

Regina Clélia da Costa Mesquita Micaroni, Maria Izabel Maretti Silveira Bueno e Wilson de Figueiredo Jardim
Departamento de Química Analítica- Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 31/3/99; aceito em 11/2/00

MERCURY COMPOUNDS. REVIEW ON DETERMINATION, TREATMENT AND DISPOSAL METHODS. This review article on mercury compounds deals with the differences on toxicity of different forms of this metal, the Brazilian regulation for its disposal and the usual methods of determination. Besides that, the text gives special emphasis on the methods used for the treatment and disposal of residues containing mercury, as well as the new developments being made in this area.

Keywords: mercury compounds; treatment; disposal.

INTRODUÇÃO

O mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos. O mais comum é o enxofre, com quem forma o minério cinabre (HgS), composto de cor vermelha ou preta, cujas maiores reservas encontram-se na Espanha (Almaden) e na Itália^{1,2}. Nas minas de Almaden, registros mostram que o início de exploração de mercúrio deu-se há pelo menos dois mil anos atrás, enquanto que na China, o uso de cinabre como pigmento em tinta vermelha aponta para o início da aplicação de mercúrio há três mil anos³. O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinabre seguido de condensação. Outras fontes naturais de mercúrio são: erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio, as quais são responsáveis por emissões de mercúrio da ordem de 2700-6000 toneladas/ano^{4,5}. No entanto, as estimativas destas emissões variam nas diferentes fontes da literatura consultadas.

O aporte antrópico ocorre através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros^{1,2,4}. A Tabela 1 mostra algumas formas químicas do mercúrio e suas aplicações.

A emissão de mercúrio das atividades industriais é estimada

em 2000 a 3000 toneladas/ano pela Organização Mundial de Saúde^{7,8}. Estimativas recentes indicam que das 200.000 toneladas de mercúrio emitidas para a atmosfera desde 1890, por volta de 95% permanecem no solo terrestre, 3% nas águas oceânicas superficiais e 2% na atmosfera^{1,9}.

A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento¹. A conversão entre estas diferentes formas é a base do complexo padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais e de seu enriquecimento biológico¹⁰. Sejam quais forem os processos que regulam estes ciclos, o mercúrio que aporta nos diferentes compartimentos ambientais pode apresentar-se como inorgânico e/ou orgânico. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar (Hg⁰), o qual se encontra principalmente na forma de gás, o íon mercurioso (Hg₂²⁺), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico (Hg²⁺). Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio (CH₃Hg⁺) e o dimetilmercúrio ((CH₃)₂Hg) os mais comuns, ou ainda com ligantes orgânicos naturais^{1,10,11}.

Existe um ciclo biogeoquímico genérico no qual o metilmercúrio e os compostos de Hg²⁺, dimetilmercúrio e Hg⁰ são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e

Tabela 1. Relação entre a forma química, propriedades características e aplicações do mercúrio^{5,6}.

Forma Química	Propriedades Características	Aplicações
metal	- líquido à temperatura ambiente, expansão volumétrica uniforme em ampla faixa de temperatura, alta tensão superficial, não aderência a superfícies vítreas	- aparelhos de medição de pressão e temperatura: termômetros, barômetros e manômetros
	- baixa resistência elétrica e alta condutividade térmica	- materiais elétricos e eletrônicos, agente resfriante
	- alto potencial de oxidação em relação ao hidrogênio	- operações eletroquímicas: indústrias de cloro e soda
	- facilidade de formação de amálgamas com outros metais	- metalurgia, odontologia, processos extrativos (garimpo)
compostos orgânicos	poder de assepsia por oxidação de matéria orgânica	inseticidas, bactericidas, fungicidas
compostos inorgânicos	alta estereoespecificidade	catálise na indústria de polímeros sintéticos

terrestres. Uma pequena porção do Hg^0 que atinge a atmosfera é convertida em espécies solúveis em água (provavelmente Hg^{2+}), as quais podem ser reemitidas para a atmosfera como Hg^0 , através da deposição em solo ou troca na interface ar/água. O ciclo atmosférico envolve uma retenção do Hg^0 na atmosfera por períodos longos; conseqüentemente, este composto pode ser transportado através de grandes distâncias. O sedimento do fundo dos oceanos é tido como o túmulo onde o mercúrio é depositado na forma insolúvel (HgS). No entanto, após a sua deposição como HgS , há um equilíbrio dinâmico entre as espécies contendo Hg e, mesmo tendo um baixo produto de solubilidade (HgS (preto) = $2 \cdot 10^{-53}$, HgS (vermelho) = $5 \cdot 10^{-54}$), a pequena porção de íons mercúrio proveniente do HgS que sofre redissolução pode sofrer complexação de maneira a ter-se uma concentração de mercúrio total no corpo de água superior ao valor basal antes da contaminação.

As trocas de espécies inorgânicas para as formas metiladas são o primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação. Considera-se que estes processos ocorram tanto na coluna de água quanto no sedimento. O mecanismo de síntese do metilmercúrio ainda não foi completamente elucidado e, apesar deste composto ser a forma predominante do mercúrio em organismos superiores, este representa apenas uma pequena fração do mercúrio total em ecossistemas aquáticos e atmosféricos. Assume-se que as reações de metilação e desmetilação ocorram em todos os compartimentos ambientais, sendo que cada ecossistema atinge seu próprio estado de equilíbrio com respeito às espécies individuais de mercúrio. No entanto, devido à bioacumulação de metilmercúrio, a metilação prevalece sobre a desmetilação em ambientes aquáticos¹⁰.

Uma vez formado, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar através da rápida difusão e forte ligação com as proteínas da biota aquática, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática devido à biomagnificação. Os principais fatores que afetam os níveis de metilmercúrio em peixes são: dieta / nível trófico da espécie, idade do peixe, atividade microbiana, concentração de mercúrio na camada superior do sedimento local, conteúdo de carbono orgânico dissolvido, salinidade, pH e potencial redox¹⁰.

Durante os últimos dez anos, estudos feitos na Escandinávia e nos Estados Unidos^{12,13} mostraram que o transporte de Hg^0 a longas distâncias e o potencial de acidificação através da chuva ácida tornaram-se os principais fatores que regulam a exposição futura de seres humanos ao metilmercúrio. Como consequência deste transporte, o metilmercúrio excede os limites legais de segurança em peixes em muitos lagos distantes dos seus pontos de introdução¹⁰.

Além disto, estudos recentes⁸ sobre a velocidade de oxidação de Hg^0 pelo oxigênio atmosférico mostraram que esta é bem mais rápida do que se acreditava, quando estão presentes algumas espécies químicas com as quais o primeiro forma complexos estáveis, tal como o íon cloreto. Para ter-se uma idéia da velocidade do processo, basta lembrar que, em soluções diluídas (9 g/L) de cloreto de sódio, dissolvem-se 0,0003 g/L de mercúrio em cerca de 2 horas. Isto equivale a $0,3 \text{ mgL}^{-1}$, uma concentração 300 vezes maior que o máximo ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) permitido em água potável no Brasil^{8,14}.

TOXICIDADE DO MERCÚRIO

A agressão antrópica ao ambiente tem sido considerada sob diversas formas, sendo o uso indiscriminado do mercúrio normalmente mostrado como um dos exemplos mais representativos do que o homem pode causar aos ciclos naturais⁵.

O primeiro desastre ambiental de repercussão mundial que expôs o risco eminente do mercúrio ocorreu por volta de 1953 na Baía de Minamata, sudoeste do Japão. Uma planta 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 vinila, sendo que o metilmercúrio era um subproduto na síntese do acetaldeído¹⁵. O metilmercúrio que era despejado no efluente contaminou a biota marinha e águas de sua vizinhança, chegando até a 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 então vários casos similares encontrados, atingindo níveis epidêmicos. Desde 1953 fatos até então inexplicáveis estavam sendo observados próximo à baía de Minamata: um número de pessoas passou a sofrer entorpecimento de seus dedos, lábios e língua; mortes de peixes e mariscos foram observadas, enquanto pássaros e gatos morriam violentamente com desordens nervosas. Por volta de 1960, no mínimo 111 pacientes já haviam sido identificados com esta doença. A mortalidade foi de cerca de 20% e os sobreviventes ficaram permanentemente incapacitados. A proporção exata deste acidente é incerta, uma vez que os números variam nas diversas fontes da literatura consultadas. No entanto, as estimativas mais pessimistas apontam que a Chisso descartou na baía algo em torno de 200 a 600 toneladas de metilmercúrio em seu efluente, até a interrupção do uso deste processo de produção de acetaldeído em 1968^{11,16}. Até 1997, o número de vítimas fatais já havia chegado a 887, sendo que mais 2209 casos da chamada "Doença de Minamata" haviam sido registrados. Somente em setembro de 1997, mais de 40 anos após a descoberta oficial do problema, foram retiradas as redes que dividiam a baía em uma área de peixes contaminados (concentração de mercúrio maior que $0,04 \text{ mg.kg}^{-1}$) e uma outra livre do metal¹⁵.

Outros acidentes no Irã, Paquistão e Guatemala, causados pelo uso de metilmercúrio como fungicida para tratamento de sementes de grãos, permitem confirmar o problema do uso intensivo do mercúrio, principalmente na forma de compostos organomercuriais^{1,16}. No Brasil, Branches e colaboradores¹⁷, em seus estudos com pacientes expostos ao mercúrio na região Norte, observaram vários sintomas como: vertigens, dores de cabeça, palpitações e tremores.

Um outro acidente com bastante repercussão nos meios científicos ocorreu com Karen E. Wetterhahn, uma renomada pesquisadora do Dartmouth College que trabalhava com o impacto de metais tóxicos em organismos vivos e morreu em junho de 1997 vítima de intoxicação com dimetilmercúrio. A pesquisadora estava utilizando este composto para estabelecer um padrão para toxicidade dos demais compostos de mercúrio envolvidos em sua pesquisa. O exato modo pelo qual a contaminação ocorreu não é conhecido, mas acredita-se que algumas gotas de dimetilmercúrio tenham caído sobre a luva de látex, permeado através dela e atingindo a pele da pesquisadora onde ocorreu a absorção. Luvas de látex foram testadas para a permeação deste composto e observou-se que o processo de permeação leva no máximo 15 segundos. Os sintomas iniciais de contaminação foram dificuldades de equilíbrio, fala, visão e audição, os quais progrediram rapidamente ao coma que a levou à morte. Apesar de terem sido administrados tratamentos visando à eliminação de mercúrio de seu organismo, estes não foram realizados a tempo de evitar danos irreparáveis ao seu sistema nervoso. Através de pesquisa na literatura médica, o Dartmouth College levantou que este mesmo composto foi responsável pela morte de dois assistentes de laboratório em 1865, logo após ter sido sintetizado pela primeira vez, e de um químico de 28 anos em 1971¹⁸.

Todavia, a toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda a biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central. Em acidentes por intoxicação, constatou-se que a vida intrauterina é mais suscetível aos danos cerebrais causados pelo

metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos processos de divisão celular. Em casos de exposição severa do feto, houve relatos de problemas neurológicos graves e inclusive má formação cefálica¹.

O metilmercúrio, por exemplo, pode ligar-se aos grupos sulfidrilas existentes nas proteínas dos seres humanos. Uma vez no organismo, ele rapidamente se converte em um complexo protêico, mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais. A lipossolubilidade dos compostos organomercuriais também facilita a sua passagem através dos tecidos. Estes compostos também podem ser absorvidos pela pele, e aproximadamente 100% (comparado com menos de 10% para compostos inorgânicos) pelo trato gastrointestinal. Fazendo-se uma comparação do valor de LD₅₀ (concentração que provoca a morte de 50% dos organismos expostos durante um tempo específico) para trutas, observa-se que para mercúrio orgânico e inorgânico os valores são 84 e 903 µg.L⁻¹, respectivamente^{7,19}. No Brasil, estudos sobre a contaminação de mercúrio em peixes da Amazônia mostram que o metilmercúrio corresponde a 90% da concentração total de Hg analisado e a dieta da maioria da população indígena e ribeirinha é constituída de peixe, aumentando assim a exposição destas populações às fontes de contaminação de mercúrio¹. No entanto, o consumo de peixe por esta população é dez vezes menor que em Minamata, onde a concentração de mercúrio em peixes era de 2 a 10 vezes maior que as encontradas atualmente nos peixes mais contaminados da Amazônia. Todavia, estes últimos apresentam concentrações até 5 vezes as máximas permitidas em peixes para consumo humano (0,04mg kg⁻¹)¹⁵.

Já o mercúrio metálico, por exemplo, é empregado na fabricação de amálgamas para o uso odontológico. Em um estudo sobre a diferença de toxicidade das espécies Hg⁰ e Hg²⁺ em meio de cultura contendo *Escherichia coli*, observou-se uma inibição na respiração das bactérias em função do tempo, usando 10 µg L⁻¹ de íons Hg²⁺, similar àquela causada por 5000 mg L⁻¹ de Hg⁰, evidenciando a baixa toxicidade da espécie elementar^{1, 20}.

No entanto, o mercúrio na forma de vapor, como é liberado na maior parte em garimpos de ouro, é absorvido pelo organismo humano através do pulmão pelas membranas aveolares a uma proporção de 75 a 80%, quando inalado. No sangue, o mercúrio é oxidado pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue) e, uma vez oxidado, o íon Hg²⁺ é rapidamente distribuído pelo corpo através do sangue, podendo se ligar também à albumina e à hemoglobina¹.

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, câibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos^{1,17}.

LEGISLAÇÃO

Neste trabalho, a abordagem da legislação pertinente às emissões de mercúrio será restrita aos sistemas aquosos, uma vez que a grande maioria dos casos de contaminação por este metal está relacionada à ingestão de peixes e frutos do mar. Além disso, este é o sistema onde o tratamento de resíduos tóxicos é mais frequentemente aplicado. No entanto, a legislação mundial já é muito mais abrangente, envolvendo as emissões para a atmosfera provenientes de incineradores e termoeletricas, assim como, a utilização de lodo ativado na agricultura.

No Brasil, as normas e padrões de potabilidade de água destinadas ao consumo humano aplicam-se para todo o território nacional e estão contempladas na Portaria N^o 36, do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990. Esta portaria permite um valor máximo de 1µg.L⁻¹ para mercúrio em águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável)¹⁴. Este é um valor bastante permissivo, uma vez que o valor basal para a concentração de mercúrio é da ordem de 0,1 a 3 ng L⁻¹ em

águas doces, conforme relatado por Horvat¹⁰, ou seja cerca de 10.000 vezes menor. A título de exemplo, em uma análise de mercúrio total por espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio da água da torneira do laboratório de Química Ambiental da UNICAMP realizada em maio de 1998, encontramos o valor de 1,1 ng L⁻¹ de mercúrio total.

Uma outra incongruência na legislação nacional é que, enquanto o Ministério da Saúde rege sobre a potabilidade da água, os sistemas aquáticos ambientais são legislados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Desta forma, a classificação de águas é feita em todo território nacional de acordo com a Resolução CONAMA N^o 20, de 18 de Julho de 1986. A classificação é feita num total de 9 classes, sendo que a Resolução separa águas doces (salinidade < 0,05%) em 5 tipos: Classe Especial, Classe 1 até 4, nas quais as restrições às impurezas diminuem conforme o número da classe aumenta. As águas salinas (salinidade igual ou superior a 3 %) são classificadas como Classe 5 e 6, e finalmente as águas salobras (salinidade entre 0,05 e 3 %) são Classe 7 e 8. A resolução também determina os níveis máximos permitidos para o lançamento de efluentes nestes corpos d'água. Há exceção para a Classe Especial de águas que não pode receber lançamentos de águas residuárias, sendo destinada ao abastecimento doméstico sem tratamento prévio ou com simples desinfecção. O único requerimento para a água de Classe Especial nesta resolução é a ausência de coliformes em qualquer amostra. Para a Classe 1, o teor máximo de mercúrio permitido é de 0,2 µg L⁻¹, para a Classe 2 é de 2 µg L⁻¹, para as Classes 5 e 7 é de 0,1 µg L⁻¹, enquanto para as demais classes, não são especificados teores máximos para o mercúrio²¹.

Com relação aos efluentes, a resolução estipula que estes não podem ser lançados em águas sub-superficiais ou de Classe Especial. Nos demais corpos d'água (Classes 1 a 8) são tolerados lançamentos de despejos que, além de atenderem às especificações de limites máximos para as diferentes fontes poluentes (para o Hg o limite máximo é de 0,01 mg.L⁻¹) e a vazão máxima de 1,5 vezes a média do período de atividade diária do agente lançador, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados²¹.

Desta forma, a legislação permite uma concentração muito mais elevada no efluente que no corpo receptor, acreditando no efeito de diluição. No entanto, quando várias fontes poluentes contendo uma mesma substância potencialmente prejudicial despejam seus efluentes no mesmo corpo aquático, pode haver um efeito de concentração da mesma, que pode chegar a ultrapassar os limites estabelecidos pela resolução. Resumindo, a legislação brasileira é extremamente remediativa quando se trata do descarte de efluentes, pois atua muito mais efetivamente no controle dos efluentes do que na manutenção da qualidade ambiental do corpo receptor.

Além disso, a resolução CONAMA N^o 20 refere-se à concentração e não à carga da substância potencialmente prejudicial, o que mais uma vez pode levar a distorções, uma vez que uma fonte poluente pode descartar seu efluente dentro dos parâmetros da resolução numa vazão muito maior que uma outra fonte que despeja seu efluente ligeiramente acima dos padrões máximos estabelecidos, de tal forma que a contribuição da fonte com maior vazão para a degradação da qualidade final do sistema aquático receptor será muito maior, mas esta não será penalizada, enquanto que a outra que ejeta uma carga menor o será.

Com relação à metodologia analítica, a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica do Vapor Frio (CVAAS) é o método preferencial para todos os tipos de amostras de águas e efluentes, mas a técnica de espectrofotométrica utilizando ditizona também pode ser utilizada para a determinação de alto teor de mercúrio (> 2 µg L⁻¹) em água potável²². Com relação à metodologia, a legislação é novamente bastante permissiva, pois admite que quando o órgão fiscalizador não dispuser de meios suficientes para quantificar as concentrações das substâncias nas

Tabela 2. Métodos mais frequentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção¹⁰.

Método	Limite de Detecção Relatado
Método Colorimétrico	0,01-0,1 µg/g
Espectrometria de Absorção Atômica - Forno de grafite (GF AAS)	1 ng/g
- Vapor frio (CVAAS)	0,01-1 ng/g
Espectrometria de Fluorescência Atômica - Vapor frio (CVAFS)	0,001-0,01 ng/g
Análise por Ativação com Nêutrons - Instrumental (INAA)	1-10 ng/g
- Radioquímica (RNAA)	0,01-1 ng/g
Cromatografia Gasosa - Detector de Captura Eletrônica	0,01-0,05 ng/g
- Detector de Emissão Atômica	~ 0,05 ng/g
- Espectrometria de Massa	0,1 ng/g
- CVAAS / CVAFS	0,01-0,05 ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - Detector de Ultra-violeta	1 ng/mL
- CVAAS	0,5 ng/mL
- CVAFS	0,08 ng/mL
- Eletroquímico	0,1-1 ng/mL
Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrometria de Massa (ICP MS)	0,01 ng/mL
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES)	2 ng/mL
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 ng
Fluorescência de Raio X	5 ng/g - 1 µg/g
Métodos Eletroquímicos	0,1-1 µg/g
Analisador de Filme de Ouro	0,05 µg/g

dos métodos colorimétricos pelos de absorção atômica^{1,5,25}. Todavia, este ainda é um método oficial opcional para a análise de água potável com teor de mercúrio superior a 2 µg.L⁻¹²², conforme citado anteriormente.

A análise por ativação com nêutrons é um método não destrutivo, específico e sensível para a determinação de mercúrio. No entanto, esta técnica é muito lenta e cara. O método consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons onde são produzidos cinco nuclídeos, mas somente o ¹⁹⁷Hg, com meia vida de 65 horas, e o ²⁰³Hg, com uma meia vida de 47 dias, são determinados^{1,5,10}.

O método de absorção atômica convencional, utilizando chama, é bastante simples, baseando-se na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,65 nm. No entanto, é pouco sensível e alguns interferentes espectrais, como o cobalto, podem comprometer o resultado analítico. Devido à volatilidade apresentada pelo Hg elementar, este pode ser determinado sem a necessidade de utilização de chama. Neste caso, os íons deste metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Por não utilizar chama, este método é denominado de absorção atômica do vapor frio (CVAAS). Esta técnica foi inicialmente descrita por Polluektov e Vitkun em 1963 e mais tarde popularizada por Hatch e Ott^{1,5,27}, sendo atualmente o método mais comum de análise e o recomendado oficialmente para a análise de águas e efluentes²². Uma das desvantagens deste método é a possível ocorrência de interferências espectrais devido à presença de NO₂, SO₂ ou O₃¹⁰.

A espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio. Os átomos de mercúrio são excitados do estado fundamental, ¹S₀, para o estado excitado, ³P₁, por uma radiação de comprimento de onda de 253,7 nm. O mercúrio é considerado um bom elemento para a fluorescência porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda. Este método é considerado mais sensível para a determinação do mercúrio que a CVAAS, pois a detecção da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido com relação ao sinal de valor zero, e não como uma pequena variação de um sinal intenso, como no caso da

CVAAS. Substâncias gasosas como CO/CO₂, O₂ e N₂ causam interferência neste método. Assim como a CVAAS, a CVAFS só detecta mercúrio na forma elementar (Hg⁰)^{1,10}.

Para a determinação de mercúrio total, tanto por CVAAS quanto por CVAFS, os compostos de mercúrio são normalmente convertidos a íons Hg²⁺ com uma mistura de HClO₄/HNO₃, por exemplo, ou com os mais diversos tipos de agentes oxidantes^{10,22,28}. Posteriormente, o Hg²⁺ é reduzido a Hg⁰, através do uso de NaBH₄ ou SnCl₂, podendo então ser pré-concentrado (ou não) em coluna de ouro¹⁰.

Devido a grande diferença de toxicidade dos diversos compostos de mercúrio, uma identificação positiva de compostos específicos é sempre mais interessante. No entanto, deve-se ter em mente que até mesmo a pré-concentração de uma amostra gasosa ou uma filtração de amostra líquida são definições operacionais que podem alterar o equilíbrio entre as diversas espécies de mercúrio presentes, causando determinações errôneas durante a especiação²⁹.

Métodos de especiação para compostos de mercúrio em amostras gasosas foram revisados por Galbreath e Zygarićke³⁰. Antonovich e Bezlutskaya³¹ revisaram os métodos de especiação de mercúrio em amostras ambientais. Enquanto Cela e colaboradores³² discutiram quatro métodos de especiação para compostos organomercuriais, Wilken³³ relatou alguns métodos de especiação de compostos de mercúrio e descreveu um novo método de HPLC para a separação de 10 compostos organomercuriais em sedimentos. Horvat e colaboradores^{34,35} compararam o método de destilação com outros métodos usuais para o isolamento e determinação de compostos de metilmercúrio em amostras ambientais.

Uma revisão completa dos métodos de especiação de mercúrio não é o escopo deste trabalho, mas, a título de exemplificação, alguns métodos de especiação de mercúrio serão citados. Pode-se observar que muitos destes métodos não são específicos para um analito, mas sim etapas operacionalmente definidas que identificam grupos com comportamento físico ou químico similares. Um exemplo deste tipo de especiação é a separação de (CH₃)₂Hg e Hg⁰ (os compostos de mercúrio mais voláteis) em sistemas aquosos por aeração seguida de adsorção (em Carbotrap® ou Tenax® para o (CH₃)₂Hg e

amalgamação com metal nobre para o Hg^0), imediatamente após a amostragem. A amostra não deve ser acidificada antes deste tipo de separação para evitar a conversão de $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ a CH_3Hg^+ e de Hg^0 a Hg^{+2} . Até mesmo para a determinação de mercúrio total em águas naturais, pode-se determinar as espécies voláteis (Hg^0 e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), e o mercúrio total no material particulado e no filtrado¹⁰.

Geralmente, os métodos de especificação de compostos de mercúrio são classificados de acordo com a técnica de isolamento e o sistema de detecção. A maioria dos métodos para o isolamento/separação de compostos de mercúrio baseia-se em extração com solvente³⁶, redução diferencial, adsorção/dessorção³⁷, complexação³⁸, cromatografia gasosa com^{12,40-43} ou sem derivatização^{44,45} ou cromatografia líquida⁴⁴. Normalmente após o emprego de uma destas técnicas de isolamento/separação, a determinação é feita utilizando umas das técnicas de determinação anteriormente citadas. Porém, existem também métodos de determinação que envolvem técnicas diferentes, tais como: voltametria de pulso anódico diferencial^{47,48} e a determinação enzimática de metilmercúrio baseada em sua transformação específica a metano por células de *Pseudomonas putida*, linhagem FB-1¹².

TRATAMENTO E DESCARTE

A atual conscientização da sociedade com relação à questão ambiental, o processo de globalização e a normatização crescente ratificam a necessidade da criação de um programa de gestão de resíduos. A própria criação da ISO 14000, que versa sobre a gestão e auditoria ambiental, é um reflexo de que a questão ambiental é cada vez mais importante²⁹. Até mesmo as indústrias já estão começando a descobrir que a redução e o reciclo são alternativas melhores que a disposição final de resíduos, uma vez que mundialmente há três grandes razões para isso: custos, legislação e imagem corporativa. Diante deste cenário, tem-se observado em âmbito mundial, grande ênfase nos programas de minimização de geração de resíduos, seu reciclo e reuso. A iniciativa privada tem também se dedicado à exploração de sistemas alternativos de tratamento e disposição final dos mais diversos tipos de resíduos industriais e domésticos contendo mercúrio, conforme pode ser constatado pelo grande número de patentes requeridas no período de 1991 a 1998 versando sobre este tema⁴⁹⁻⁵⁹.

No caso particular do mercúrio, um exemplo típico dos programas mundiais de minimização na geração de resíduos tóxicos é a redução do teor de mercúrio em pilhas alcalinas imposta pela Comunidade Econômica Européia (91/157/EEC) em 1993. Mesmo com este teor reduzido, estas pilhas ainda necessitam de tratamentos específicos para de-mercurização, uma vez que, para serem dispostas como resíduo especial, e não como resíduo tóxico, a concentração de mercúrio deve ser inferior a 100 mg/kg⁶⁰.

Outros produtos contendo mercúrio que têm recebido atenção especial são as lâmpadas contendo vapor de mercúrio. A General Electric norte-americana⁴⁹⁻⁵¹, por exemplo, vem desenvolvendo modificações que envolvem a incorporação de um agente complexante orgânico ou inorgânico⁴⁷, e/ou um agente de controle de pH que reduz a formação de compostos de Fe^{+3} e Cu^{+2} , os quais oxidam mercúrio elementar a formas solúveis em água⁵⁰, e/ou um agente anti-oxidante⁵¹ na estrutura da lâmpada, os quais visam à redução do arraste de mercúrio quando da disposição final deste produto em aterros. Visando atingir o mesmo objetivo, a GTE Products Corp., empresa norte-americana, desenvolveu uma modificação que envolve a inclusão de um metal (selecionado entre Fe, Cu, Sn, In, Ni, Co e Ti) capaz de reduzir eletroquimicamente soluções contendo mercúrio formado na lâmpada para mercúrio elementar quando esta é pulverizada e submetida a tratamento em solução aquosa ácida⁵⁶. No Brasil, a Apliquim, que em 1992 recebeu o "I Prêmio Nacional

de Conservação Ambiental e Desenvolvimento" conferido pela Gazeta Mercantil pela recuperação do mercúrio, patenteou um processo no qual o mercúrio proveniente de lâmpadas fluorescentes é transformado em mercúrio metálico que pode ser utilizado na fabricação de novas lâmpadas e termômetros, minimizando a importação de mercúrio⁶¹.

Os resíduos de mercúrio contêm basicamente quatro tipos de compostos de mercúrio: mercúrio elementar, sais de mercúrio monovalente, sais de mercúrio divalente e compostos organomercuriais. O tratamento clássico para pequenas quantidades de mercúrio elementar envolve a aspiração com capilar conectado a uma bomba para coleta das gotas, a adição de polissulfato de cálcio ou enxofre em excesso para passivação do mercúrio e, em seguida, recuperação ou disposição final⁶². A disposição pode ser feita em aterro apropriado ou, preferencialmente, através do encapsulamento (cimentação ou vitrificação).

Para sais de mercúrio mono e divalentes, o tratamento geralmente recomendado envolve dissolução em água, ajuste de pH ao redor de 10, com, por exemplo, solução de soda a 10%, e adição de solução contendo aproximadamente 20% de Na_2S , sob agitação, até que não se observe mais a precipitação. Posteriormente, o HgS insolúvel é filtrado e enviado para disposição final, sendo a fase aquosa testada para checagem da precipitação quantitativa. Caso não haja precipitação adicional, esta deve ser tratada para remoção de excesso de sulfeto⁶². O mesmo tipo de procedimento é citado na "homepage" da Universidade de Berkeley⁶³. Esta Universidade menciona uma estimativa de custo de US\$1.093,00 para a disposição de 1 galão de solução contendo 500 mg.L⁻¹ de HgSO_4 e de US\$78,00 para disposição de 1,5 galões de sobrenadante e 100 g de HgS precipitado, comprovando a viabilidade econômica de tal tratamento.

Um processo patenteado por Segar⁵⁹ em 1993 envolve o tratamento de materiais de vidro contendo mercúrio (ou contaminados com este metal) com solução aquosa contendo 0,5 a 5% (peso) de sulfeto ou polissulfeto de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (preferencialmente polissulfeto de cálcio), e posterior separação do sulfeto insolúvel. A Mobil norte-americana também obteve uma patente⁶⁴ em 1991 para imobilização de resíduos contendo mercúrio, que é baseada no mesmo processo de precipitação do sulfeto de mercúrio. É bastante curiosa a existência de patentes envolvendo tal processo, uma vez que, conforme anteriormente mencionado, este é o processo clássico para o tratamento de pequenas quantidades de soluções deste metal.

Lau e colaboradores⁶⁵ relataram a fotoredução de soluções de sais de mercúrio empregando dióxido de titânio e uma lâmpada de mercúrio de 100 W, onde duas condições operacionais ótimas foram obtidas (pH 9 a 0 °C, e pH 11 a 40 °C). Na fotoredução a pH 9 e 0 °C, uma solução aquosa contendo 100 µg.L⁻¹ de mercúrio na forma de HgCl_2 teve sua concentração de mercúrio reduzida para 200 ng.L⁻¹. O Hg removido da solução foi depositado como Hg^0 na superfície do TiO_2 , podendo ser recuperado a 100°C por 1,5 horas, sob fluxo de N_2 ⁶⁵.

Os organomercuriais aromáticos não são de fácil tratamento por precipitação com sulfeto, devido à força de ligação entre o mercúrio e o anel aromático. Para a precipitação de Hg de uma solução de acetato de fenilmercúrio, um dos organomercuriais comercialmente manufaturados, a porção orgânica do íon fenilmercúrio deve ser removida através de oxidação com hipoclorito. No entanto, a oxidação com hipoclorito gera baixos teores de compostos aromáticos clorados que devem ser tratados antes da disposição da fase aquosa resultante da precipitação do HgS . O uso de outros oxidantes mais fortes aparentemente não foi estudada na oxidação de organomercuriais⁶⁶.

Uma outra opção para o tratamento de organomercuriais é a incineração. Neste caso, porém, o Hg^0 e o HgO gerados devem ser removidos dos gases de exaustão do incinerador, o que pode ser feito por resfriamento dos gases a 150°C, o qual

resulta na formação de material particulado de mercúrio. Posteriormente, os gases de exaustão são lavados com água a temperatura ambiente, ocorrendo a remoção dos compostos de mercúrio⁶⁶. Já os sistemas de controle da emissão de mercúrio nos gases liberados em aquecedores que queimam resíduos envolvem o uso de sulfeto de sódio como adsorvente, sendo que o carvão ativo foi testado⁶⁷ em substituição ao sulfeto, cujo custo e toxicidade são problemáticos. Após saturação, o adsorvente é misturado às cinzas e disposto em aterro. O carvão-Hg mostrou ser estável em condições de simulação em aterro, porém sua estabilidade a longo prazo ainda não foi comprovada⁶⁷. Cabe ressaltar que a recepção de resíduos contendo mercúrio pelas empresas responsáveis pela incineração está condicionada ao tipo de sistema de tratamento dos gases de exaustão que esta possui.

Uma terceira opção para o tratamento de organomercuriais depende de suas reatividades com hidrogênio. Organomercuriais aromáticos reagem com H₂ gerando mercúrio livre e o composto aromático correspondente. O resíduo contendo o composto organomercurial é dissolvido ou diluído em uma solução alcalina e o H₂ pode ser gerado por adição de excesso de zinco ou alumínio em pó. O mercúrio é separado como amálgama de zinco ou alumínio por filtração, podendo ser reciclado ou ter uma disposição final apropriada. A solução aquosa pode ser destilada para a recuperação do composto orgânico. Este tratamento é recomendado apenas para resíduos com altos teores de organomercuriais, podendo ser utilizado pelas plantas industriais que os produzem⁶⁶.

Conforme pode-se observar, a maioria dos processos de tratamento de resíduos de compostos contendo mercúrio baseia-se na simples transferência de fase deste metal, para que se possa proceder a disposição final, o que ratifica a importância de alternativas que visem o reuso e reciclo. Com relação aos demais tratamentos mencionados para a redução das emissões de mercúrio para o ambiente, merecem menção os seguintes:

- processos baseados em dessorção térmica a 600-800°C^{53,68-70}, seguida de condensação dos vapores de mercúrio. Este método, testado em escala de bancada, mostrou ser possível a redução do teor de mercúrio total no material sólido de mais de 4% para 120 mg/kg (0,012%). Este tipo de tratamento também é utilizado para a redução do teor de mercúrio de resíduos sólidos que necessitam de uma desmercurização prévia para a disposição em aterros⁷¹ ou para serem passíveis de incineração⁷²;
- aquecimento do resíduo sob agitação na presença de vapor de selênio em quantidade suficiente para que todo o mercúrio presente no resíduo seja transformado em seleneto de mercúrio. O resíduo é aquecido a uma temperatura tal que o mercúrio e o selênio estejam presentes na forma gasosa e o seleneto de mercúrio não se solidifique, mantendo-se uma pressão parcial de oxigênio suficiente baixa para que o selênio não seja oxidado. O resíduo sólido é retirado e o vapor resfriado, sendo o seleneto de mercúrio pulverizado (apropriado para dopagem) passado através de um filtro para a remoção de qualquer vapor de mercúrio que por ventura esteja presente⁷³;
- a remoção de mercúrio de soluções de cianeto usadas na lavagem de minério de ouro por complexação e precipitação com dialquilditiocarbamato (preferencialmente demetilditiocarbamato de potássio). Neste caso, forma-se um carbamato de mercúrio, relatado como apropriado para disposição final. Os minérios com baixo teor de ouro normalmente contêm cerca de 120 g de Hg/ton de minério e necessitam de 120 a 1000 g de carbamato/ ton minério para que o teor final de Hg fique inferior a 1g /ton⁵²;
- o uso de polímeros de silicone ligados covalentemente à etilenodiamina (EDA) que formam um complexo estável de mercúrio na superfície do polímero. Em testes de avaliação da eficiência de remoção por filtração através deste polímero,

a concentração de mercúrio em solução foi reduzida de 1000 para menos de 3 ng.L⁻¹ em uma única filtração. No entanto, os autores comentam que este tipo de polímero deve ser utilizado para a remoção de Hg de soluções com concentrações superiores a 2000 ng.L⁻¹⁷⁴. Cabe ressaltar que outros estudos envolvendo os mais diversificados tipos de elementos filtrantes naturais^{75,76} ou sintéticos⁷⁶ utilizados para a retenção de Hg solúvel e/ou seus sais precipitados também foram relatados;

- a técnica de remediação de solo e água contaminados por mercúrio empregada por uma fábrica da Marktrechwitz Chem. na Alemanha, descrita como a primeira experiência em grande escala (início da operação em 1993) para lavagem e destilação de mercúrio de locais contaminados. Após tratamento, o material continha menos de 50 mg/kg e teve disposição final em aterro⁷⁷;
- a recuperação eletroquímica do complexo de EDTA com mercúrio proveniente da lavagem de solos contaminados com este metal. Apesar da técnica de remoção com EDTA ser um meio efetivo para remediação de solos contaminados, ela não é economicamente viável. A porcentagem de recuperação eletroquímica do EDTA e do Hg de seu complexo foi de 92%⁷⁸;
- a remoção de metais pesados em efluentes provenientes da indústria eletrônica através de reatores eletroquímicos, seguida de reciclo destes metais relatada por Fleet e colaboradores⁷⁹.

Em relação aos métodos de disposição final de resíduos contendo mercúrio, além da disposição clássica em aterros, as opções mencionadas na literatura envolvem:

- pulverização e mistura com 1-2% (baseado no peso do resíduo) de enxofre ou dissolução em solução aquosa contendo 0,1% (baseado no peso do resíduo) de cloreto férrico, com utilização da mistura resultante como aditivo em concreto ou argamassa⁸⁰;
- imobilização usando cimento ou misturas contendo cimento e compostos tais como: sulfato de potássio, carbonato de sódio, enxofre, resorcinol e copolímero de acetato de vinila-etileno⁸¹;

No entanto, Hamilton e Bowers⁸², em seu estudo sobre a emissão de mercúrio de resíduos solidificados/estabilizados em cimento Portland, detectaram a emissão de vapor de Hg⁰. Os testes foram realizados fazendo-se a submersão de resíduos solidificados/estabilizados na forma de blocos em reatores contendo água que, posteriormente, era analisada para a determinação de mercúrio. Estes estudos mostraram que a emissão de mercúrio neste tipo de cimento varia com a forma na qual o mesmo é dopado. Deste modo, a presença de HgO resulta na saturação da atmosfera do reator de teste em uma hora; na forma de Hg⁰ ocorre 20% da saturação em cerca de 2 horas, enquanto que na presença de HgS não se observou a emissão de vapores de Hg⁰. Devido à hidrólise do cimento, o aumento da temperatura levou a um aumento da evolução de Hg⁰. Os autores postulam que a maior volatilidade do HgO é devida à rápida dissolução do mesmo em água e a subsequente formação de uma força motriz na interface ar-água. A evolução de vapor de Hg das amostras contendo Hg⁰ é limitada pela resistência de transferência de massa que limita cineticamente a dissolução desta espécie para a fase aquosa. O caráter inerte do HgS (solubilidade extremamente baixa e resistência à dissolução oxidativa) é tido como o fator responsável pela não detecção de vapor de Hg nos resíduos solidificados/estabilizados com o mercúrio nesta forma⁸². Além dos problemas relacionados com a possível falta de estabilidade dos resíduos solidificados com cimento ao longo dos anos, esta técnica também apresenta o inconveniente de aumentar o volume do resíduo sólido a ser disposto.

- fusão do resíduo com material rico em SiO₂ e na presença de agentes redutores. Em um primeiro estágio opcional, o queimador é mantido em condições redutoras e a uma

temperatura propícia, quando há a redução dos metais pesados presentes no resíduo; os compostos reduzidos são retirados do forno através do fluxo de exaustão de gases e separados. Num segundo estágio, o queimador é mantido em condições oxidantes e a uma temperatura propícia para oxidação dos demais elementos remanescentes no resíduo. Desta maneira, sua viscosidade é reduzida e este pode ser retirado do queimador e solidificado formando um resíduo vitrificado⁸³; o método descrito por Kraus⁸⁴, que consiste na vitrificação de cinzas residuais da queima de lixo municipal sólido em incinerador por aquecimento a temperaturas superiores a 1300°C. O autor relata que numa instalação construída na França no final de 1992, a qual pode operar continuamente a 1800°C, os resultados mostraram que a vitrificação permite a obtenção de resíduo totalmente inerte que pode ser utilizado como material de enchimento para construção civil. No entanto, os dados da estabilidade do material vitrificado não estão disponíveis.

CONCLUSÃO

De acordo com o que foi exposto, podemos concluir que a toxicidade do mercúrio está bastante relacionada com a forma em que este composto se apresenta, sendo que os organomercuriais (especialmente os mais leves) são bem mais tóxicos que as formas inorgânicas deste metal. No entanto, a interconversão entre as diferentes formas nos diversos compartimentos ambientais associada a sua baixa tolerância pelos organismos vivos motivaram um grande número de estudos envolvendo seus efeitos biológicos na biota em geral, seu comportamento químico no meio ambiente, sua determinação e especiação, assim como, métodos de tratamento e disposição de seus compostos.

Com relação às técnicas para determinação de mercúrio, as mais utilizadas na atualidade são a espectrometria de absorção atômica do vapor frio, a espectrometria de fluorescência do vapor frio e, em menor escala, a análise por ativação de nêutrons, uma vez que estas apresentam maior sensibilidade para detecção dos baixos teores encontrados nos diversos compartimentos ambientais, além de uma menor interferência. Cabe ressaltar que por envolver matrizes com níveis de traço do metal, as técnicas ultra-limpas de amostragem, manipulação e análise são essenciais.

No que se refere aos métodos de tratamento e descarte, merece menção o fato de que a minimização, o reuso e o reciclo de compostos de mercúrio estão sendo cada vez mais enfatizados, seja por razões legais, econômicas ou ecológicas. Desta forma, muitos dos produtos de uso doméstico contendo este metal estão tendo sua tecnologia desenvolvida de maneira a reduzir a quantidade de mercúrio utilizada ou alterar sua forma química para minimizar o seu impacto ambiental. O tratamento clássico de precipitação com sulfeto continua sendo utilizado, mas novas técnicas de tratamento vêm sendo estudadas como a fotoredução catalítica, a amalgamação com selênio e a redução eletrolítica. A dessorção térmica e a complexação com diversos complexantes vêm sendo aplicadas não só para a remediação de solos, mas também para o tratamento de resíduos contendo compostos de mercúrio. Para os organomercuriais, deve-se proceder uma oxidação ou hidrogenação antes do tratamento para remoção do mercúrio, sendo que a incineração também pode vir a ser empregada em alguns casos específicos. Já para a disposição final, apesar de aterros e encapsulamento por cimentação ainda serem utilizados, o encapsulamento por vitrificação parece ser mais recomendado, uma vez que esta técnica reduz as emissões de mercúrio para o meio ambiente e o volume a ser disposto.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao CNPQ e a FAPESP pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Canela, M. C.; "Determinação de Mercúrio", UNICAMP, 1995.
2. Consulta nas páginas da Internet: Altavista.com – mercury
3. Clarkson, T. W., "In Mercury Pollution Integration and Synthesis", Watras, C. J. and Huckabee, J. W.; Lewis Publishers, 1994, p 631.
4. Clarkson, T. W., *Environ. Health Perspect.* **1992**, *100*, 31.
5. Bueno, M. I. M. S., *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Campinas, 1990.
6. Salomons, W.; Forstner, U.; *Metals in the Hydrocycle*, Springer Verlag, Germany, 1984, p 181.
7. World Health Organization, *Environmental Criteria 1: "Mercury - Environmental Aspects"* W. H. O., Geneva 1989, p 26, 86.
8. Tubino, M.; Magalhães, M. E. A, *Ciência Hoje* **1997**, *23*, 20.
9. Osa, R. H., ed., "Mercury Atmospheric Processes: A Synthesis Report", *Workshop Proceedings*, Tampa, Flórida, E.U.A. 1994.
10. Horvat, M.; "In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances", Baeyens, W. et al., 1996, p 1.
11. Jardim, W. F., *Ciência Hoje* **1988**, *41*, 78.
12. Watras, J. C.; Huckabee, J. W.; *Mercury Pollution – Integration and Synthesis*, Lewis Publishers, London, 1994. Apresentações feitas na Conferência Internacional de Mercúrio como um Poluente Global, 1992, Monterey, EUA
13. Portela, D.; Huckabee, J. W.; Wheatley, B.; *Wat. Air Soil Pollut.* **1995**, *80*, 1.
14. Portaria N° 36, Ministério da Saúde, 19 de janeiro de 1990
15. Lacerda, L. D.; *Ciência Hoje* **1997**, *23*, 25.
16. Consulta nas páginas da Internet: Homepage da EPA (<http://www.epa.gov>) e do New York Times (<http://www.kcnewtimes.com/nt10297/feature.html>)
17. Branches, F. J. P.; Erickson, T. B., Aks, S. E. e Hryhorczuk, D. O.; *Clin. Toxicol.* **1993**, *31*, 295.
18. Consulta nas páginas da Internet: <http://www.denison.edu/naosmm/topics/dartmouth.html>
19. Krishnamurthy, S.; *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 347
20. Jardim, W. F.; Gimenez, S. M. N.; Canela, M. C. e Moraes, S. G.; *Chem. Spec. and Bioav.* **1993**, *5*, 97
21. Legislação Federal CONAMA N° 20, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), 18 de junho de 1986.
22. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, seventeenth edition, APHA/ AWWA/ WPCF Washington, USA, 1989, pág. 3-118, 3-28.
23. Decreto N° 8468 de 7 de setembro de 1976 que aprova o Regulamento da Lei N° 997 (*), de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.
24. Benolt, G.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1987.
25. Clevenger, W. L.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D.; *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1997**, *27*, 1.
26. Chilov, S.; *Talanta* **1975**, *22*, 205.
27. Andrade, J. C.; Pasquini, C.; Baccan, N.; Van Loon, J. C.; *Spectrochim. Acta* **1983**, *38B*, 1329.
28. Stoeppler, M.; *Hazardous Metals in The Environment*, Elsevier 1992, 257.
29. Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 671.
30. Galbreath, K. C.; Zygarrlicke, C. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2421.
31. Antonovich, V. P.; Bezlutskaya, I. V.; *Zh. Anal. Khim.* **1996**, *51*, 116.
32. Cela, R.; Lorenzo, R. A.; Mejuto, M. C.; Bollain, M. H.; Casais, M. C. Botana, A.; Rubi, E.; Medina, M. I.; *Mikrochim. Acta.* **1992**, *109*, 111.

33. Wilkkin, R.D.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 795.
34. Horvat, M.; Bloom, N.S.; Liang, L.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 153.
35. Horvat, M.; Bloom, N. S.; Liang, L.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 135.
36. Rezende, M. D. R.; Campos, R. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 247.
37. Windmüller, C. C.; Wilken, R. D.; Jardim, W. F.; *Water, Air and Soil Pollution* **1996**, *89*, 399.
38. Kamburova, M.; *Chem. Anal. (Warsaw)* **1995**, *40*, 791.
39. de Diego, A.; Tseng, C.M.; Stoichev, T.; Amouroux, D.; Donard, O. F. X.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 623.
40. Hu, G. L.; Wang, X. R.; Wang, Y. R.; Xi, C.; Li, J.; *Anal. Letters* **1997**, *30*, 2579.
41. Sergeeva, T. A.; Palacios, M. A.; Craig, P. J.; *Quim. Anal.* **1997**, *16*, 297.
42. Weber, J. H.; *Trends Anal. Chem.* **1997**, *16*, 73.
43. Lind, B.; Body, R.; Friberg, L.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993**, *345*, 314.
44. Bowles, K. C.; Apte, S. C.; *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 395.
45. Cai, Y.; Rudolf, J.; Jones, R.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 302
46. Yin, X.; Frech, W.; Hoffmann, E.; Lüdke, C.; Skole, J.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *361*, 761.
47. Meyer, S.; Kubsch, G.; Lovric, M.; Scholz, F.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1997**, *68*, 347.
48. Meyer, S.; Scholz, F.; Trittler, R.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1996**, *356*, 247.
49. Dietrich, D. K.; Foust, D. F.; Haitko, D. A. (General Electric Co., USA); "Complexing agent control of leachable mercury in fluorescent lamps", U.S. US 5777434 A, 7 Jul 1998, 6pp [CA 129:85424]
50. Foust, D. F.; (General Electric Co., USA) U. S "pH control of leachable mercury in fluorescent lamps", US 5736813 A7 7 Apr 1998, 6pp [CA 128:288147]
51. Dietrich, D. K.; Foust, D. F.; Haitko, D. A. (General Electric Co., USA); 'Antioxidant control of leachable mercury in mercury-vapor discharge lamps', *Eur. Pat. Appl. EP 840352 A2* 6 May 1998, 5pp [CA 128:328610]
52. Misra, M.; Lorengo, J. A. (Board of Regents of the University and Community College System of Nevada, USA); "Thiocarbamates for precipitation and removal of mercury from cyanida solution in leaching of gold ores", U. S. US 5599515 A 4 Feb 1997, 12pp [CA 126:201951]
53. Alavi, K.; (Enviro Ec Ag, Switz.) "Method and apparatus for the disposal of objects containing mercury", *Eur. Pat. Appl. EP 752276 A1* 8 Jan 1997, 12pp [CA 126:147949]
54. Imukai, Y. (Nippon Sharyo Seizo Co., Ltd., Japan); "Disposal of spent fluorescent light tubes"; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09150138 A2* 10 Jun 1997 Heisei, 6pp [CA 127:126010].
55. Kamegawa, M.; Aono, T. (Tokyu Car Corp. Japan); "Disposal and apparatus for spent fluorescent tubes", *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 08243498 A2* 24 Sep 1996 Heisei, 6pp [CA 126:64775].
56. Fowler, R. A.; Bonazoli, R. P. (GTE Products Corp., USA); "Mercury vapor discharge lamp containing means for reducing mercury leaching", U. S. US 5229687 A 20 Jul 1993, 8pp [CA 119:237618].
57. Tichota, J.; "Removal and disposal of mercury contained in fluorescent and mercury lamp", *Czech Rep. CZ 279727 B6* 14 Jun 1995, 4 pp [CA 124:96538].
58. Zoche, G. (Huels A.-G., Germany); "Disposal of silver amalgam-coated fusible plastic supports, and use on silver-coated supports", *Ger. Offen. DE 4221206 A1* 5 Jan 1994, 3pp [CA 120:143281].
59. Sejar, J. (Univerza RT Centrum, Czech Rep.); "Disposal od mercury found un glass or ceramic articles", *Czech Rep. CZ 279798 B6* 14 Jun 1995, 5pp [CA 124: 96539].
60. Pace, G.; Mantovani, A.; Berton, A. (Istituto Chimica Industriale, Univ. Padova, Italy); *Inquinamento* **1994**, *36*, 46-49 [CA 122:141461].
61. Valle, C. E.; *Revista Meio Ambiente Industrial* **1998**, *15*, 63.
62. Armour, M. A.; *Harzadous Laboratory Chemicals Disposal Guide*, CRC Press 1991, 218.
63. Consulta nas páginas de Internet, Universidade de Berkeley: <http://128.32.188.100/pubs/flashpoint/8Fall196html/mercwste.html>
64. Audeh, C. A. (Mobil Oil Corp., USA); "Fixation of elemental mercury present in spent molecular sieve desiccant for disposal", U. S. US 5173286 A 22 Dec 1992, 5pp [CA 118:131397].
65. Lau, L. D.; Rodriguez, R.; Henery, S.; Manuel, D.; Schwendiman, L.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *32*, 670.
66. Proceedings of the 44th Industrial Waste Conference May 9-11, 1989; Purdue University, Indiana (USA), Lewis Publishers, 643.
67. Guest, T. L. (Montenay Inc., Can.); "Mercury retention in fly ash using activated carbon absorption"; *Proc., Annu. Meet. - Air Waste Manage. Assoc.* 1992, *85th (Vol.10)*, Paper No.92/44.01P, 9pp [CA 120:115919].
68. Morris, M. I.; Shealy, S. E. (Oak Ridge National Laboratory, USA); "Treatment of Y-12 storm sewer sediments and DARA soils by thermal desorption", *Mixed Waste, Proc. Bienn. Sym.* 1994, 10.3.1 [CA 125:150068].
69. Palmer, C. R.; "Removal of mercury using the X*TRAX thermal desorption system", *Proc. Int. Conf. Incineration Therm. Treat. Technol.* 1996, 201 [CA 128:184163]
70. Poehlmann, E.; Kaa, W.; *Resuemee Beitr. DECHEMA - Fachgesprachs Umweltschutz*, Meeting Date 1996, 597 [CA 128:131843].
71. Krabill, R. H.; Shippy, J. L.; "Proc. Int. Top. Meet. Nucl. Hazard. Waste Manage., SPECTRUM'96 6th 1996, 1, 319 [CA 127:267436].
72. Pace, G.; Berton, A.; Mantovani, A.; *J. Environ. Chem. Technol.* **1995**, *1*, 16 [CA 126:92396].
73. Lindgren, P.; Svedberg, A.; Paulsson, K. (Boliden Mineral AB, Swed.); "System for treatment of mercury-containing wastes", *Eur. Pat. Appl. EP 655794 A1* 31 May 1995, 6pp [CA 123:17003].
74. Pierce, J. A.; Thorne, K. J.; *South. Biomed. Eng. Conf., Proc.* 1997, 206 [CA 127:224669].
75. Gaballah, I.; Kilbertus, G.; *J. Geochem. Exploration* **1998**, *62*, 241.
76. Broom, G. P.; Squires, R. C.; Simpson, M. P. J., Martin, I.; *J. Memb. Sci.* **1994**, *87*, 219.
77. Defregger, F.; *Soil Environ.* **1995**, *5*, 903. [CA 125:40854].
78. Martin, S. B.; Dougherty, D. J.; Allen, H.E.; *Emerging Technol. Hazard. Waste Manage.* **1996**, *7*, 159 [CA 129:140103].
79. Fleet, B.; Small, C. E.; Jorge, J.; Cazares, S. D.; Asher, R. K.; *Bulletin of Electrochemistry* **1993**, *9*, 539.
80. Wertejuk, Z.; Kon, E.; Makles, Z.; Mateja, J. A.; "Treatment and disposal of wastes from manufacture of mercury lamps", *Pol. PL 163945 B1* 31 May 1994, 3pp [CA 123:122302].
81. Babcock, H.N.; Holub, E.; "Harzadous waste disposal method and compositions", *PCT Int. Appl. WO 9215536 A1* 17 sep 1992, 36pp [CA 118:66180]
82. Hamilton, W. P.; Bowers, A. R.; *Waste Manage.* **1997**, *17*, 25 [CA 128:92566].
83. Sorvik, A. I.; "Method for neutralizing wastes containing harzadous metals", *PCT Int. Appl. WO 9423856 A1* 27 Oct 1994 [CA 122:63546].
84. Kraus, F.; Meunier, R.; "Properties of a vitrified waste from cleaning of domestic-waste incineration gases (REFIOM) produced by an electric arc process", *Verre (Versailles)* 1997, *3*, 22 [CA 127:252099].