J., 1999. *Roteiro das termas de Portugal*. Editora Caminho.

Barroso MF, Ramos S, Oliva-Teles MT, Delerue-Matos C, Sales MGF e Oliveira MBPP, 2009. *Survey of trace elements (Al, As, Cd, Cr, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Si) in retail samples of flavoured and bottled waters*. Food additives and contaminants Part B, **2** (2), 121-130.

Bommaraju T. V., Oros P. J. e Sokol E. A., 2007. Brine Electrolysis. *Electrochemistry Encyclopedia*. (<http://electrochem.cwru.edu/encycl/>).

Borges D. L. G., Curtius A. J., Welz B. e Heitmann U., 2005. *Fundamentos da Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua*. Revista Analytica, **18**, pp 58-67.

Campos RC e Grinberg P, 2000. *Acopolamento Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Absorção Atômica em Estudos de especiação: uma revisão*. Rio de Janeiro. Química Nova, **24** (2), pp 220-227.

Cano SE, 2001. *Toxicologia del Mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral e ambiental. Jornada Internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamérica*, Lima, Perú.

Carreira W e Bezerra IL, 2004. *Manuseio de mercúrio: implicações na saúde, segurança e na responsabilidade social dos laboratórios de metrologia*. Encontro para a Qualidade de Laboratório, São Paulo, Brasil.

CEFET-QUÍMICA (Centro Federal de Educação Tecnológica de Química de Nilópolis), 2008. *Análise Instrumental Cromatografia Líquida de Alta Resolução*. (<http://www.ifrj.edu.br/aluno/a/instrumental/CLAE.pdf>).

Chasin F A A e Matta A A, 2003. *Metais-Gerenciamento da toxicidade*. Editora Atheneu. São Paulo.

Cunha M.E.S., 2008. *Interação do mercúrio e Sistemas Biológicos*. Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, Universidade do Porto. 77 pp. (Dissertação de doutoramento).

Dias B.J.R. e Sousa A.J.R., 2008. *Algumas considerações acerca da historicidade, características, usos e aplicações do metal mercúrio*. (<http://www.webartigos.com/articles/10699/1/algumas-consideraes-acerca-da-historicidade-caractersticas-usos-e-aplicaes-do-metal-mercurio/pagina1.html>).

EPA, 1997. *Mercury to Study Report To Congress, Volume II: An inventory of Antropogenic Mercury Emissions in the United States*.

EPA, 1997. *Mercury Study Report to Congress, Volume III: Fate and Transport of Mercury in the Environment*.

EPA, 1997. *Mercury Study Report to Congress, Volume VI: An Ecological Assessment for Anthropogenic Mercury Emissions in the United States*.

EPA, 1997. *Mercury Study Report to Congress, Volume V: Health Effects of Mercury*.

Ganguli P.M., Mason R.P., Abu - Saba K.E., Anderson R.S. e Flegal A.R., 2000. *Mercury Speciation in drainage from the New Idria Mercury Mine, California*. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp 4773-4779.

Gutiérrez J. M., 2004. *Termas de Portugal*, Everest Editora.

Higuera P., Oyarzun R., Lillo J., Sánchez-Hernández J.C., Molina J.A., Esbrí J.M. e Lorenzo S., 2006. *The Almadén district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated site*. *Science of the Total Environment*, **356**, pp 112– 124.

IGM Instituto Geológico Mineiro, 1998. *Recursos Geotérmicos em Portugal Continental - baixa entalpia*. Lisboa.

Júnior A.C.C., 2007. *Determinação de platina proveniente de substâncias antineoplásicas em urina por GF AAS e HR-CS F AAS*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 111 pp. (Dissertação de mestrado).

Kauer F., Center Customer Support e Brasil Shimadzu, 2008. *AAS-Princípios e Instrumentação*. (http://www.shimadzu.com.br/analitica/noticias/seminarios/seminario_de_quimica-cc_e_ctgas/AAS-Fundamentos_e_Instrumentacao.pdf)

Krug F.J., Nóbrega J.A. e Oliveira P.V., 2004. *Espectroscopia de Absorção Atômica- Parte 1: Fundamentos e atomização com chama*. (<http://web.cena.usp.br/apostilas/krug/AAS%20geral%20parte%201%20revisada.pdf>).

Lavrado JPM F, 2003. *Distribuição e reactividade de mercúrio em sedimentos do estuário do tejo*. Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica. 171 pp. (Relatório de estágio).

Lima AP, Neto AOM e Nunes ACA, 2006. *Espectrometria de Absorção atômica*. Universidade Federal do Pará, centro de ciencias exatas e naturais, departamento de química. 9 pp.

Lourenço Carla, 2005. *Aproveitamento geotérmicos em Portugal Continental*. XV Encontro Nacional do Colégio de Engenharia Geológica e de Minas da Ordem dos Engenheiros. Ponta Delgada.

Lourenço Maria Carla, 1998. *Recursos Geotérmicos de baixa entalpia em Portugal Continental*. Instituto Geológico Mineiro.

Martínez X.G., 2004. *El mercurio como contaminante global, Desarrollo de metodologías para su determinación en suelos contaminados y estrategias para la reducción al medio ambiente*. Universitat Autònoma de Barcelona, Departamento de química, Unitat de Química Analítica. 246 pp. (Dissertação de Doutoramento).

Micaroni R.C.C.M., Bueno M.I.M.S. e Jardim W.F., 2000. *Compostos de mercúrio, revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte*. Química Nova, **23**, (4), pp 487-495 .

Ministry of the Environment, 2004. *Mercury Analysis Manual*, Japan. ([http://www.nimd.go.jp/kenkyu/docs/march_mercury_analysis_manual\(e\).pdf](http://www.nimd.go.jp/kenkyu/docs/march_mercury_analysis_manual(e).pdf)).

Nascimento E.S. e Chasin A.A.M., 2001. *Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos*. Salvador. Série de Caderno de Referência Ambiental **1**, 176 pp.

Nriagu J.O., 1979. *The Biogeochemistry of mercury in the environment*. Editora North-Holland Biomedical Press.

Pedroso M.P., 2005. *Determinação de mercúrio orgânico e inorgânico por CVG-GF AAS em tecido muscular de peixe após extração seletiva*. Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil. 104 pp. (Dissertação de Mestrado).

Pollution probe Bruce Lourie, 2003. *Mercury in the Environment: A Primer*. (<http://www.pollutionprobe.org/Reports/mercuryprimer.pdf>).

Ribeiro C.M.C.M., 2006. *Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): Contribuição para a reconstituição paleoambiental da região*. Universidade do Minho, Departamento de Ciências da Terra. 182 pp. (Dissertação de Mestrado).

Silva Carlos Alberto, 2006. *Especiação do Mercúrio na cadeia trófica pelágica de uma costa sujeita a ressurgência*. Universidade Federal Fluminense, Cabo Frio, Rio de Janeiro. 142 pp. (Dissertação de Doutorado).

Skoog DA, Holler F J e Nieman T A, 2002. *Princípios de Análise Instrumental*. Editora Bookman, São Paulo.

Stoichev T., Amouroux D., Martin-Doimeadios R.C.R., Monperrus M., Donard O.F.X. e Tsalev D.L., 2006. *Speciation Analysis of Mercury in Aquatic Environment*. Applied Spectroscopy Reviews, **41**, pp 591–619.

U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries, 2001.

Uría J.E. S. e Sanz-Medel A., 1998. *Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples*. Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Spain. Talanta, **47**, pp 509–524.

USGS, 1995. Mercury Contamination of Aquatic Ecosystems.

WHO World Health Organization: Environmental Health Criteria 1:Mercury, 1976.

Sites da Internet

www.handbookofmineralogy.org, 2009.

www.mindat.org, 2009.

www.webmineral.com, 2009.

<http://contraa.analytik-jena.com>, 2009.

<http://www.aguas.ics.ul.pt/>, 2009.

<http://www.termasdechaves.com/>, 2009.

http://maps.grida.no/go/graphic/mercury_pollution_transport_and_cycle, 2009.

<http://e-geo.ineti.pt/maps.aspx>

Legislação

Regulamento (CE) nº149/2008 - 29 de Janeiro de 2008.

Decisão do Conselho nº 2001/379/CE - 04/04/2001.

Directiva 2008/106/CE - 16/12/2008.

Decreto-Lei nº 52/99 - 20/02/1999.

Regulamento (CE) nº 629/2008 da Comissão Europeia - 02/07/2008.

8 Anexos

Comunicação poster a apresentada no III Fórum Ibérico de Águas engarrafadas e termalismo de 2 a 6 de Novembro nas Furnas, Ilha de S. Miguel, nos Açores.

Distribuição do Mercúrio nas Águas Hidrotermais do Norte de Portugal Distribución del Mercurio en las Aguas Hidrotermales del Norte de Portugal

Ferreira J.¹, Seguro I.², Teles T.O.², Matos C.M.² & Vega A.¹

¹ Instituto Superior de Engenharia do Porto, Rua António Bernardino de Almeida 431, 4200-072 Porto, Portugal

² Requite Instituto Sup. de Eng. do Porto, Rua António Bernardino de Almeida 431, 4200-072 Porto, Portugal

RESUMO

Para estudar a variação da concentração de mercúrio ao longo da falha Régua-Verin, foram recolhidas e analisadas diversas amostras de águas termais que emergiam ao longo da falha referida. Foi desenvolvido um método de quantificação de mercúrio por espectroscopia de absorção atómica com atomização de vapor frio, sendo o limite de detecção da técnica 0,068 µg/L. As amostras analisadas apresentaram valores de mercúrio abaixo do limite de detecção de técnica e por isso, não é possível extrapolar qualquer relação entre os níveis de mercúrio e as alterações do fundo geológico.

Palavras chave

Mercúrio, Águas termais, Falha Régua-Verin, Norte de Portugal

RESUMEN

Para estudiar la variación de la concentración de mercurio en la falla Régua-Verin, se recogieron y analizaron diversas muestras de aguas termales que emergen a lo largo de la referida falla. Se desarrolla un método de cuantificación de mercurio por espectroscopia de absorción atómica con atomización de vapor frío, siendo el límite de detección de esta técnica 0,068 µg/L. Las muestras analizadas mostraron valores de mercurio por debajo del límite de detección de la técnica y por eso, no es posible extrapolar cualquier relación entre los niveles de mercurio y las alteraciones del fondo geológico.

Palabras Clave

Mercurio, Aguas termales, Falla Régua-Verin, Norte de Portugal

1. INTRODUÇÃO

Portugal é um dos países Europeus mais ricos em estâncias termais, podendo mesmo considerar-se o país Europeu com maior número de fontes termais, em relação ao seu território e onde se encontram, toda uma variedade de águas, desde as radioactivas (Portugal possui as águas mais radioactivas da Europa), às titânicas (termas dos Açores), passando pelas águas fluoretadas, sulfídricas, sódicas, cálcicas, sulfúreas, sulfatadas, cloretadas e bicarbonatadas (Barata, et al., 1999).

Desde há muitos séculos que as águas termais, termominerais ou medicinais são conhecidas e utilizadas, tanto para fins hidroterápicos como para aproveitamento das suas propriedades curativas (Barata, et al., 1999). Na Península ibérica as nascentes termais localizam-se principalmente na zona norte e centro do maciço hespérico, estando a sua distribuição intimamente relacionada com grandes acidentes tectónicos ao longo dos quais se alinham importantes emergências, apresentado como manifestação mais expressiva a falha de Penacova-Régua-Verin, enquanto as nascentes localizadas em orlas Meso-Cenozóicas Ocidental e Meridional estão estreitamente relacionadas com falhas activas ou diapiros salinos, verificando-se, na maioria dos casos, a concorrência de ambos (Lourenço, 2005).

Não muito longe da falha de Penacova-Régua-Verin, em Almadén (Espanha), existe uma mina que pode ser considerada como a maior anomalia geoquímica de mercúrio na terra. Este distrito, inclui uma série de depósitos minerais de mercúrio. As minas principais foram activadas

na época Romana funcionando até à actualidade quase sem interrupções (Higueras, et al., 2005). Com esta proximidade é importante pesquisar mercúrio nas águas termais ao longo da falha Penacova-Régua-Verin e avaliar a existência de uma relação entre os níveis de mercúrio e as mudanças geológicas.

Na zona norte da falha de Penacova-Régua-Verin situam-se as Caldas de Chaves com fundo geológico caracterizado por rochas magmáticas ácidas intrusivas (granitóides). À medida que nos vamos dirigindo para sul da falha vamos encontrando variações no fundo geológico. No Peso da Régua encontramos rochas metamórficas (xistos) e em Castro Daire e S. Pedro do Sul voltamos a encontrar rochas magmáticas granitóides mas com afloramentos xistosos.

Foram analisadas amostras de águas termais que pertencem à mesma fractura: as das Caldas de Chaves, Caldas Santas de Carvalhelhos, Caldas do Moledo, Termas do Carvalhal e Termas de S. Pedro do Sul. Também foram analisadas as águas que afloram nas Caldas de Vizela, das Taipas e da Saúde em que a sua origem geológica é distinta e encontram-se na província hidromineral que se localiza na bacia hidrográfica do Rio Ave. O fundo geológico destas emergências é caracterizado no geral por rochas magmáticas granitóides, havendo ocorrência também de aluviões sedimentares.

A legislação estabelece os limites de concentração para os constituintes das águas minerais e de nascente através do Decreto-lei nº 72/2004 de 25 de Março do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas. No anexo I estão fixados os limites máximos dos constituintes, naturalmente presentes nas águas minerais, que se forem ultrapassados podem constituir um risco para a saúde pública. No caso do mercúrio esse limite é de 0,001 mg/L.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Um novo conceito foi desenvolvido para a espectrometria de absorção atómica, HR-CS AAS (High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectroscopy) o ContrAA 700 da Analytik Jena. Este equipamento utiliza uma fonte de radiação contínua, uma lâmpada de arco curto de xénon de alta intensidade, um monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator) e um transdutor constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) (Welz B., 1999).

Em todo o trabalho foi usada água de qualidade ultra-pura ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) obtida num sistema de purificação da Millipore, o Simplicity 185 Milli-Q. As análises foram realizadas no Espectrofotómetro de Absorção Atómica ContrAA 700 da Analytik Jena, equipado com um amostrador automático AS 52S e um gerador de hidretos HS 60 A, também da Analytik Jena.

Os reagentes utilizados foram as soluções concentradas de HCl 30% e de ácido nítrico 65% (qualidade suprapure) da marca Merck, o $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 98% da marca Sigma-Aldrich e solução padrão de mercúrio 1000 mg/L da Panreac (qualidade para espectroscopia de absorção atómica).

Para o traçado da curva de calibração foram usadas seis soluções padrão de mercúrio de concentrações compreendidas entre 0,1 $\mu\text{g/L}$ a 1 $\mu\text{g/L}$, obtidas por diluição conveniente da solução 1000 mg/L e acidificadas. Para a reacção de redução do mercúrio foram utilizadas duas soluções: uma de cloreto de estanho 0,15% preparada em HCl 1:1, e uma solução ácida constituída por HNO_3 0,1% (v/v) e HCl 2% (v/v) (Barroso, 2009). Todas as soluções foram preparadas diariamente.

As amostras de águas termais foram colhidas entre a semana 36 e 37 de 2009 em oito diferentes termas localizadas entre Chaves e S. Pedro do Sul. No local da colheita foi registada a temperatura da amostra e feita a acidificação com HNO_3 concentrado (1 mL/L). Para a análise de mercúrio adicionou-se HCL às soluções de modo a ficarem com 2% em HCl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de água foram colhidas nas diferentes termas de acordo com a Tabela 1, tendo-se registado a temperatura no momento da colheita.

Tabela 1. Condições de colheita de amostras das águas termais para análise.

Termas	Dia	Hora (h)	Temperatura (°C)	Recipiente
Caldas de Chaves	03-09-2009	17:30	63	Amostrador
Caldas Santas de Carvalhelhos	03-09-2009	16:30	18	Copo
Caldas do Moledo	03-09-2009	12:30	40	Copo
Termas do Carvalhal	03-09-2009	11:15	30	Amostrador
Termas de S. Pedro do Sul	03-09-2009	10:20	60	Copo
Caldas de Vizela	07-09-2009	12:10	38	Copo
Caldas das Taipas	07-09-2009	12:40	30	Amostrador
Caldas da Saúde	07-09-2009	14:45	32	Copo

Durante este trabalho foram estudadas 3 gamas de concentração de soluções de mercúrio: de 1 µg/L- 10 µg/L, de 0,05 µg/L- 0,5 µg/L e de 0,1 µg/L-1 µg/L. Para cada intervalo foi traçado várias curvas de calibração. Os resultados encontram-se registados na Tabela . Para cada um dos intervalos é indicado a média do declive da recta, o respectivo desvio padrão, a média da ordenada na origem da equação da recta de ajuste, o respectivo desvio padrão, o coeficiente de determinação (r^2), o limite de detecção (LOD) médio e o limite de quantificação (LOQ) médio.

Dos três intervalos de concentração estudados seleccionou-se a gama de trabalho de 0,1 µg/L-1 µg/L por ser o que apresentava valores mais baixos para LOD (0,0681 µg/L) e LOQ (0,2430 µg/L) considerando que se esperavam valores reduzidos de concentração de mercúrio nas amostras. A linearidade foi também um parâmetro considerado na selecção do intervalo de concentrações.

Tabela 2. Resultados obtidos nas várias curvas de calibração.

Intervalo de concentrações	n	Média do declive da recta	Desvio padrão do declive da recta	Média da ordenada na origem	Desvio padrão da ordenada na origem	r^2	LOD médio	LOQ médio
1 µg/L - 10 µg/L	3	0,695	0,0254	0,0441	0,0833	0,9937-0,9997	0,2056	0,7730
0,05 µg/L - 0,5 µg/L	5	0,3654	0,0911	0,1718	0,0716	0,8634-0,9722	0,0849	0,3422
0,1 µg/L - 1 µg/L	6	0,2608	0,0571	0,0742	0,0543	0,9404-0,9876	0,0681	0,2430

A partir das rectas de calibração traçadas no intervalo 0,1µg/L-1µg/L, determinaram-se as concentrações de mercúrio nas diferentes amostras, tendo efectuado três réplicas para cada amostra. Os resultados encontram-se registados na Tabela .

Tabela 3. Resultados das análises das amostras.

Amostras	Absorvâncias	Concentrações de mercúrio
Caldas de Chaves	0,09562	ND
	0,10994	ND
	0,04089	ND
Caldas Santas de Carvalhelhos	0,08679	ND
	0,07968	ND
	0,06822	ND
Caldas de Moledo	0,1059	ND
	0,14622	ND
	0,06324	ND
Termas do Carvalhal	0,10896	ND
	0,12754	ND
	0,11546	ND
Termas de S. Pedro do Sul	0,10602	ND
	0,12633	ND
	0,05625	ND
Caldas de Vizela	0,08495	ND
	0,08491	ND
	0,04567	ND
Caldas das Taipas	0,07659	ND
	0,07336	ND
	0,02873	ND
Caldas da Saúde	0,0818	ND
	0,07658	ND
	0,09969	ND

ND = inferior ao limite de detecção do método

Os níveis de mercúrio encontrados nas águas eram inferiores ao limite de detecção. Como o limite de detecção é inferior ao limite máximo permitido por lei (0,001 mg/L), então pode dizer-se que todas as águas se encontram abaixo do limite máximo permitido.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvido um método simples para a determinação do teor de mercúrio em águas termais utilizando a espectrometria de absorção atómica de fonte contínua de alta resolução acoplado à técnica de vapor frio.

O método desenvolvido permitiu obter uma boa regressão linear entre a absorvância e as concentrações das soluções de mercúrio para diferentes gamas de concentração com r^2 superior a 0,8634. O intervalo de trabalho seleccionado foi o correspondente a concentrações compreendidas entre 0,1 µg/L e 1 µg/L. A partir das curvas de calibração calcularam-se o LOD e o LOQ, tendo-se obtido 0,0681 µg/L e 0,2430 µg/L, respectivamente.

O método foi aplicado na análise de oito amostras de águas termais.

Os resultados permitem concluir que não foi possível quantificar mercúrio nas águas, termais, ou seja, nenhuma das águas excede o valor máximo (0,001 mg/L) permitido pelo Decreto-lei nº

72/2004 de 25 de Março do Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas e também do limite de quantificação da metodologia aplicada.

REFERÊNCIAS

- Barata A.J. & M.J. Filipe, 1999. Roteiro das Termas de Portugal. Caminho Editora, 1999.
- Barroso F., 2009. Food additives and contaminants (em impressão).
- Higueras P., R. Oyarzun; Lillo J.; J.C. Sanchez-Hernandez, 2005. The Almadén district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites.
- Lourenço Carla Aproveitamento geotérmicos em Portugal Continental [Artigo]. - Ponta Delgada : [s.n.], 2005.
- Welz B., H. Becker-Ross, S. Florek & U. Heitmann, 1999. High-Resolution Continuum Source AAS, Wiley-vch.