

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE Hg(0) EM REATOR ANAERÓBIO DE  
FLUXO ASCENDENTE DE ETE”**

**Larissa Meneghin Michilini**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: *Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini***

**\*bolsista CAPES**

**São Carlos - SP  
2018**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Larissa Meneghin Michilini, realizada em 26/10/2018:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Pedro Fadini', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini  
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Roberta Cerasi Urban', written over a horizontal line.

Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban  
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Enélio Fagnani', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Enélio Fagnani  
UNICAMP

*Dedico este trabalho aos meus pais, que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Ao meu esposo Leandro que de forma especial e carinhosa me deu força e coragem, me apoiando nos momentos de dificuldades.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Ao Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini, pela orientação, apoio e confiança, em mim depositados. Por todo suporte, correções e incentivos que contribuíram para o meu crescimento pessoal e acadêmico.

Aos meus pais, Vagner e Suzana, por sempre me incentivarem e não medirem esforços para me dar uma educação de qualidade. Vocês sempre serão o meu maior exemplo de luta e determinação nessa vida.

Ao Leandro, companheiro da vida, que com muita paciência, amor e compreensão me apoiou, incentivou e ajudou nos momentos mais difíceis que precisei. À você, meus sinceros sentimentos de amor e gratidão.

Aos meus amigos, agradeço por todo amor, força, incentivo e apoio incondicional. Especialmente à Milena, obrigada pelos inúmeros conselhos, frases de motivação erisadas que você compartilhou comigo nessa etapa tão desafiadora da vida acadêmica também fizeram toda a diferença.

À todos meus amigos de laboratório, Gustavo, Glaucia, Josilei, Rafaela, Gabriela, Diana e Guilherme, que me ajudaram com sugestões e principalmente momentos de alegria e apoio.

À todos os professores de química da UFSCar com quem tive contato e o privilégio de ser aluna. Agradeço por todos os ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento intelectual.

Ao SAAE-São Carlos pela parceria e confiança firmada como LBGqA/UFSCar, contribuindo com a execução deste trabalho por meio do fornecimento das amostras de esgoto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar (PPQG/UFSCar) que permitiu a realização deste trabalho.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu conseguisse finalizar mais essa etapa da minha vida, o meu muito obrigada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, cabendo assim um importante agradecimento à CAPES pela bolsa concedida.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 6. 1- Concentrações de Hg(0), HgT e variações do pH – Afluente.....	28
TABELA 6. 2- Concentração de HgT e COD – Efluente.....	32
TABELA 6. 3- Concentração de Hg(0) e COD – Efluente. ....	33
Tabela 6. 4- Diferenças entre as concentrações de Hg total ( $\text{ng L}^{-1}$ ) nos afluente e efluente do reator UASB.....	35

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2. 1- Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio em lagos.....	6
FIGURA 4. 1- Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE- Monjolinho) (CAMPANHA, 2015). .....	14
FIGURA 5. 1- Sistema extrator do mercúrio.....	18
FIGURA 5. 2- Frasco de vidro contendo Hg no estado líquido.....	20
FIGURA 5. 3-Sistema de detecção: Espectrômetro de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS).....	21
FIGURA 5. 4-Sistema de dessorção térmica do CVAFS (Adaptado de CAMACHO, 2012). .....	22
FIGURA 5. 5-Coluna de quartzo preenchida com areia recoberta com ouro, retida com o auxílio de tufo de lã de quartzo em ambos os lados.....	23
FIGURA 5. 6- Sistema para dessorção térmica do mercúrio.....	24
FIGURA 6. 1- Variações das concentrações de Hg Total nas amostras de esgoto afluente da estação e efluente do reator UASB, em função dos meses de coleta. ....	25
FIGURA 6. 2- Variação da concentração de Hg total no afluente da estação em função do pH – Outubro de 2017 a Julho de 2018. ....	27
FIGURA 6. 3- Variação da concentração de Hg(0) mediante adição de Hg <sup>2+</sup> em função do pH no afluente da estação - Outubro de 2017 a Julho de 2018. ....	29
FIGURA 6. 4- Variação da concentração de Hg total do efluente do reator UASB em função do pH - Outubro de 2017 a Julho de 2018.....	30
FIGURA 6. 5- Variação da concentração de Hg(0) mediante adição de Hg <sup>2+</sup> em função do pH - Outubro de 2017 a Julho de 2018. ....	30
FIGURA 6. 6 - Correlação entre as concentrações de Hg total e concentrações de carbono orgânico dissolvido no efluente do reator UASB. ....	31

## RESUMO

AVALIAÇÃO DA GERAÇÃO DE Hg(0) EM REATOR ANAERÓBIO DE FLUXO ASCENDENTE DE ETE. O mercúrio é um metal de grande mobilidade e toxicidade no ambiente. A compreensão de diferentes aspectos do seu ciclo biogeoquímico é de fundamental importância para o gerenciamento deste poluente global. Diferentes processos bióticos e abióticos são responsáveis pela sua transferência entre fases, envolvendo o meio aquoso e a atmosfera, fazendo com que ambientes aquáticos contaminados e águas residuárias atuem também como emissores e/ou reemissores de mercúrio. A atualidade da preocupação com este tipo de contaminação ambiental pode ser atestada pela recente Convenção de Minamata, um acordo assinado em 2013 por 140 países, promulgado pelo Brasil em 14 de agosto de 2018 e que prevê a redução das emissões globais de mercúrio. Tal acordo trata tanto do controle de fontes quanto de restrições de uso, sendo o Brasil um de seus signatários. O foco do estudo tem sido a determinação de mercúrio total (HgT) e Hg(0) em amostras de esgoto bruto e efluente do reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE- Monjolinho) da cidade de São Carlos-SP, utilizando a técnica de Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS), uma estratégia que permite a obtenção de limites de detecção com valores sub  $\text{ng L}^{-1}$ , valor este suficientemente baixo para possibilitar a quantificação em qualquer das matrizes de interesse. As análises foram realizadas no intervalo de outubro de 2017 a julho de 2018, em amostras coletadas mensalmente. As concentrações médias para HgT, em  $\text{ng L}^{-1}$ , foram de  $24,4 \pm 9,7$  para o afluente da estação e  $21,9 \pm 9,3$  para o efluente do reator anaeróbico. Os resultados permitiram observar que tanto o HgT bem como o Hg(0) no afluente possuem correlação com o pH, onde em maiores valores de pH houve uma tendência de formação de Hg(0) e conseqüentemente menores concentrações de HgT e em pH com valor menor a tendência é de conter maiores concentrações de HgT e menor formação de Hg(0). Correlações entre HgT, Hg(0) e carbono orgânico dissolvido (COD) mostraram que nas amostras de efluente quanto maior a concentração de COD, encontra-se maior concentração de HgT e menor concentração de Hg(0), amparando a hipótese da capacidade complexante da matéria orgânica (MO). Nas amostras de afluente essa tendência foi observada de forma mais sutil nos resultados. Em relação ao Hg(0), os resultados obtidos no período estudado mostraram que tanto as amostras do afluente da estação e efluente do reator majoritariamente reduziram quimicamente o  $\text{Hg}^{2+}$  adicionado nas amostras, porém notou-se que com o passar do tempo essa tendência é diminuída. Foi encontrada uma capacidade de redução de Hg(II) até Hg(0) tanto no afluente da estação, quanto no efluente do reator. Frente às adições de  $\text{Hg}^{2+}$  observou-se uma formação de Hg(0) no afluente da ordem de 29 a  $2100 \text{ pg L}^{-1}$  e no efluente do reator, da ordem de 23 a  $570 \text{ pg L}^{-1}$ . Um balanço de massas que leva em consideração a emissão anual da ETE em termos de HgT, aponta para valores afluente de 461 g e efluente de 414 g, chegando-se a uma remoção de  $47 \text{ g ano}^{-1}$ , valor este que está particionado entre incorporação ao lodo e emissão para a atmosfera após redução.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio, Emissão de Mercúrio, Fontes de Mercúrio, Formação de Hg(0), Tratamento Anaeróbico de Esgotos.



## ABSTRACT

EVALUATION OF THE GENERATION OF Hg(0) IN UP FLOW ANAEROBIC REACTOR OF WWTP. Mercury is a metal of high mobility and toxicity in the environment. The understanding of different aspects about its biogeochemical cycle is of fundamental importance for the management of this global pollutant. Different biotic and abiotic processes are responsible for the transfer between phases, involving the aqueous environment and the atmosphere, causing contaminated aquatic environments and wastewater to also act as emitters and/or remitters of mercury. The current concern about this type of environmental contamination can be attested by the recent Minamata Convention, an agreement signed in 2013 by 140 countries, promulgated by Brazil on August 14, 2018 and which provides the reduction of global mercury emissions. This agreement is both the source control as use restrictions, and Brazil is one of the signatories. The aim of this study was to determine the total mercury (HgT) and Hg(0) in samples of raw sewage and effluent from the Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB) of the wastewater treatment plant (ETE-Monjolinho) in the city of São Carlos-SP, using a cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS), a strategy that allows the limits of detection less than  $\text{ng L}^{-1}$ , which is low enough to allow quantification in any of the matrices of interest. The analyzes were performed between October 2017 and July 2018, in samples collected monthly. The mean concentrations for HgT in  $\text{ng L}^{-1}$  were  $24.4 \pm 9.7$  for the station's affluent and  $21.9 \pm 9.3$  for the anaerobic reactor effluent. The results showed that both HgT as well as Hg(0) in the affluent have a correlation with the pH, where in higher pH there is a higher formation of Hg(0) and consequently lower concentrations of HgT and in pH with lower values the tendency is to contain higher concentrations of HgT and lower formation of Hg(0). Correlations between HgT, Hg(0) and dissolved organic carbon (DOC) showed that in the effluent samples as the higher DOC concentration had higher concentration of HgT and lower concentration of Hg(0), supporting the hypothesis of the complexing capacity of organic matter (OM). In the affluent samples this trend was observed more subtly in the results. Regarding to Hg(0), the results obtained in the studied period show that both samples from the station's effluent and reactor effluent mostly immediately reduced the added  $\text{Hg}^{2+}$  in the samples, but it was noticed that with the passage of time this tendency has decreased. A reduction capacity of Hg(II) to Hg(0) was found in both the affluent and the reactor's effluent. In the presence of  $\text{Hg}^{2+}$  additions, a formation of Hg(0) in the affluent of the order of 29 to 2100  $\text{pg L}^{-1}$  and in the effluent of the order of 23 to 570  $\text{pg L}^{-1}$  was observed. A mass balance that takes into account the annual emission of the WWTP in terms of HgT, points to affluent values of 461 g and 414 g effluent, reaching a removal of  $47 \text{ g year}^{-1}$ , a value that is partitioned between incorporation to the sludge and emission into the atmosphere after reduction.

**KEYWORDS:** Biogeochemical Cycle of Mercury, Mercury Emission, Mercury Sources, Hg(0) Formation, Anaerobic Wastewater Treatment.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. Legislação .....	10
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	12
3.1. Objetivo Geral .....	12
3.2. Objetivos Específicos .....	12
<b>4. ÁREA DE ESTUDO</b> .....	13
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	15
5.1 Materiais .....	15
5.1.1 Soluções e Reagentes .....	15
5.2 Métodos .....	16
5.2.1. Amostragem e conservação das amostras .....	16
5.2.2. Determinação de Hg Total (HgT) .....	17
5.2.2.1. Extração e pré-concentração das amostras .....	17
5.2.3. Determinação de Hg gasoso (Hg(0)) .....	19
5.2.4. Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS) .....	21
5.2.5. Determinação da Condutividade, pH e potencial redox .....	24
5.2.6. Determinação de Carbono Orgânico Total .....	24
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
6.1. Balanço de massas .....	35
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	37
<b>8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	39
<b>Apêndice</b> .....	46

## 1. INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal naturalmente presente em todos os compartimentos ambientais. Em decorrência de atividades antrópicas, referentes à mineração, ao uso de combustíveis fósseis, diversas utilizações do metal em atividades industriais, confecção de termômetros e dispositivos elétricos bem como em restaurações dentárias, este elemento tem sido retirado de reservas naturais onde estava originalmente imobilizado e transferido para compartimentos nos quais passa a exibir uma grande dinâmica (PACYNA et al., 2016; STREETS et al., 2017; UNEP, 2013).

Uma vez na hidrosfera e atmosfera, este metal apresenta uma grande mobilidade e capacidade de interconversão em diferentes espécies químicas, tanto por mecanismos bioticamente mediados, quanto por mecanismos abióticos (GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017; RUMAYOR et al., 2017; SCHROEDER e MUNTHE, 1998).

Tal dinâmica envolve reações redox, facilitadas pela presença de receptores de elétrons e material particulado com poder de estimular mecanismos de catálise heterogênea. Na atmosfera, o entendimento dos mecanismos que ocorrem na superfície do material particulado se constitui numa fronteira da ciência para o entendimento do ciclo deste metal, o que implica em uma aspecto chave no seu transporte a longas distâncias e caracterização do mercúrio como poluente global (ARIYA et al., 2015).

Cerca de 95% do Hg presente na atmosfera está na forma de vapor elementar (Hg(0)). A maior parte do Hg existente em águas, solos e sedimentos está sob a forma inorgânica Hg(II), sendo a forma predominante na biota o metilmercúrio (metil-Hg) (BECKERS e RINKLEBE, 2017).

Em virtude da baixa reatividade e baixa solubilidade do Hg(0) em água pura, este tende a interagir pouco com as chuvas, apresentando um tempo de residência na atmosfera de cerca de um ano. Tal fato favorece a sua dissipação e transporte em uma proporção global (FADINI e JARDIM, 2001; GUSTIN et al., 2016; SCHROEDER e MUNTHE, 1998).

De forma resumida, o fluxo do mercúrio entre o ar e a água se apresenta da seguinte forma: O Hg presente no ar pode adentrar no sistema aquático por deposição de Hg ligado ao material particulado ou por meio de chuvas e aerossóis. A partir do momento em que o Hg é introduzido no sistema aquático, ocorrem diversas reações químicas e fotoquímicas que podem oxidar ou reduzir o Hg, convertendo-o em outras espécies. Na oxidação de Hg(0) ocorre a sua conversão em Hg<sup>2+</sup>, espécie que é disponível para sofrer metilação. Na reação de redução, as espécies Hg<sup>2+</sup> presentes no sistema são convertidas em Hg(0), contribuindo para a evasão dessa espécie para a atmosfera (CESÁRIO et al., 2017; FITZGERALD et al., 1991; GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

Em ambientes pobres em receptores de elétrons e conseqüentemente redutores, um mecanismo especialmente importante passa a ter lugar. Se trata da ação de bactérias redutoras de sulfato, que têm a capacidade de favorecer a formação de uma espécie organometálica, que é o metil-Hg (PARKS et al., 2013.; PODAR et al., 2015).

O metil-Hg é a forma mais preocupante do mercúrio no meio ambiente por ser altamente tóxico. A formação desta espécie química ocorre quando o mercúrio inorgânico é convertido em orgânico e passa a exibir elevada capacidade de interação com diversas formas de vida, nos diferentes níveis tróficos, apresentando uma grande capacidade de bioacumulação, associada à biomagnificação ao longo da cadeia alimentar (BISINOTI e JARDIM, 2004; PARKS et al., 2013).

As contaminações por mercúrio são mais perceptíveis em organismo de final de cadeia, tal qual a espécie humana. Em seres humanos o poder deletério do mercúrio é denotado por sintomas clínicos associados à sua neurotoxicidade, bem como por efeitos nocivos aos rins e fígado (Cl et al., 2015; UNEP, 2013).

O interesse internacional e das comunidades científicas intensificou-se após a contaminação por mercúrio que ocorreu em Minamata por volta de 1953, causada pelo lançamento de águas residuárias que continham metil-Hg, levando muitas pessoas à óbito, marcando o episódio como “Doença de Minamata” (ETO et al., 2010).

Diversas iniciativas e programas internacionais foram criados para identificar, quantificar e reduzir esse poluente neurotóxico por todo mundo, como por exemplo, a Convenção de Minamata e a Conferência Mundial sobre Hg intitulada

“Mercury as a Global Pollutant” (Mercúrio como poluente global), que ocorre desde o ano de 1990 até os dias atuais, tendo por objetivo expor os diversos estudos realizados atualmente pela comunidade científica (HORVAT, 2002). No Brasil, foi promulgada a Convenção de Minamata sobre Mercúrio, por meio do decreto nº 9.470, de 14 de Agosto de 2018, tendo como objetivo “proteger a saúde humana e o meio ambiente das emissões e liberações antropogênicas de mercúrio e de compostos de mercúrio”.

O esgoto industrial em mistura com o efluente doméstico, contendo inclusive resíduos de consultórios dentários, é uma das fontes de Hg para o ambiente, bem como descarte não apropriado de termômetros e lâmpadas, deposição atmosférica contendo Hg oriundo principalmente da queima de combustíveis fósseis, escoamento superficial urbano que arrasta, dentre outros materiais, resíduos particulados de emissões veiculares (LIU et al., 2018; MAO et al., 2016).

Frente à esse quadro surgiu a preocupação de avaliar a hipótese da E.T.E. - Monjolinho possuir em seus tratamentos a capacidade de reduzir quimicamente o Hg presente e formar mercúrio metálico passível de emissão para a atmosfera na forma de Hg(0), constituindo assim uma fonte de emissão para o ambiente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O mercúrio é o único metal líquido a temperatura ambiente. Existem três estados de oxidação para o mercúrio, sendo o Hg(0) conhecido como mercúrio elementar ou mercúrio metálico, o Hg(I) chamado de monovalente ou íon mercuroso e o Hg(II) denominado de divalente ou íon mercuríco. Conforme o estado de oxidação apresentado, o Hg pode ter diferentes propriedades e comportamentos químicos(HAZEN et al., 2012).

As maiores reservas naturais de mercúrio encontram-se em: Idrija, Eslovênia; Monte Amiata, Itália; New Idria, Califórnia; McDermitt, Nevada e na cidade de Almadém, Espanha. Documentos apontam Almadém como o local em que ocorreu a maior exploração de mercúrio do mundo, com registros de pelo menos dois mil anos atrás. Este metal pode ser encontrado de diversas maneiras no meio ambiente: como mercúrio metálico, como calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), como óxido de mercúrio ( $\text{HgO}$ ) e como sulfeto de mercúrio ( $\text{HgS}$ ), este último é o principal minério utilizado para extração de mercúrio, também conhecido como cinábrio(CLARKSON, 1994; HAZEN et al., 2012; RUMAYOR et al., 2017).

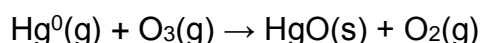
Aproximadamente 47,5% das emissões antrópicas têm origem na Ásia e 17% na África. Em ambiente aquático, a China e a Índia são responsáveis por 51% do Hg presente em lagos e rios ao redor do mundo. (KOCMAN et al., 2017; PACYNA et al., 2016). Evasões oceânicas chegam à aproximadamente 2900 toneladas por ano de Hg(0). Além disso, cerca de 4000 à 6300 ton ano<sup>-1</sup>de Hg(0) advém de reemissões, sejam elas de fontes naturais ou antropogênicas. Estima-se que 44,5 a 226 toneladas de Hg(0) são emitidos pela União Europeia e 34,3 a 139 toneladas pela América do Norte, com contribuições de 4,5 e 3,1 % no mundo, respectivamente (SIMONE et al., 2016; STREETS et al., 2017; UNEP, 2013; ZHANG et al., 2016).

O mercúrio possui um ciclo biogeoquímico, que envolve: transporte atmosférico, deposições em oceanos, rios, solos e sua reemissão. Naturalmente, este elemento adentra no ambiente mediante erupções vulcânicas e atividades geotérmicas, sendo estas responsáveis por 10% do Hg presente na atmosfera. Porém, o homem vem ao longo dos anos alterando esse ciclo natural do mercúrio por meio da mineração de ouro artesanal, combustão de carvão, refino de metais, extração de prata, produção de

cimento e descarte de resíduos que contém Hg. Estes são responsáveis por cerca de 1960 toneladas de mercúrio emitidas anualmente. Tal fato tem aumentado a concentração desse metal nos reservatórios ambientais, afetando o meio ambiente e os seres humanos (UNEP, 2013;ARYIA et al., 2015).

O mercúrio metálico (Hg(0)), sendo este volátil, possui grande facilidade de se incorporar na atmosfera sob a forma de vapor. Além disso, o Hg(0) possui baixa solubilidade em água fazendo com que tenha um tempo de residência na atmosfera de aproximadamente um ano. Com isso o Hg(0) pode ser transportado por longas distâncias pelo ar, contaminando áreas distantes da sua fonte inicial, caracterizando-o como poluente global(FRITZGERALD et al., 1998; FADINI e JARDIM, 2001; ARIYA et al., 2015).

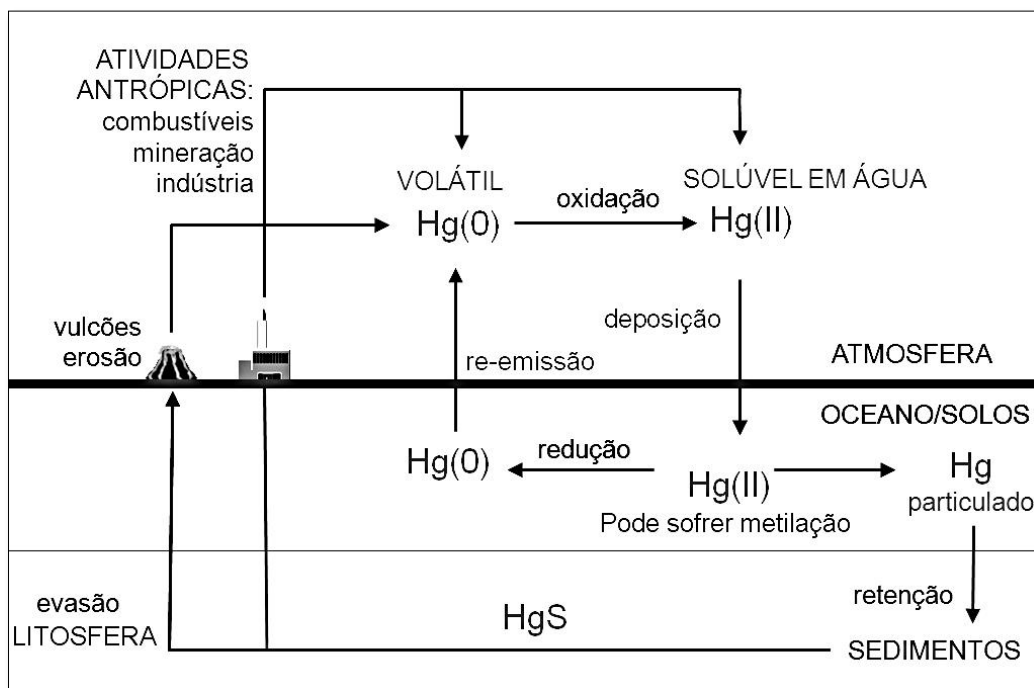
Os mecanismos que envolvem a remoção do Hg(0) da atmosfera e, conseqüentemente a sua deposição em sistemas aquáticos e terrestres se dá por meio de diversas reações químicas relacionadas com a sua transformação em Hg<sup>2+</sup>. O ozônio é um dos oxidantes mais importantes na atmosfera(SNIDER et al., 2008):



Uma vez que o Hg é introduzido no sistema aquático, este pode se ligar a partículas suspensas, interagir com a matéria orgânica ou ainda por meio da ação microbiana, ser convertido em metil-Hg, uma substância considerada altamente tóxica, capaz de bioacumular e biomagnificar ao longo da cadeia alimentar. Conseqüentemente essas reações irão influenciar o seu destino no meio ambiente(CHIASSON-GOULD et al., 2014; KLAPSTEIN et al., 2018).

Na figura 2.1 é mostrado um esquema geral do ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente, apontando as principais reações que ocorrem na atmosfera, águas e sedimento.

FIGURA 2. 1- Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio(Adaptado de JACOB, D.J., 2015).



As reações de redução que podem ocorrer no ambiente aquático são de suma importância porquanto o produto dessas reações será a conversão do  $Hg^{2+}$  em  $Hg(0)$ , sua espécie volátil. No ambiente aquático, diversos fatores podem contribuir para a redução do mercúrio e como consequência, sua reemissão para a atmosfera, tal como: matéria orgânica dissolvida, radiação solar, espécies fotoreativas, partículas suspensas e processos biológicos (GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

Em Yellow Sea, no leste da Ásia, foi comprovado que a alta incidência solar durante o verão proporcionou a formação de  $Hg(0)$  na água do mar e assim sua emissão para a atmosfera por meio de fluxo da água/ar, aumentando os níveis de concentração de mercúrio elementar gasoso na atmosfera. Os autores indicaram que, em virtude da existência de fontes de emissão antropogênicas de Hg ao leste da China, houve um aumento significativo no valor da concentração de Hg na atmosfera sobre as regiões atingidas pelos ventos oriundos da área de emissão (CI et al., 2015).

Um fator relevante a ser considerado no equilíbrio redox do mercúrio é o valor do pH do meio no qual se encontra o metal. CHAKRABORTY e colaboradores (2015) constataram a redução de  $Hg(II)$  por ácidos húmicos (AH) em condições ácidas



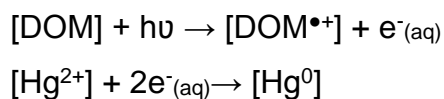
(pH 4,0). Já em condições alcalinas foi observado maior complexação do Hg(II) com o AH.

HAITZER, AIKEN, e RYAN (2003) realizaram um estudo onde foi possível constatar que a complexação de Hg(II) à matéria orgânica dissolvida (MOD) diminuiu conforme diminuição do pH, denotando que os prótons presentes competem juntamente com o Hg(II) pelo sítio de ligação da MOD.

Em outro estudo, FAN e colaboradores (2018) constataram que a redução de Hg(II) em pH mais baixo foi menor e quando houve aumento no valor de pH a redução foi de 36,1% para 74,1%, ou seja, a redução foi favorecida. Isso pode ter ocorrido pelo fato dos íons H<sup>+</sup> presentes competirem com o Hg(II) por elétrons em pH mais baixo.

Além do pH influenciar no comportamento do Hg, a MOD presente, dependendo de sua característica, pode influenciar na redução do Hg(II) à Hg(0), acarretando na perda por evasão para atmosfera, ou pode apresentar grande capacidade complexante com o Hg, promovendo a sua biodisponibilidade para os organismos (FAGNANI et al., 2012; O'DRISCOLL et al., 2004; RAVICHANDRAN, 2004; SOERENSEN et al., 2017; ZHANG et al., 2011).

Em estudo realizado por BRATKIČ et al. (2018), foi demonstrada a capacidade da MOD mediar processos redox, atuando como doadora de elétrons contribuindo na redução do Hg<sup>2+</sup> presente na coluna d'água.



JIANG et al. (2018) estudaram a influência que a característica da MOD exerce sob a dinâmica do Hg em um sistema aquático. A MOD com elevada aromaticidade e humificação complexa fortemente com o Hg e assim reduz a concentração de Hg(II) disponível para metilação. Pode-se afirmar a partir desse estudo que o comportamento do Hg dissolvido é correlacionado com a MOD, exercendo um papel fundamental em sua mobilidade.

Ainda assim, a MOD com grupos funcionais tiolato e dissulfeto possui forte interação com o Hg. Em estudo conduzido por CHAKRABORTY et al., (2015) observou-

se que em razão do aumento na concentração de enxofre nos ácidos húmicos a complexação de Hg(II) foi incrementada, diminuindo a capacidade de redução. VUDAMALA e colaboradores (2017) notaram que quando havia maiores concentrações de Hg em sistemas aquáticos, a redução de Hg(II) por substâncias húmicas também aumentava. Porém, no caso de substâncias húmicas contendo enxofre ou grupos funcionais com oxigênio estas minimizavam a capacidade de redução de Hg(II).

O papel das bactérias na mobilidade de Hg, tal como metilação, desmetilação e redução também deve ser destacado. Segundo HELLAL e colaboradores (2015) as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias redutoras de ferro (BRFe) presentes em ambiente anaeróbio influenciam no destino do Hg no sistema aquático, uma vez que ocorre metilação durante o processo de redução bacteriana bem como precipitação de HgS e FeS ao final dos experimentos. Em estudo realizado por CHIASSON-GOULD et al., (2014), foi constatado que a MOD lábil complexa rapidamente com o Hg<sup>2+</sup> recém depositado no ambiente. À medida que a concentração de MOD aumentava, observou-se um aumento na biodisponibilidade de Hg<sup>2+</sup> para bactérias e assim, em menos de 24 horas foi produzido o metil-Hg, uma neurotoxina bioacumulável.

ZHAO et al., (2017) estudou o comportamento que a MOD com grupo funcional tiol, forte complexante de Hg, exerce sobre as bactérias anaeróbias redutoras de ferro (BRFe) e as redutoras de sulfato (BRS). Os autores, baseados em seus resultados, assinalaram que as BRS possuem maior capacidade de absorção de Hg do que as BRFe. Portanto, a metilação de Hg será dependente do tipo de espécie de bactérias dominantes no ambiente.

Existem bactérias capazes de desmetilar o Hg e assim formar Hg(0), como apresentado em uma pesquisa realizada por LU et al., (2016) na qual analisou o processo de degradação de metil-Hg por bactérias anaeróbias redutoras de ferro (*Geobacter bemidjensis* Bem). Estas bactérias podem reduzir Hg(II), oxidar Hg(0) e produzir metil-Hg. Nesse estudo, foi possível observar desmetilação redutora para a degradação do metil-Hg, tendo como principal produto a formação de Hg(0). A bactéria *Escherichia coli* redutora de Selenito se apresentou resistente ao Hg<sup>2+</sup> e capaz de remover Hg<sup>2+</sup> por meio de precipitação como HgCl ou HgSe e por meio da volatilização

de Hg(0), se mostrando um microorganismo eficiente para remover Hg<sup>2+</sup> e selênio de águas contaminadas (WANG et al., 2018).

Em ensaio realizado por LIN e colaboradores (2014) foi observado que BRFe foram capazes de reduzir rapidamente o Hg(II) adicionado na amostra. Aproximadamente 65% do Hg(II) presente foi reduzido para Hg(0) gasoso pelas bactérias em cerca de 4 horas. O Hg(II) restante que não foi reduzido possivelmente estava ligado a grupos funcionais tióis (-SH) o qual inibem a redução. As diversas espécies de *Geobacter* podem ser encontradas tanto em ambientes naturais não contaminados quanto contaminados.

Conforme destacado, o Hg está presente em diversos compartimentos ambientais e a sua concentração tem aumentado de forma progressiva desde a revolução industrial. Não obstante, a presença do Hg em esgotos não pode ser menosprezada, visto que esta pode ser uma fonte significativa de disponibilização de Hg para o meio ambiente, contaminando solo, águas subterrâneas e biota (LIU et al., 2018; MUKHERJEE et al., 2004).

O esgoto é constituído por líquidos e sólidos dissolvidos que procedem do uso doméstico, industrial ou de águas que tenham sido lançadas no sistema de esgoto. O esgoto chamado bruto é o efluente que adentra na estação de tratamento. É caracterizado como uma mistura quimicamente complexa de difícil definição, possuindo compostos orgânicos e inorgânicos que advêm da vida animal, vegetal e de decomposições. Compostos estes que possuem carbono, hidrogênio e oxigênio, além de nitrogênio e enxofre, no qual muitas das bactérias presentes no esgoto são capazes de utilizar os compostos orgânicos existentes como fonte de energia, degradando-os (MURALIKRISHNA e MANICKAM, 2017).

Estudos a respeito da presença de Hg em esgotos vêm sendo conduzidos ao longo dos anos. GILMOUR e BLOOM (1995) realizaram um estudo na estação municipal de tratamento de esgoto em Fritz Island, a qual estava contaminada por Hg elementar. O objetivo era investigar a formação de metil-Hg durante os tratamentos e a sua mobilidade na estação, principalmente para o lodo e para o corpo receptor de água. Foi observada uma significativa produção de metil-Hg em que o Hg elementar contaminante na estação tinha sua mobilidade facilitada via oxidação para Hg(II) e sua dissolução por meio da formação de metil-Hg.

Com o intuito de estimar a quantidade de Hg lançado em ambientes aquáticos e em outros locais, tais como aterros, plantações e atmosfera na China, LIU et al., (2018) estimaram a quantidade de HgT e metil-Hg presente em esgoto municipal. Seus resultados apontaram que 23 toneladas de HgT foram lançados em ambientes aquáticos por meio do esgoto municipal, e devido à incineração de lodo de esgoto foi possível observar um aumento no lançamento de Hg para a atmosfera no período entre 2001 e 2015.

MAO e colaboradores (2016) observaram em seu estudo na ETE de Jiaozuo, China, que tanto HgT quanto metil-Hg se ligavam principalmente aos sólidos suspensos presentes no esgoto. Os resultados apontaram que mais de 80% do HgT que adentrou na ETE foi encontrado presente no lodo e mais de 70% do metil-Hg presente no efluente foi degradado, concluindo que a ETE se mostrou um significativo sumidouro de Hg presente no esgoto e que os lodos são uma fonte considerável de Hg para o meio ambiente.

## **2.1. Legislação**

Com validade em todo o território nacional, a Instrução Normativa nº31/2009 especifica os resíduos de origem industrial por meio de um catálogo, com o propósito de planejar e elaborar uma política de atuação, tendo como objetivo a redução da geração e o correto descarte de resíduos perigosos.

A importação de Hg é controlada pelo IBAMA, Lei nº 6.938/1981, regulamentada pelo Decreto nº 97.634/1989, que estabelece a obrigatoriedade do cadastramento das pessoas físicas e jurídicas que importem ou comercializem o mercúrio metálico. A utilização do mercúrio em atividade de extração de ouro no Brasil é proibida exceto quando esta atividade tem o aval do órgão ambiental competente. Logo, o metal utilizado nas regiões de garimpo é clandestino, pois utilizam mercúrio contrabandeado.

A Resolução CONAMA nº 357/05 “dispõe sobre a classificação dos corpos de água” além de estabelecer medidas as quais indicam limites máximos de concentração para alguns contaminantes, dentre eles o mercúrio total, em águas doces, salinas e salobras. Também nesta resolução são estabelecidas as condições e

padrões para o lançamento de efluentes. Esta resolução passou por duas alterações: (1) Resolução nº 410/2009 onde prorrogou “o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357”. (2) Resolução nº 430/2011 a qual “dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357/05”.

A classificação das águas doces é dividida em: classe especial; classe 1; classe 2; classe 3 e classe 4, segundo a Resolução CONAMA 357/2005.

Cabe destacar que o limite de mercúrio total para águas doces, salinas e salobras não excede a concentração de  $0,0002 \text{ mg L}^{-1}$  de Hg e para o lançamento de efluentes o limite é de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para emissões atmosféricas a Resolução CONAMA nº 316/02 estabelece limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos por sistema de tratamento térmico, sendo determinado o limite de  $0,28 \text{ mg Nm}^{-3}$  para emissão de mercúrio, cádmio e tálio e a Resolução CONAMA nº 264/99 estabelece “procedimentos, critérios e aspectos técnicos específicos de licenciamento ambiental para o co-processamento de resíduos em fornos rotativos de clínquer, para a fabricação de cimento”, sendo o limite máximo de emissão de mercúrio de  $0,05 \text{ mg Nm}^{-3}$  corrigido a 7% de  $\text{O}_2$  (base seca).

Cabe destacar que o CONAMA publicou em 2007 a moção nº 085/2007, a qual teve por objetivo propor ao Ministério do Meio Ambiente “a criação de uma política nacional de Mercúrio”, alertando sobre os riscos toxicológicos e propondo a adoção de metas para reduzir as emissões de Hg por meio de atividades antropogênicas e eliminação de todas as formas de uso de Hg.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a possibilidade e potencialidade de formação de Hg(0) em sistemas anaeróbios de tratamento de esgotos sanitários.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos são:

(a) Quantificar as concentrações de Hg total e Hg(0) presentes nos afluentes da estação e no efluente do reator anaeróbio da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE - Monjolinho) do município de São Carlos.

(b) Avaliar a formação de Hg(0) a partir de adições de Hg<sup>2+</sup> em esgoto bruto e após realizado o tratamento biológico, de modo a verificar a possibilidade de formação de Hg(0) por ETE anaeróbias.

#### **4. ÁREA DE ESTUDO**

##### **Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos – SP (ETE - Monjolinho)**

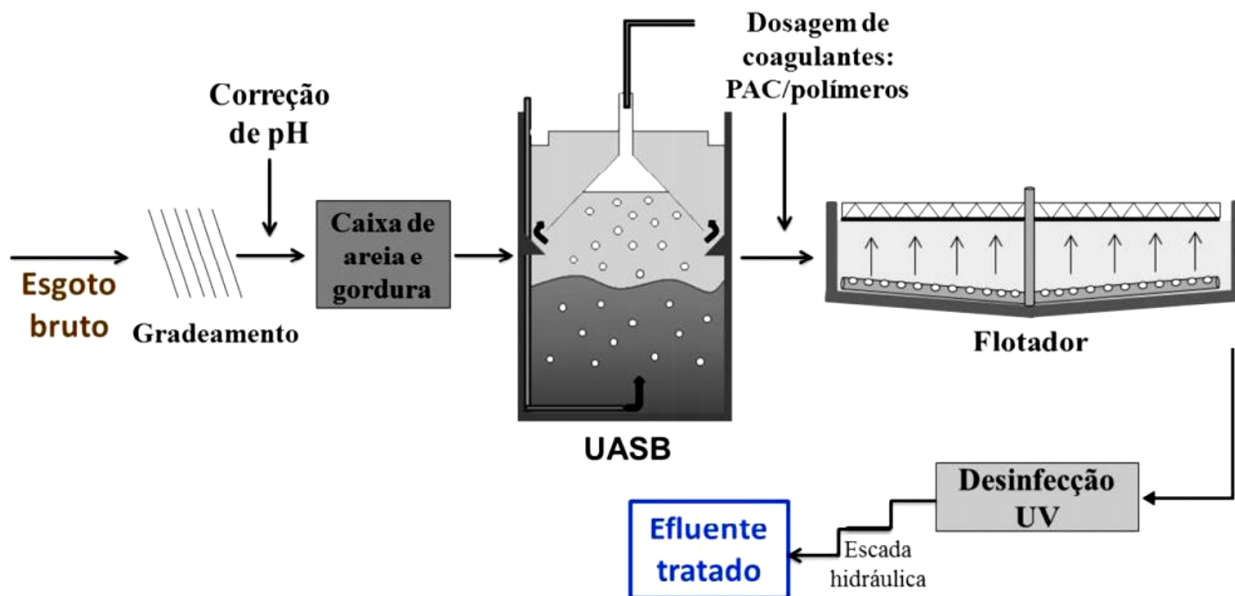
A Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE-Monjolinho) teve a sua inauguração no ano de 2008 e é administrada pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), autarquia da Prefeitura. A ETE-Monjolinho trata os efluentes sanitários e industriais da cidade de São Carlos, operando atualmente com uma vazão média de  $600 \text{ L s}^{-1}$  e uma carga orgânica de aproximadamente 12 toneladas de DBO por dia (CETESB, 2015).

Primeiramente o esgoto ao entrar na ETE há eventual adição de cal para correção do pH do mesmo em seguida passa por um tratamento preliminar, onde este constitui em um sistema de gradeamento para remoção de sólidos grosseiros, medidor de vazão, caixa de areia e caixa de gordura.

Após o tratamento preliminar, o esgoto é encaminhado para o tratamento biológico, o qual é realizado em dois módulos de reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA) ou UASB (do inglês upflow anaerobic sludge blanket), operando em paralelo. Em seguida, o efluente é direcionado para o tratamento físico-químico, que se inicia com a adição de agentes coagulantes como polímero e policloreto de alumínio (PAC) seguido da mistura rápida na unidade de coagulação. Após essa etapa, o efluente passa pela unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) onde ocorre a clarificação do efluente. Na etapa final, o efluente passa por desinfecção com irradiação de luz ultravioleta, e assim lançado no Rio do Monjolinho, classe IV.

A ETE-Monjolinho desidrata o lodo gerado nos reatores UASB e nos tratamentos físico-químicos e dispõem em aterros sanitários. Na FIGURA 4.1 é apresentado esquematicamente o funcionamento da estação de tratamento de esgoto. O tempo de retenção hidráulico da ETE-Monjolinho é de 11 horas e eficiência de remoção da carga orgânica de 90,7% (CETESB, 2015).

FIGURA 4. 1- Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE-Monjolinho) (CAMPANHA, 2015).





## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

- Micropipetas e ponteiros descartáveis (100, 250, 500 e 1000 µL) para transferência de volumes precisos para diluição do padrão de mercúrio.
- Balões volumétricos (100 e 1000 mL) para diluições.
- Colunas de vidro, onde é colocada a areia de quartzo recoberta com ouro (AFS-24).
- Sistema de purificação de água marca Millipore, modelo Direct-Q
- Luvas de procedimentos de borracha nitrílica não estéril, para evitar a contaminação.
- Areia de quartzo recoberta com ouro da marca Brooks Rand®(AFS-24), para a pré-concentração do mercúrio.
- Espectrômetro de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS) (modelo Brooks Randmod III), para determinação do Hg total na amostra.
- pHmetro portátil da marca Digimet modelo DM-2P, previamente calibrado, utilizando um eletrodo de platina(Modelo: DMR-CP2), para realização de medições de potencial redox e combinado de pH (DME-CV2), para a realização de medições de pH.
- Condutivímetro da marca MS Tecnopon modelo mCA 150 para medições da condutividade.
- Garrafa PET de 500 mL, usada como frasco para purga, como também para coleta de amostras de água.
- Lã de vidro, usada para fixar a areia de quartzo recoberta por ouro na coluna de vidro.
- Temporizador usado no controle de tempo de aquecimento e resfriamento da coluna analítica.

#### 5.1.1 Soluções e Reagentes

- Solução de Cloreto Estanoso ( $\text{SnCl}_2$  - Vetec) 20 % m/v preparada em ácido clorídrico (HCl - Merck) 10 % v/v para reduzir as espécies ionizadas de mercúrio à forma  $\text{Hg}(0)$ , e purgada por 45 minutos com argônio purificado através da

passagem por uma coluna de areia de quartzo recoberta por ouro, para remover contaminações por Hg.

- Solução de Cloreto de Bromo preparada através de dissolução de 11,0 g de  $\text{KBrO}_3$  (Riedel) e 15,0 g de KBr (Carlo Erba) em 200 mL de água destilada, seguida de cuidadosa e lenta adição de 800 mL de HCl concentrado (Merck), para conservação da amostra e destruição da matéria orgânica na amostra de água.
- Solução padrão de mercúrio (Merck),  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , para construção da curva analítica.
- Cal sodada (mistura 1+1 de óxido de cálcio, CaO, e hidróxido de sódio, NaOH), para reter a umidade de vapores de umidade e/ou ácidos do gás argônio.
- Solução de ácido sulfúrico concentrado (Merck).
- Solução de ácido nítrico concentrado (Merck).
- Solução de permanganato de potássio 7,5 % m/v (Merck).
- Solução de persulfato de potássio 8,0 % m/v (Merck).
- Solução de cloridrato de hidroxilamina 15 % m/v.

## 5.2 Métodos

### 5.2.1. Amostragem e conservação das amostras

As amostras foram coletadas mensalmente na entrada da estação e na saída do reator UASB da Estação de Tratamento de Esgotos de São Carlos (ETE-Monjolinho), utilizando-se galões de 5 litros. As amostras foram coletadas de forma composta, ou seja, coletadas de hora em hora, por um período de 24 horas e em seguida misturadas. As amostras ao chegarem ao laboratório eram separadas em garrafas PET de 500 mL, sendo reservadas para análise de Hg(0) e HgT. As amostras separadas para Hg(0) foram analisadas no mesmo dia e as amostras destinadas para HgT eram congeladas como forma de preservação até a análise.

Com base em estudo feito por FADINI e JARDIM, (2000), o uso de garrafas PET, apresenta a vantagem do custo em relação aos frascos de teflon e resistência mecânica em comparação com o vidro. Adicionalmente, as garrafas PET foram validadas para uso na amostragem e no armazenamento de mercúrio,

dispensando o trabalho de pré-tratamento de descontaminação, que é consumidor de tempo e gerador de resíduos. Após um único uso, as garrafas de PET são lavadas e encaminhadas para reciclagem.

## **5.2.2. Determinação de Hg Total (HgT)**

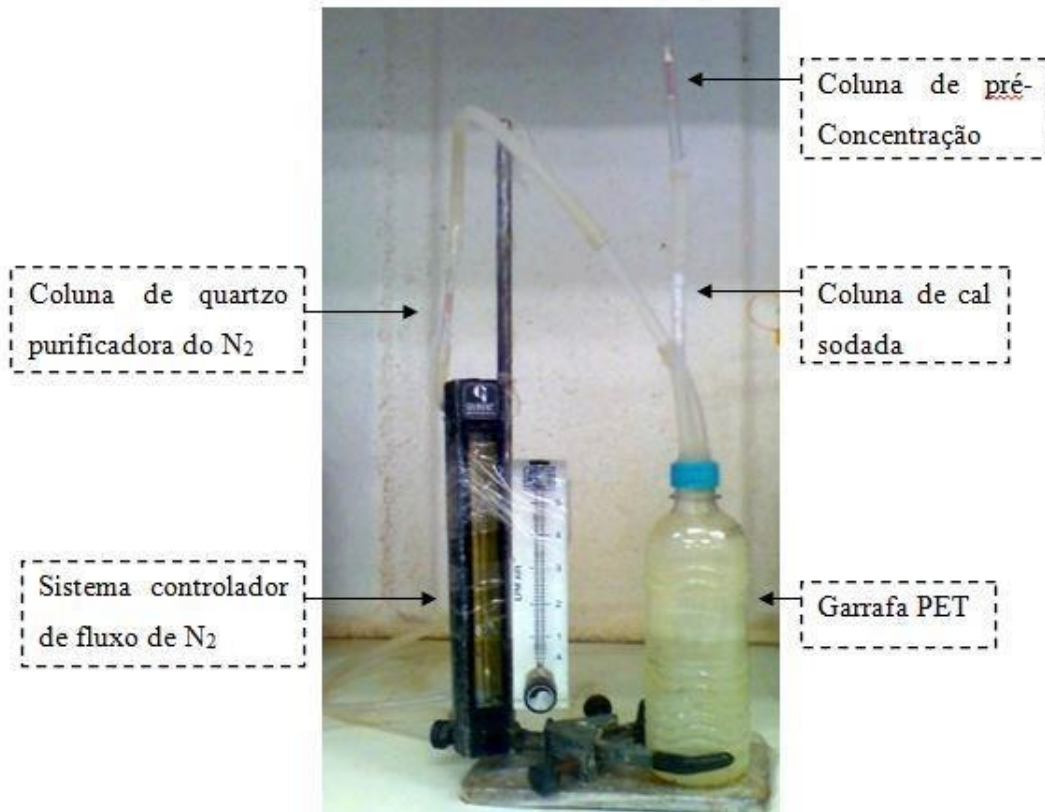
### **5.2.2.1. Extração e pré-concentração das amostras**

Para a determinação da concentração de Hg total, as amostras foram deixadas descongelando em temperatura ambiente. Após total descongelamento, foi adicionado 3,0 mL da solução de BrCl dentro de cada garrafa e foram deixadas digerindo por, no mínimo, 40 minutos. O BrCl tem por objetivo destruir a matéria orgânica e liberar o mercúrio na forma de  $Hg^{2+}$  (BLOOM e CRECELIUS, 1983; FADINI e JARDIM, 2001). Em seguida, retirou uma alíquota da amostra com massa conhecida para o sistema de extração.

Posteriormente, adicionaram-se 2 mL de solução 20% (m/v) de cloreto estânico ( $SnCl_2$ ) previamente purgada com  $N_2$ , com o intuito de provocar a redução do mercúrio para a sua forma elementar ( $Hg(0)$ ). Aplica-se um borbulhamento da amostra durante 15 minutos com um gás inerte ( $N_2$ ) à uma vazão de  $0,3 L min^{-1}$ , o mesmo se desprende do meio líquido, na forma de vapor frio e se amalgama na areia de quartzo recoberta com ouro, imobilizada em uma coluna.

Para melhor compreensão do sistema de extração, a figura 5.1 representa o sistema analítico utilizado neste trabalho.

FIGURA 5. 1- Sistema extrator do mercúrio.



Para garantir que não haja contaminação da garrafa PET utilizada para extração do Hg, é necessário deixá-la preenchida com água ultrapura durante todo o período em que não estiverem sendo realizadas as análises e, antes de se iniciarem os trabalhos, essa água é trocada e realiza-se uma purga em branco de 15 minutos com adição 2 mL da solução de cloreto estano para garantir que todo mercúrio residual saia do sistema.

Após uma constatação conclusiva de que o sistema foi adequadamente descontaminado, é feita uma curva analítica com uma solução padrão de  $1 \times 10^6$  ngL<sup>-1</sup> de Hg, com cinco pontos (0,25; 0,50; 0,75; 1,0 e 1,25 ng de Hg). Foram construídas curvas analíticas sempre antes das quantificações de HgT.

A solução padrão é previamente preparada a partir de uma solução em estoque com concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , ou seja,  $1 \times 10^9$  ngL<sup>-1</sup> (Merck®).

### 5.2.3. Determinação de Hg gasoso (Hg(0))

A determinação de Hg(0) foi feita a partir de purga de 15 minutos da amostra *in natura* e pré-concentração do Hg(0) liberado em coluna de quartzo ou vidro borossilicato preenchida por areia de quartzo recoberta por ouro.

Previamente às análises, preparou-se uma solução padrão com concentração de  $100 \text{ ngL}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  para ser utilizada nas adições. As amostras foram divididas em:

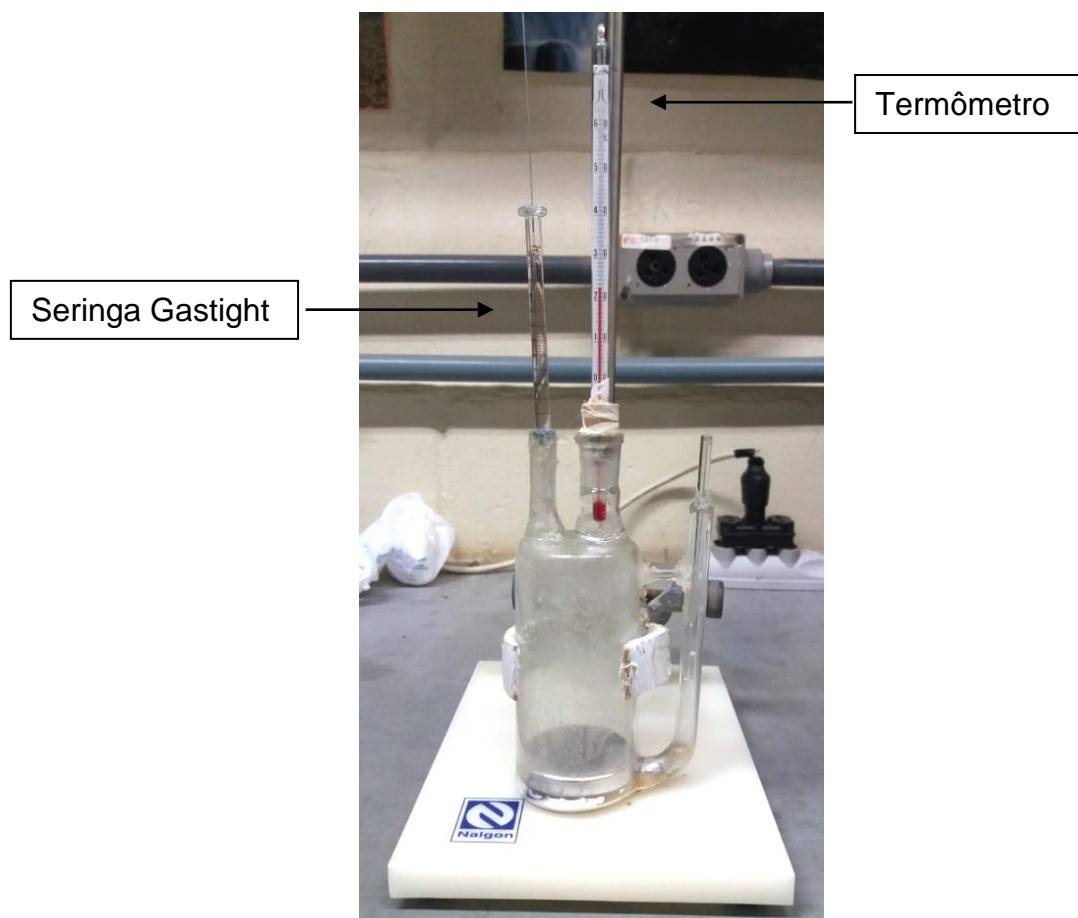
- tempo zero sem adição de  $\text{Hg}^{2+}$ : em que a determinação de Hg(0) é realizada imediatamente após a chegada das amostras ao laboratório;
- tempo zero com adição de  $\text{Hg}^{2+}$ : no qual a determinação de Hg(0) é realizada imediatamente após a adição de  $50 \mu\text{L}$  da solução padrão;
- t(1), t(2), t(3) e t(4): onde adiciona-se à essas amostras  $50 \mu\text{L}$  da solução padrão e as deixam descansando por uma hora, duas, três e quatro horas, respectivamente, para poder realizar a determinação de Hg(0).

Realizou-se a adição da solução padrão de  $100 \text{ ngL}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  para análise da capacidade de redução nas amostras.

A calibração nesse método é rápida, precisa e exata se forem tomadas algumas precauções, como por exemplo, manter o Hg líquido sem camada de óxido e a seringa Gastight (série 1000) desobstruída. A calibração foi realizada por meio da estratégia clássica de DUMAREY et al., (1985), empregando injeção de vapor saturado de Hg, conforme procedimentos descritos por da SILVA et al., (2006) e da SILVA et al., (2009).

O vapor saturado de mercúrio é retido em um frasco de vidro, contendo aproximadamente 40 mL de mercúrio metálico. A pressão interna é equilibrada à pressão atmosférica por meio de um braço lateral que possui uma abertura para que entre o ar atmosférico. A conexão com o braço lateral está abaixo do nível de mercúrio para evitar a diluição (Figura 5.2).

FIGURA 5. 2- Frasco de vidro contendo Hg no estado líquido.



Com o auxílio da seringa retira-se do sistema o vapor saturado de Hg conforme os volumes da curva analítica (0,5; 1,0 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0  $\mu\text{L}$ ), o volume de vapor de mercúrio retido na seringa é injetado na linha de quantificação, sob fluxo de Argônio, anteriormente a coluna de pré-concentração. Após a injeção, espera-se 60 segundos para garantir que o Hg tenha amalgamado no ouro que recobre a areia de quartzo da coluna de pré-concentração, para então aplicar-se a tensão e ocorrer a termodessorção do Hg.

A seringa foi pré-condicionada puxando o volume máximo de ar saturado e deixando-a por 1 dia injetada no frasco. Conforme DUMAREY e colaboradores (1985) apresentam, estando a seringa pré-condicionada, tanto a altura do pico como a área do pico são reprodutíveis a partir da primeira injeção.

Com o decorrer do tempo, o oxigênio atmosférico causa a oxidação da superfície do mercúrio. Para se restabelecer o equilíbrio entre mercúrio líquido e gasoso

é necessária a limpeza da superfície do mesmo com o auxílio de um chumaço de algodão e bastão de vidro: desse modo, o óxido de mercúrio ficará retido no algodão e a superfície do mercúrio líquido estará limpa.

A detecção é realizada pela conversão e fotomultiplicação do sinal de fluorescência do vapor frio de Hg em sinal numérico, o qual é proporcional à concentração do analito e, conseqüentemente, permite-nos quantificar o teor de mercúrio nas amostras analisadas, em comparação com uma curva analítica, realizada sempre antes das quantificações.

#### **5.2.4. Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS)**

As quantificações de HgT e Hg(0) foram realizadas por espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) (BLOOM e FITZGERALD, 1988) com pré-concentração em coluna preenchida com areia de quartzo recoberta com ouro, considerada uma técnica de alta sensibilidade (FADINI e JARDIM, 2001). Aqui o mercúrio elementar é detectado após absorver radiação Ultra Violeta no comprimento de onda de 253,7 nm e sofrer fluorescência de ressonância. A detecção é feita pela conversão e fotomultiplicação do sinal de fluorescência do vapor frio de Hg em sinal matemático proporcional a concentração do analito.

FIGURA 5. 3-Sistema de detecção: Espectrômetro de Fluorescência Atômica do Vapor Frio (CVAFS).

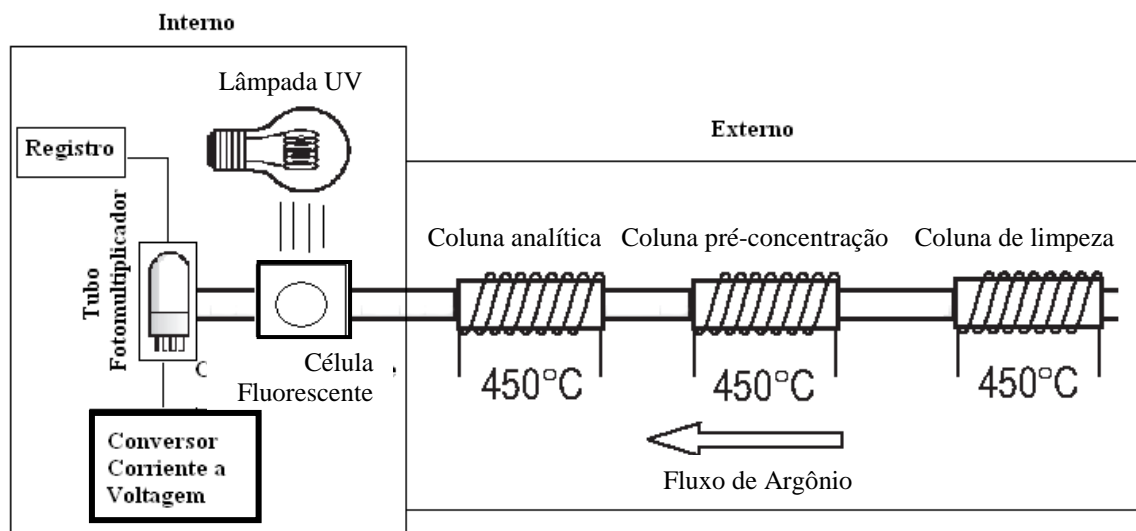


O sistema extrator é então deixado purgando por 15 minutos com amostra, em seguida a coluna de amostra é removida do sistema de pré-concentração e colocada em linha com sistema de detecção, onde o mercúrio amalgamado na areia de quartzo recoberta com ouro sofre uma dessorção térmica, retornando ao seu estado de vapor e sendo novamente amalgamado na coluna analítica. Após o aquecimento dessa nova coluna, o mercúrio sofre novamente dessorção, e é arrastado até detector por um fluxo de Argônio.

A utilização de duas colunas de amalgamação tem em vista assegurar que o metal seja sempre liberado de uma mesma coluna para o equipamento, certificando a manutenção da correlação linear entre intensidade do sinal analítico gerado e valores de concentração, dentro de uma determinada faixa linear, onde ocorre a calibração.

Na figura 5.4 é apresentada uma visão ampliada do sistema de dessorção térmica. O gás inerte de arraste (Argônio) flui da direita para a esquerda passando pelas colunas de quartzo.

FIGURA 5. 4-Sistema de dessorção térmica do CVAFS (Adaptado de CAMACHO, 2012).





A coluna analítica, a de pré-concentração (amostral) e de limpeza consistem em um tubo oco de vidro borossilicato, com diâmetro interno definido em 5,5 mm, tendo uma das extremidades a sua seção interna reduzida, que tem como finalidade segurar melhor o recheio. Este recheio é constituído de aproximadamente 0,36 g da areia de quartzo recoberta com ouro, disposta de forma homogênea, empacotada manualmente sem aplicação de pressão para que o fluxo gasoso possa passar sem resistência excessiva e presa com fibra de vidro (Figura 5.5)

FIGURA 5. 5-Coluna de quartzo preenchida com areia recoberta com ouro, retida com o auxílio de tufo de lã de quartzo em ambos os lados.



Para ocorrer a dessorção térmica do Hg amalgamado na areia de quartzo recoberta com ouro presente nas colunas é necessário o seu aquecimento da seguinte maneira:

Uma resistência de Ni-Cr ( $1,2 \Omega$ ) é contornada ao redor da coluna, na qual uma tensão entre 9,8 à 10,2 volts é aplicada com a ajuda de fios conectores do tipo garra de jacaré o qual aquece por 45 segundos, controlados por um timer (Figura 5.6).

FIGURA 5. 6- Sistema para dessorção térmica do mercúrio



Para retirar traços de Hg das colunas, realizou-se o aquecimento e esfriamento de cada uma (limpeza, amostral e analítica, nessa ordem), por no mínimo três vezes.

#### **5.2.5. Determinação da Condutividade, pH e potencial redox**

Visando uma caracterização quanto aos parâmetros que influenciam o equilíbrio redox do Hg (JARDIM et al., 2010; da SILVA et al., 2009; da SILVA et al., 2006), foram realizadas medidas de condutividade, pH e potencial redox.

#### **5.2.6. Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido**

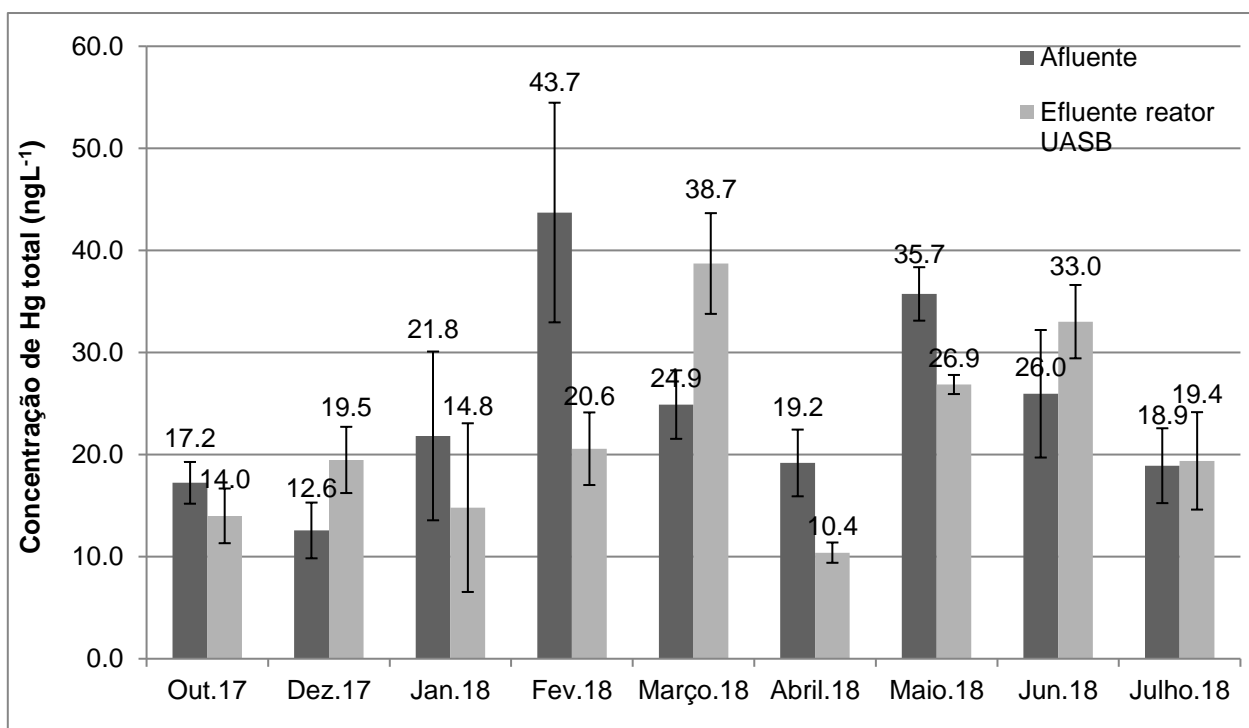
Para a quantificação de carbono orgânico dissolvido (COD) as amostras foram deixadas em repouso até total sedimentação dos sólidos presentes, injetando-se apenas o sobrenadante no equipamento, não apresentando problemas de obstrução da agulha injetora, nem comprometendo a repetibilidade dos resultados. Utilizou-se o Equipamento marca Shimadzu, modelo TOC-L, que promove a quantificação de carbono orgânico total, empregando a técnica de Oxidação Catalítica a Alta Temperatura e detecção do CO<sub>2</sub> liberado em um detector de infravermelho não dispersivo.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesse trabalho foram obtidos a partir das amostras de esgoto afluente da estação e efluente do reator UASB da ETE - Monjolinho durante o período entre outubro de 2017 à agosto de 2018, onde no mês de novembro de 2017 não houve coleta devido à manutenção na ETE.

Os resultados das concentrações de HgT das amostras de esgoto coletadas estão dispostos na figura 6.1.

FIGURA 6. 1- Variações das concentrações de Hg Total nas amostras de esgoto afluente da estação e efluente do reator UASB, em função dos meses de coleta.



A Figura 6.1 mostra variabilidade na concentração de Hg total no esgoto sob o aspecto de uma variação temporal. Não foram encontradas relações precisas e regulares entre a época do ano (período úmido e período de estiagem) e os valores de mercúrio total encontrados nas amostras de esgoto em estudo. Sendo assim, essa variabilidade temporal é prevista, visto que o esgoto doméstico é uma matriz inconstante e complexa, que pode influenciar intensamente o comportamento do Hg.

A concentração de Hg total no afluente da ETE – Monjolinho foi entre 12,6 a 43,7 ngL<sup>-1</sup> e no efluente do reator UASB a concentração foi entre 10,4 a 38,7 ngL<sup>-1</sup>. Valores relativamente baixos em comparação com outra estação de tratamentos de esgoto aeróbia na China, país onde se tem grande produção de cimento, equipamentos eletrônicos, energia, fundição de metais não ferrosos, etc (HUI et al., 2017), o qual apresenta uma concentração de Hg total no afluente de 260 ngL<sup>-1</sup> a 2800 ngL<sup>-1</sup> e no efluente da estação que é lançado no Rio Haihe de 1,8 ngL<sup>-1</sup> a 43,3 ngL<sup>-1</sup> (MAO et al., 2016). Cabe destacar que não foi possível comparar os valores deste trabalho com outra ETE anaeróbia, visto que não foram encontrados trabalhos anteriores abordando este tema.

Foi observada uma alta concentração (43,7 ngL<sup>-1</sup>) na amostra de afluente do mês de fevereiro de 2018. Isso pode ter relação com a intensa chuva que ocorreu no dia anterior à essa coleta, contribuindo para o aumento na concentração de Hg via deposição úmida causada pela elevada precipitação e também como consequência de escoamento superficial urbano (HOLMES et al., 2016; SAKATA e MARUMOTO, 2005; ZHANG et al., 2012). Nas coletas dos meses anteriores as chuvas ocorreram de forma amena nos dias que antecederam as coletas, o que pode ter acarretado o efeito de diluição, diminuindo a concentração de Hg nas amostras (DOMINIKA et al., 2018).

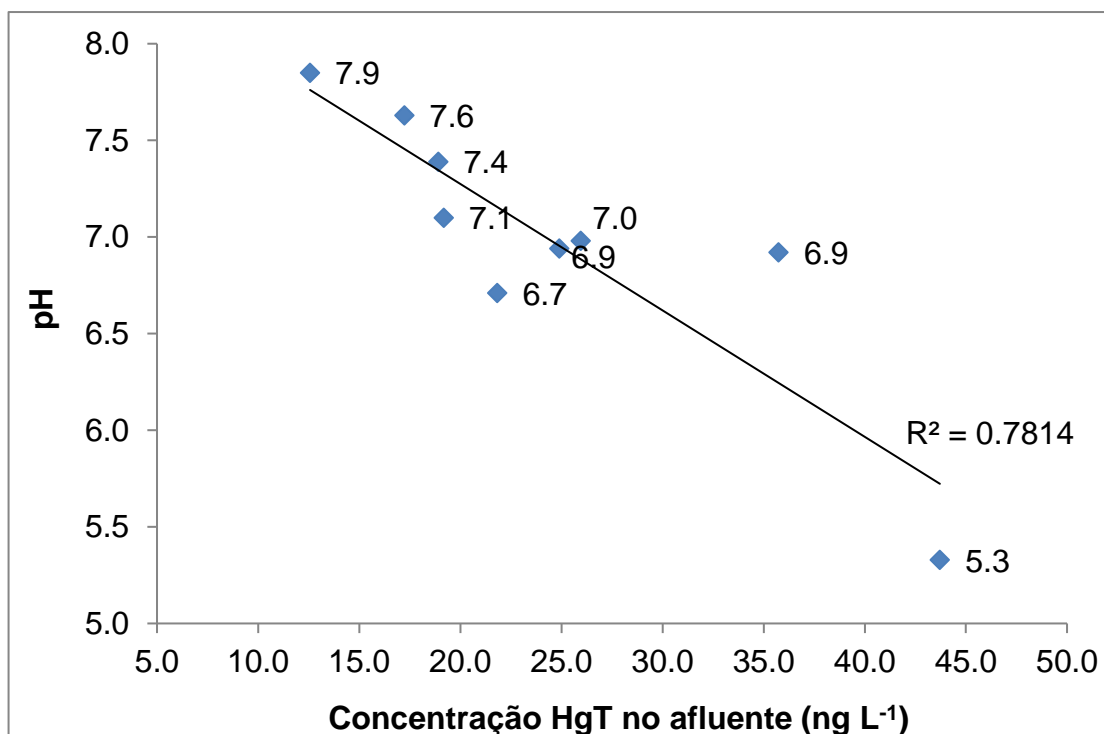
A E.T.E. – Monjolinho não possui ligações de águas pluviais, mas podem ocorrer ligações clandestinas, acarretando em uma maior vazão na E.T.E. durante as chuvas. O índice pluviométrico com as respectivas precipitações encontra-se no Apêndice IV.

Também verificou-se que no efluente do reator UASB no mês de março de 2018 houve maior concentração de Hg (38,7 ng L<sup>-1</sup>). Isso pode ter ocorrido em razão de que no reator UASB pode encontrar-se além de metano e dióxido de carbono como produto de degradação anaeróbia, MO com sulfato. Pressupõe-se que as maiores concentrações de HgT no efluente podem estar relacionadas com as altas concentrações de MO recalcitrante com sulfeto presente no reator, fazendo com que o Hg presente se complexasse, pois o Hg tem grande tendência a se ligar com grupos que contém enxofre reduzido (DAUD et al., 2018; RAVICHANDRAN, 2004)

Foram realizadas medidas de parâmetros que poderiam influenciar no equilíbrio redox do Hg. A partir dessas medições foi possível notar que o Hg total possui

uma correlação negativa com o pH ( $r=-0,88$ ), conforme pode ser observado na figura 6.2.

FIGURA 6. 2- Variação da concentração de Hg total no afluente da estação em função do pH – Outubro de 2017 a Julho de 2018.



Essa tendência em se observar maiores concentrações de HgT em valores de pH mais baixos pode ser explicada pela hipótese de que nos emissários e interceptores de esgoto pode ocorrer a formação de biofilme, em que este possui a capacidade de adsorver os metais presentes no afluente. No caso de ocorrer lançamento de esgoto com característica ácida, o íon  $H^+$  presente acarreta em uma ação lixiviante sobre os biofilmes, aumentando a concentração de metais, inclusive o Hg, no esgoto.

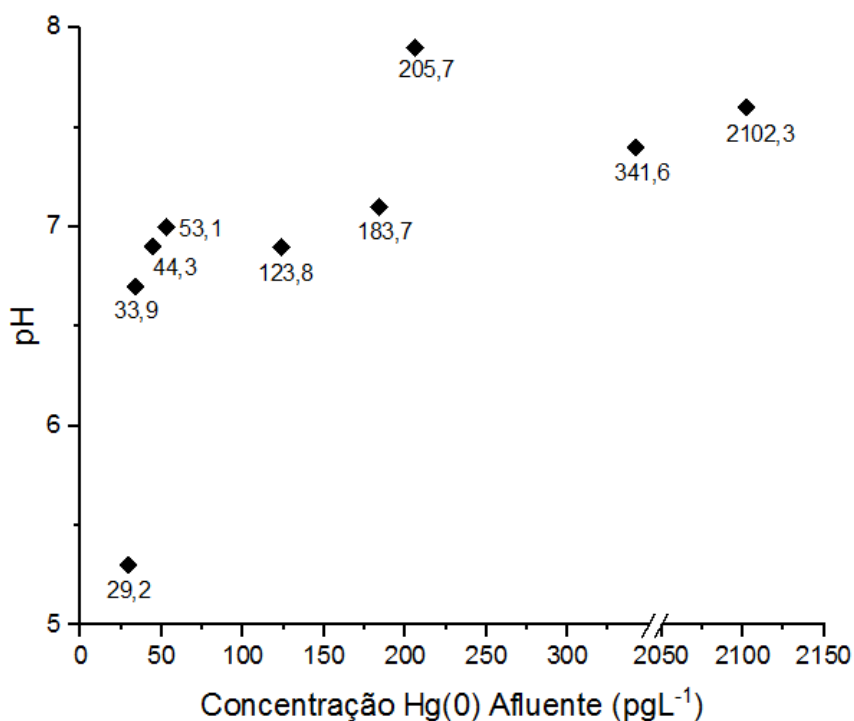
Conseqüentemente, em maiores valores de pH observou-se uma tendência de maior formação de Hg(0) nas amostras de afluente ( $t(0)$  com adição de padrão) e valores menores em relação ao HgT, apontando para uma maior capacidade de redução em pH elevados (Figura 6.3)

Na tabela 6.1 pode-se observar que no mês de dezembro de 2017 o pH foi o mais elevado (7,9), possuindo uma das mais altas concentrações de Hg(0) e a menor concentração de HgT medida. No mês de fevereiro de 2018 o pH foi o menor medido (5,3), possuindo baixa concentração de Hg(0) e a maior concentração de HgT (44,3 ng L<sup>-1</sup>), o que sustenta a hipótese acima apresentada.

TABELA 6. 1- Concentrações de Hg(0), HgT e variações do pH – Afluente.

<b>pH Afluente</b>	<b>Hg(0) Afluente (pgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>HgT Afluente (ngL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Experimento</b>
<b>5,3</b>	29,2	43,7 ± 10,8	Fevereiro. 2018
<b>6,7</b>	33,9	21,8 ± 8,3	Janeiro. 2018
<b>6,9</b>	123,8	24,9 ± 3,4	Março. 2018
<b>6,9</b>	44,3	35,7 ± 2,6	Mai. 2018
<b>7,0</b>	53,1	26,0 ± 6,2	Junho. 2018
<b>7,1</b>	183,7	19,2 ± 3,3	Abril. 2018
<b>7,4</b>	341,6	18,9 ± 3,7	Julho. 2018
<b>7,6</b>	2102,3	17,2 ± 2,0	Outubro. 2017
<b>7,9</b>	205,7	12,6 ± 2,7	Dezembro. 2017

FIGURA 6. 3- Variação da concentração de Hg(0) mediante adição de Hg<sup>2+</sup> em função do pH no afluente da estação - Outubro de 2017 a Julho de 2018.



Com relação às amostras de efluente da estação, não houve variação considerável no pH, onde este parâmetro manteve-se próximo à 7,0, possivelmente por conta do efeito tamponante que ocorre no reator UASB, onde por meio das atividades de bactérias anaeróbias presentes no reator, estas produzem alcalinidade no processo de degradação da MO mais lábil (BURTON et al., 2008; PORSCH et al., 2009; KOSCHORRECK et al., 2012).

Conforme mostram as figuras 6.4 e 6.5, observa-se que não houve correlação entre a variação de concentração de HgT e Hg(0) com a variação de pH.

FIGURA 6. 4- Variação da concentração de Hg total do efluente do reator UASB em função do pH - Outubro de 2017 a Julho de 2018.

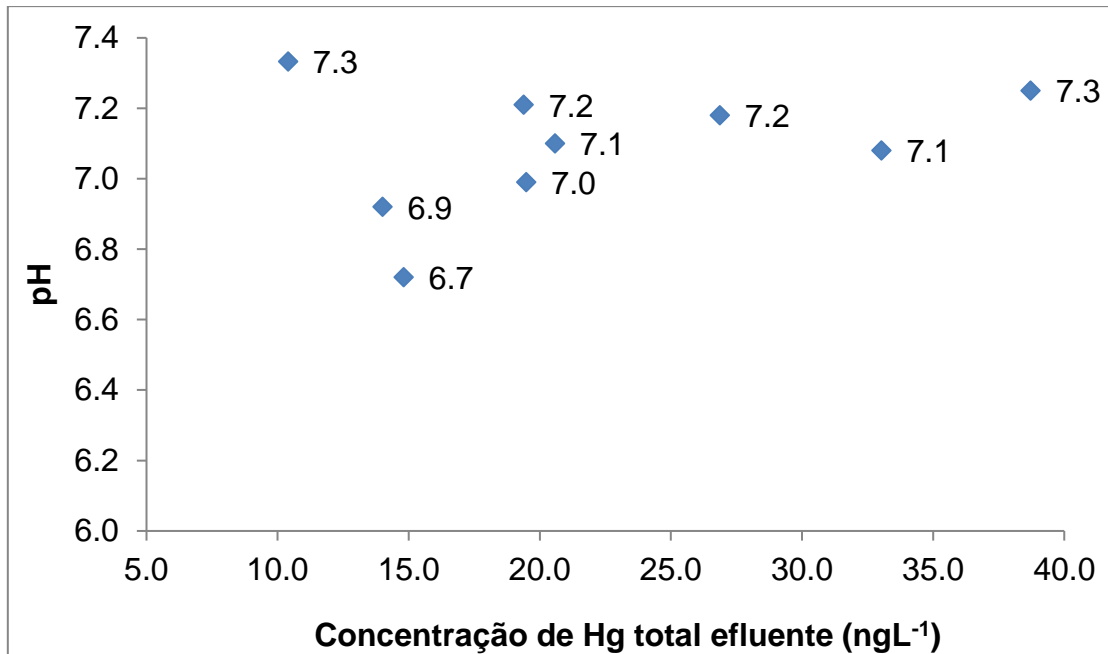
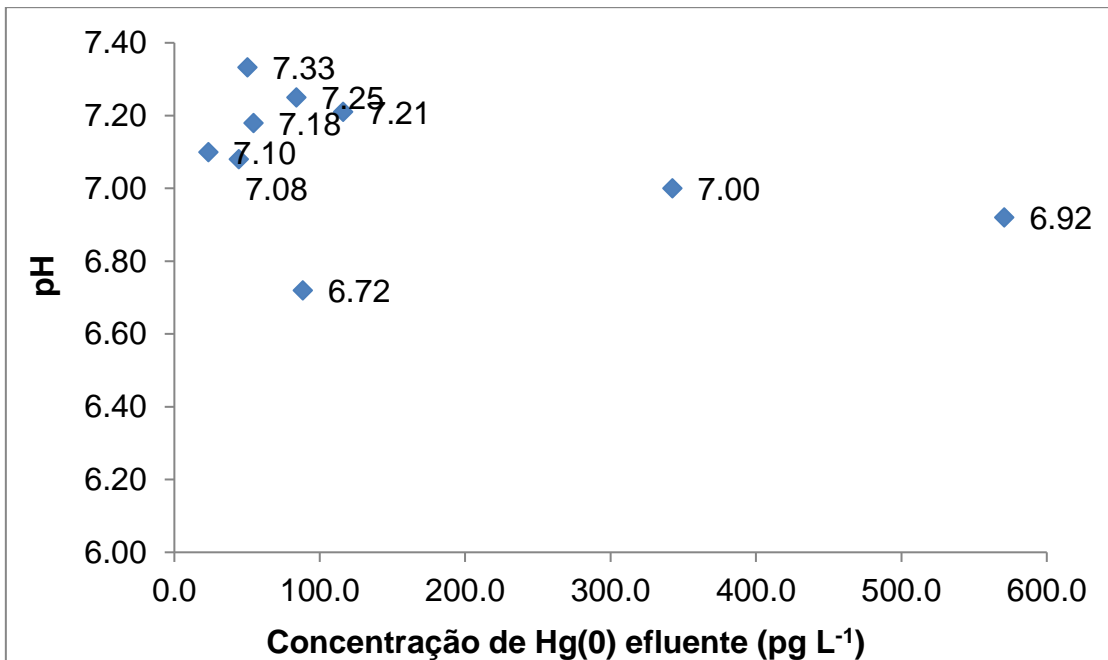


FIGURA 6. 5- Variação da concentração de Hg(0) mediante adição de Hg<sup>2+</sup> em função do pH - Outubro de 2017 a Julho de 2018.

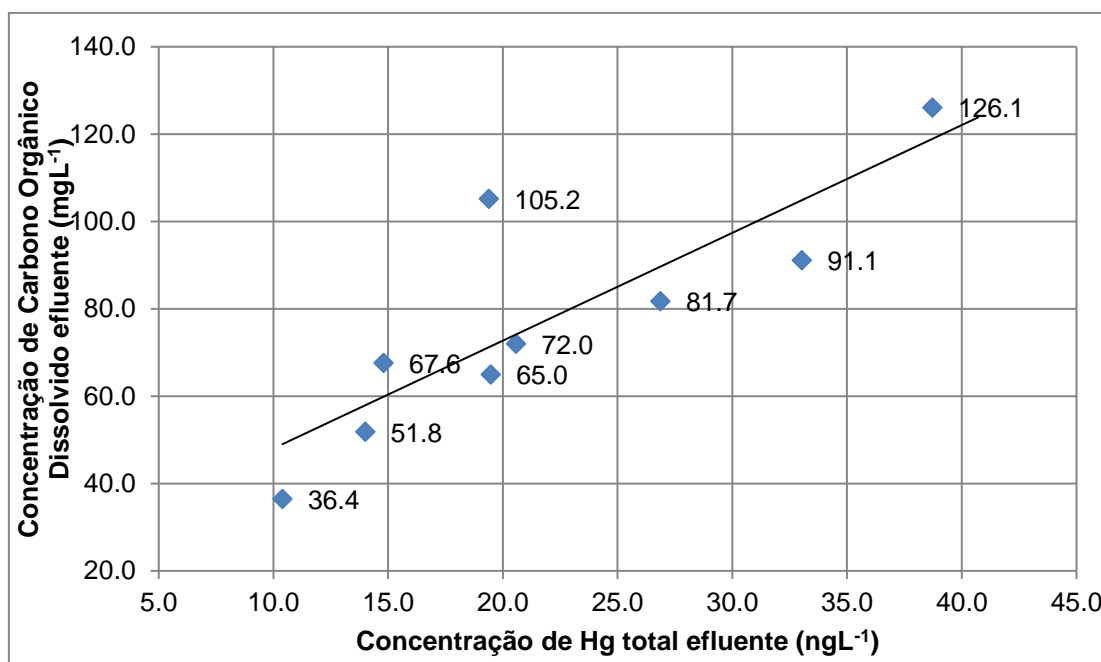




Além de verificar correlação entre pH, HgT e Hg(0) no afluente, analisou-se as relações entre os valores de COD, HgT e Hg(0). Nas amostras de afluente não foi observada correlação entre as concentrações de Hg(0) mediante adição de Hg<sup>2+</sup>e COD( $r = -0,058$ ), assim como para HgT e COD ( $r = 0,097$ ). Tal comportamento pode ser resultado da influência de outras variáveis presentes ou complexidade da matriz (Apêndice VI).

O melhor coeficiente de correlação foi obtido entre HgT no efluente do reator UASB ( $r = 0,83$ ), conforme pode ser observado na Figura 6.6.

FIGURA 6. 6 - Correlação entre as concentrações de Hg total e concentrações de carbono orgânico dissolvido no efluente do reator UASB.



Analisando os resultados obtidos, nota-se que a maior concentração de COD no efluente do reator UASB foi na campanha de março de 2018 com concentração de 126,1 mgL<sup>-1</sup>, o qual obteve a maior concentração de HgT presente (38,7 ng L<sup>-1</sup>) e na campanha de abril de 2018 o qual teve a menor concentração de COD (36,4 mg L<sup>-1</sup>) obteve-se a menor concentração de HgT com 10,4 ngL<sup>-1</sup>, podendo-se afirmar que é de se esperar que quando há altas concentrações de COD também encontra-se altas concentrações de HgT, sustentando a hipótese da capacidade de

complexação da MO recalcitrante presente no reator UASB (RAVICHANDRAN, 2004; GU et al., 2011; ZHENG et al., 2012).

TABELA 6. 2- Concentração de HgT e COD – Efluente.

<b>COD efluente (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>HgT efluente (ngL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Experimento</b>
36,4	10,4 ± 1,0	Abril. 2018
51,8	14,0 ± 2,7	Outubro. 2017
65,0	19,5 ± 3,2	Dezembro. 2017
67,6	14,8 ± 8,3	Janeiro. 2018
72,0	20,6 ± 3,6	Fevereiro. 2018
81,7	26,9 ± 0,9	Maior. 2018
91,1	33,0 ± 3,6	Junho. 2018
105,2	19,4 ± 4,8	Julho. 2018
126,1	38,7 ± 4,9	Março. 2018

Em relação às amostras de Hg(0) no efluente, verificou-se que quando adicionado o Hg<sup>2+</sup>, em algumas amostras onde há maior concentração de COD observa-se menor redução, ou seja, menor formação de Hg(0) (Tabela 6.4). Isto provavelmente ocorre devido à MO remanescente e recalcitrante oriunda do reator anaeróbico apresentar alto poder de complexação, onde o sulfato presente pode ter agido como receptor de elétrons, influenciando na formação de compostos orgânicos do tipo mercaptanas e assim diminuindo a disponibilidade de Hg para redução (CHAKRABORTY et al., 2015; VUDAMALA et al., 2017)

TABELA 6. 3- Concentração de Hg(0) e COD – Efluente.

<b>COD efluente (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Hg(0) efluente (pg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Experimento</b>
36,4	50,2	Abril. 2018
51,8	570,7	Outubro. 2017
65,0	342,6	Dezembro. 2017
67,6	88,3	Janeiro. 2018
72,0	23,4	Fevereiro. 2018
81,7	54,4	Mai. 2018
91,1	44,2	Junho. 2018
105,2	116,1	Julho. 2018
126,1	83,9	Março. 2018

Não foi possível observar correlações nas concentrações de HgT e Hg(0) com a condutividade e o potencial redox ( $E_H$ ). Com relação à condutividade (Apêndice VII), este parâmetro prevê a salinidade do meio, e foram obtidos valores que variaram de 358 a 663 para o afluente e 411 a 765 para o efluente do reator.

Os valores de potencial redox ( $E_H$ ) variaram entre 356 a 418 mV para o afluente e entre 360 a 422 para o efluente do reator (Apêndice VIII). Estes dados também não foram correlacionáveis. O comportamento destes parâmetros (condutividade e  $E_H$ ) é sujeito a variações, mesmo realizando as medições no mesmo dia de coleta e utilizando técnicas adequadas. Sendo assim, elaborar relações entre esses parâmetros é extremamente difícil.

Na busca do entendimento do comportamento do esgoto frente as adições de Hg<sup>2+</sup>, foi possível observar que a característica predominante nas amostras, tanto de afluente quanto de efluente do reator UASB, é de ocorrer redução de forma rápida no momento em que se adiciona Hg<sup>2+</sup> na amostra. Verifica-se que ocorrem variações nas concentrações nas diferentes garrafas intertempos, com aumentos e diminuições nas concentrações de Hg(0), conforme pode ser observado nas figuras presentes no Apêndice III e tabela com as concentrações do Apêndice IV.

Presume-se que essas variações nas concentrações podem ser resultado da influência das diferentes características da MO presente na matriz, dado que a MO

pode tanto reduzir o Hg e assim desprendê-lo do meio na forma de Hg(0), quanto complexá-lo e mantê-lo em solução. Na presença de MO lábil, ou seja, que é facilmente degradada, esta disponibiliza elétrons ao ser oxidada promovendo a redução do Hg presente (RAVICHANDRAN, 2004; SOERENSEN et al., 2017). Outra hipótese para tal variação seria a capacidade do pH influenciar e promover a redução, onde neste trabalho verificou-se uma tendência maior de ocorrer redução em valores de pH mais elevados.

## 6.1. Balanço de massas

Realizou-se uma projeção da potencialidade de formação de Hg(0), em que foi levado em consideração as concentrações mínimas e máximas de Hg(0) formado durante os experimentos de adição de Hg<sup>2+</sup>. Estimamos valores diários da capacidade do esgoto reduzir Hg(II), variando entre 1,5 a e 108,9 mg por dia no afluente e no efluente entre 1,2 a 29,5 mg por dia. Sendo a vazão de esgoto na ETE de 600Ls<sup>-1</sup>.

[mínimo de Hg(0)formado] = (menor concentração medida de Hg(0) mediante adição de Hg<sup>2+</sup>). (Vazão de esgoto na ETE). (3600sh<sup>-1</sup>). (24hdia<sup>-1</sup>)

[máximo de Hg(0)formado] = (maior concentração medida de Hg(0) mediante adição de Hg<sup>2+</sup>). (Vazão de esgoto na ETE). (3600sh<sup>-1</sup>). (24hdia<sup>-1</sup>)

Utilizando as concentrações de HgT do afluente da estação, do efluente do reator anaeróbio UASBe a vazão média de esgoto que adentra na ETE (600 Ls<sup>-1</sup>), foi realizada uma estimativa do balanço de massas de HgT.

Tabela 6. 4- Diferenças entre as concentrações de Hg total (ng L<sup>-1</sup>) nos afluente e efluente do reator UASB.

	Afluente	Efluente UASB	Remoção
<b>Out.17</b>	17,2 ± 2,0	14,0 ± 2,7	3,2
<b>Dez.17</b>	12,6 ± 2,7	19,5 ± 3,2	-6,9
<b>Jan.18</b>	21,8 ± 8,3	14,8 ± 8,3	7,0
<b>Fev.18</b>	43,7 ± 10,8	20,6 ± 3,6	23,1
<b>Março.18</b>	24,9 ± 3,4	38,7 ± 4,9	-13,8
<b>Abril.18</b>	19,2 ± 3,3	10,4 ± 1,0	8,8
<b>Mai.18</b>	35,7 ± 2,6	26,9 ± 0,9	8,9
<b>Jun.18</b>	26,0 ± 6,2	33,0 ± 3,6	-7,1
<b>Julho.18</b>	18,9 ± 3,7	19,4 ± 4,8	-0,5

Nos meses de outubro de 2017, Janeiro, Junho e Julho de 2018 não houve diferença significativa entre as concentrações de HgT no afluente e efluente do reator UASB. Em Dezembro de 2017 e Março de 2018, foram observados maiores

valores de concentração de Hg total no efluente do reator, do que no afluente, indicando que a ocorrência de eventuais pulsos de concentração de Hg dificultam os cálculos de remoção, uma vez que mesmo se tratando de amostras compostas referentes a um período de 24 horas, há uma incerteza associada ao tempo de detenção hidráulica do reator, que é de 6 horas. Remoções efetivas foram observadas apenas em 3 meses, sendo Fevereiro, Abril e Maio de 2018.

O conjunto dos 9 meses em que ocorreram avaliações, permitem concluir que não é possível esperar uma remoção significativa de mercúrio total no reator, uma vez que a formação de Hg(0) é da ordem de  $\text{pg L}^{-1}$  e a incorporação ao lodo não se mostrou ser significativamente contínua.

## 7. CONCLUSÕES

A média de HgT durante o período de outubro de 2017 a julho de 2018 no afluente foi de 24,4 ng L<sup>-1</sup> e no efluente do reator UASB foi de 21,9 ng L<sup>-1</sup>, que não se mostram significativamente diferentes. A Resolução CONAMA nº 357/05 estabelece um valor máximopermitido de HgT em águas doces, salinas e salobras, de 200 ng L<sup>-1</sup>. Embora as concentrações encontradas nesse trabalho estejam abaixo disso, diversos trabalhos publicados alertam sobre os riscos causados à biota e ao ser humano mesmo em concentrações menores do que os valores limites impostos pela legislação (O'Driscoll et al., 2013; Furieri et al., 2011; Azevedo et al., 2016). Esta é uma situação que só seria amenizada pela adoção de políticas de restrição ao uso e comercialização de mercúrio, uma vez que não há sentido em se pensar que as ETEs devessem propiciar tal remoção.

Considerando os dados obtidos dentro dessa investigação, o presente trabalho mostra que os processos de redução ou complexação do Hg são dependentes de fatores como o pH e a MO. Foi verificado que o pH possui a capacidade de influenciar nos processos de redução ou complexação de Hg, em que nas amostras de afluente foram observadas maiores concentrações de HgT e menor formação de Hg(0) em pH ácido, enquanto que em pH básico foram encontradas menores concentrações de HgT e maior formação de Hg(0). Nas amostras do efluente do reator anaeróbio UASB não foi possível observar a influência do pH no comportamento do Hg, pois devido ao fenômeno de tamponamento causado pela alcalinidade presente no reator, o pH se manteve próximo à 7,0.

As relações obtidas entre COD, HgT e Hg(0) no efluente do reator anaeróbio UASB, indicam que a MO recalcitrante presente age como complexante de Hg, dificultando uma possível redução e volatilização, mantendo-o na coluna d'água e facilitando a sua mobilidade, sendo que, na presença de maiores concentrações de MO encontrou-se maior concentração de HgT e menor formação de Hg(0). Nas amostras de afluente essa tendência não foi observada, possivelmente devido aos outros fatores e compostos que possam ter influenciado no comportamento do Hg.

Com respeito aos experimentos conduzidos com a adição de Hg<sup>2+</sup> para avaliação da formação de Hg(0), esses mostraram capacidade de ocorrer redução no

esgoto, transformando o Hg(II) adicionado, em Hg(0), tanto nas amostras do afluente da estação quanto do efluente do reator UASB. O Hg<sup>2+</sup> adicionado é majoritariamente reduzido em um intervalo de pouco tempo após a adição. Frente às adições de Hg<sup>2+</sup> observou-se uma formação de Hg(0) da ordem de 29 a 2100 pg L<sup>-1</sup> no afluente enquanto que no efluente do reator, tal formação variou entre 23 e 570 pg L<sup>-1</sup>, demonstrando capacidade de redução da ordem de 1,5 a 108,9 mg dia<sup>-1</sup> no afluente e 1,2 a 29,5 mg dia<sup>-1</sup> no efluente do reator.

A recirculação de Hg no ambiente via atmosfera é uma de suas singularidades comparada com outros metais; quando há formação de Hg(0) na coluna d'água, este é despreendido do meio por volatilização, dificultando uma possível via de metilação e acúmulo na cadeia alimentar. As espécies oxidadas de Hg presentes em diversos compartimentos ambientais podem sofrer redução por mecanismos bióticos e abióticos, e assim, sofrer evasão para a atmosfera. Portanto, a competição entre a complexação e a redução desempenha um papel chave na emissão de Hg para o ambiente, seja na forma de Hg(0) gasoso ou frações dissolvidas.

Em termos futuros este trabalho aponta para a necessidade de se investigar a possível formação de metil-Hg no ambiente anaeróbico do reator, bem como a condução de avaliações na atmosfera do entorno da ETE, visando o refinamento do estudo desta enquanto fonte de emissão de mercúrio gasoso.



## 8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNAN, Y., LE DANTEC, T., MOORE, C. W., EDWARDS, G. C., OBRIST, D." New Constraints on Terrestrial Surface-Atmosphere Fluxes of Gaseous Elemental Mercury Using a Global Database." *Environmental Science and Technology*, 50: 507- 524, 2016.

ARIYA, P. A., AMYOT, M., DASTOOR, A., DEEDS, D., FEINBERG, A., KOS, G., POULAIN, A., RYJKOV, A., SEMENIUK, K., SUBIR, M., TOYOTA, K. "Mercury Physicochemical and Biogeochemical Transformation in the Atmosphere and at Atmospheric Interfaces: A Review and Future Directions." *Chemical Reviews*, 115: 3760-3802, 2015.

BECKERS, F., RINKLEBE, J." Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(9): 693-794, 2017.

BISINOTI, M. C., JARDIM, W. F. "O comportamento do metilmercúrio (METILHg) no ambiente." *Quimica Nova*, 27(4): 593-600, 2004

BLOOM, N., FITZGERALD, W. F." Determination of Volatile Mercury Species at the Picogram Level By Low-Temperature Gas Chromatography With Cold-Vapour Atomic Fluorescence Detection." *Analytica Chimica Acta*, 208: 151-161, 1988.

BLOOM, N. S., CRECELIUS, E. A. "Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels." *Marine Chemistry*, 14: 49--59, 1983.

BRATKIČ, A., TINTA, T., KORON, N., GUEVARA, S. R., BEGU, E., BARKAY, T., HORVAT, M., FALNOGA, I E FAGANELI, J. (2018). "Mercury transformations in a coastal water column (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea)." *Marine Chemistry*, 200: 57–67, 2018.

BRASIL. Decreto no 97.634, de 10 de Abril de 1989. Dispõe sobre o controle da produção e da comercialização de substância que comporta risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/1980-1989/D97634.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1980-1989/D97634.htm)

BRASIL. Decreto nº 9.470, de 14 de Agosto de 2018. Promulga a Convenção de Minamata sobre Mercúrio, firmada pela República Federativa do Brasil, em Kumamoto, em 10 de outubro de 2013.

BRASIL. Instrução Normativa nº 31, de 3 de Dezembro 2009. Dispõe sobre a obrigatoriedade, pelas pessoas físicas e jurídicas especificadas, ao registro no Cadastro Técnico Federal de Instrumentos de Defesa Ambiental, instituído pelo art. 17, inciso I, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. *Diário Oficial da república Federativa do Brasil*. Brasília, DF. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm)

BURTON, E.D., BUSH, R.T., SULLIVAN, L.A., JOHNSTON, S.G., HOCKING, R.K. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acidsulfate soil. *Chem. Geo.*, v. 253, p. 64-73, 2008.

CAMPANHA, M. B.; Contaminantes emergentes: ocorrência e distribuição espaço-temporal no rio do Monjolinho e avaliação da remoção pela estação de tratamento de esgotos de São Carlos. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2015. Tese de doutorado, 155 p.

CESÁRIO, R., POISSANT, L., PILOTE, M., O'DRISCOLL, N. J., MOTA, A. M., CANÁRIO, J. "Dissolved gaseous mercury formation and mercury volatilization in intertidal sediments." *Science of the Total Environment*, 603–604: 279–289, 2017.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo, 2015

CHAKRABORTY, P., VUDAMALA, K., COULIBALY, M., RAMTEKE, D., CHENNURI, K., LEAN, D. "Reduction of mercury (II) by humic substances—influence of pH, salinity of aquatic system." *Environ Sci Pollut Res*, 22:10529–10538, 2015.

CHIASSEON-GOULD, S. A., BLAIS, J. M., POULAIN, A. J. "Dissolved organic matter kinetically controls mercury bioavailability to bacteria." *Environmental Science and Technology*, 48: 3153–3161, 2014.

CI, Z., WANG, C., WANG, Z., ZHANG, X. "Elemental mercury (Hg(0)) in air and surface waters of the Yellow Sea during late spring and late fall 2012: Concentration, spatial-temporal distribution and air/sea flux." *Chemosphere*, 119: 199–208, 2015.

CLARKSON, T.W. In: *Mercury pollution integration and synthesis*. Lewis Publishers, 1994. 631p.

da SILVA, G. S., BISINOTI, M. C., FADINI, P. S., MAGARELLI, G., JARDIM, W. F., FOSTIER, A. H. "Major aspects of the mercury cycle in the Negro river basin, Amazon." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(6): 1127-1134, 2009.

da SILVA, G. S., JARDIM, W. F., FADINI, P. S. "Elemental gaseous mercury flux at the water/air interface over the Negro River basin, Amazon, Brazil." *Science of the Total Environment*, 368(1): 189–198, 2006.

DAUD, M. K., RIZVI, H., FARHAN AKRAM, M., ALI, S., RIZWAN, M., NAFEES, M., SHUI JIN, Z. "Review of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor Technology: Effect of Different Parameters and Developments for Domestic Wastewater Treatment." *Journal of Chemistry*, 2018: 13, 2018.

DOMINIKA, S., MAGDALENA, B., JACEK, B., MICHAŁ, S., KAROLINA, G., MARTA, S., AGNIESZKA, W. "Impact of intense rains and flooding on mercury riverine input to the coastal zone." *Marine Pollution Bulletin*, 127: 593–602, 2018.

DUMAREY, R., TEMMERMAN, E., DAMS, R., HOSTE, J. "The accuracy of the vapour-injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation/cold-vapour atomic absorption spectrometry." *Analytica Chimica Acta*, 170: 337-340, 1985.

ETO, K., MARUMOTO, M., TAKEYA, M. "The pathology of methylmercury poisoning (Minamata disease): The 50th Anniversary of Japanese Society of Neuropathology." *Neuropathology*, 30: 471–479, 2010.

FADINI, P. S., JARDIM, W. F. "Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles." *Analyst*, 125(3): 549–551, 2000.

FADINI, P. S., JARDIM, W. F. "Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?" *Science of the Total Environment*, 275(1–3): 71–82, 2001.

FAGNANI, E., GUIMARÃES, J. R., FADINI, P. S. "Mercury in the Waters of the Jundiá River, SP, Brazil: The Role of Dissolved Organic Matter." *Aquatic Geochemistry*, 18:445–456, 2012.

FAN, L., ZHOU, A., ZHONG, L., LIU, Y. (2018). "Photoinduced reduction of high concentration Hg(II) to Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> from acid wastewater with the presence of fulvic acid under anaerobic conditions." *Chemosphere*, 198:13-20, 2018.

GILMOUR, C. C., BLOOM, N. S. "A case study of mercury and methylmercury dynamics in a Hg-contaminated municipal wastewater treatment plant." *Water, Air, and Soil Pollution*, 80: 799-803, 1995.

GONZALEZ-RAYMAT, H., LIU, G., LIRIANO, C., LI, Y., YIN, Y., SHI, J., JIANG, G., CAI, Y. "Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment." *Environmental Pollution*, 229: 69-86, 2017.

GU, B., BIAN, Y., MILLERA, C. L., DONGA, W., JIANG, X. E LIANG, L. "Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(4): 1479-1483, 2011.

GUSTIN, M. S., EVERS, D. C., BANK, M. S., HAMMERSCHMIDT, C. R., PIERCE, A., BASU, N., BLUM, J., BUSTAMANTE, P., CHEN, C., DRISCOLL, C. T., HORVAT, M., JAFFE, D., PACYNA, J., PIRRONE, N., SELIN, N. "Importance of Integration and Implementation of Emerging and Future Mercury Research into the Minamata Convention." *Environmental Science and Technology*, 50: 2767–2770, 2016.

HAITZER, M., AIKEN, G. R., RYAN, J. N. "Binding of mercury(II) to aquatic humic substances: Influence of pH and source of humic substances." *Environmental Science and Technology*. 37: 2436-2441, 2003.

HAZEN, R. M., GOLDEN, J., DOWNS, R. T., HYSTAD, G., GREW, E. S., AZZOLINI, D., SVERJENSKY, D. A. "Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere." *American Mineralogist*, 97:1013–1042, 2012.

HELLAL, J., GUÉDRON, S., HUGUET, L., SCHÄFER, J., LAPERCHE, V., JOULIAN, C., LANCELEUR, L., BURNOL, A., GHESTEM, J., GARRIDO, F., BATTAGLIA-BRUNET, F. "Mercury mobilization and speciation linked to bacterial iron oxide and sulfate reduction: A column study to mimic reactive transfer in an anoxic aquifer." *Journal of Contaminant Hydrology*, 180: 56–68, 2015.

HOLMES, C. D., KRISHNAMURTHY, N. P., CAFFREY, J. M., LANDING, W. M., EDGERTON, E. S., KNAPP, K. R., NAIR, U. S. "Thunderstorms increase mercury wet deposition." *Environmental Science and Technology*. 50(17): 9343-9350, 2016.

HORVAT, M. "Mercury as a global pollutant." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374(6): 981–982, 2002.

HUI, M., WU, Q., WANG, S., LIANG, S., ZHANG, L., WANG, F., LENZEN, M., WANG, Y., XU, L., LIN, Z., YANG, H., LIN, Y., LARSEEN, T., XU, M., HAO, J. "Mercury Flows in China and Global Drivers." *Environmental Science and Technology*. 51: 222–231, 2017.

IBGE, Censo Demográfico 2010. Contagem Populacional. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama>

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Estimativas da população residente com data de referência 1o de julho de 2018.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=tempo/graficos>

JACOB, D.J., 2015 Disponível em: <http://acmg.seas.harvard.edu/presentations/2015/uw hg.ppt>. Acesso em 04.05.2018.

JARDIM, W. F., BISINOTI, M. C., FADINI, P. S., da SILVA, G. S. "Mercury redox chemistry in the Negro River basin, Amazon: The role of organic matter and solar light." *Aquatic Geochemistry*, 16(2): 267-278, 2010.

JIANG, T., CHEN, X., WANG, D., LIANG, J., BAI, W., ZHANG, C., WANG, Q., WEI, S. "Dynamics of dissolved organic matter (DOM) in a typical inland lake of the Three Gorges Reservoir area: Fluorescent properties and their implications for dissolved mercury species." *Journal of Environmental Management*, 206: 418 - 429, 2018.

JIANG, T., WEI, S. Q., FLANAGAN, D. C., LI, M. J., LI, X. M., WANG, Q., LUO, C. "Effect of Abiotic Factors on the Mercury Reduction Process by Humic Acids in Aqueous Systems." *Pedosphere*. 24(1): 125–136, 2014.

KLAPSTEIN, S. J., ZIEGLER, S. E., O'DRISCOLL, N. J. "Methylmercury photodemethylation is inhibited in lakes with high dissolved organic matter." *Environmental Pollution*, 232: 392 - 401, 2018.

KOCMAN, D., WILSON, S. J., AMOS, H. M., TELMER, K. H., STEENHUISEN, F., SUNDERLAND, E. M., MASON, R. P., OUTRIDGE, P., HORVAT, M. "Toward an assessment of the global inventory of present-day mercury releases to freshwater environments." *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14: 138, 2017.

KOSCHORRECK, M. e WENDT-POTTHOFF, K. "A sediment exchange experiment to assess the limiting factors of microbial sulfate reduction in acidic mine pit lakes." *Journal of Soils and Sediments*, 12(10): 1615-1622, 2012.

LIN, H., MORRELL-FALVEY, J. L., RAO, B., LIANG, L., GU, B. "Coupled mercury-cell sorption, reduction, and oxidation on methylmercury production by *Geobacter sulfurreducens* PCA." *Environmental Science and Technology*, 48: 11969–11976, 2014.

LIU, M., CHEN, L., WANG, X., ZHANG, W., TONG, Y., OU, L., XIE, H., SHEN, H., YE, X., DENG, C., WANG, H. "Mercury Export from Mainland China to Adjacent Seas and Its Influence on the Marine Mercury Balance." *Environmental Science and Technology*, 50: 6224–6232, 2016.

LIU, M., DU, P., YU, C., HE, Y., ZHANG, H., SUN, X., LIN, H., LUO, Y., XIE, H., GUO, J., TONG, Y., ZHANG, Q., CHEN, L., ZHANG, W., LI, X., WANG, X. "Increases of Total Mercury and Methylmercury Releases from Municipal Sewage into Environment in China and Implications." *Environmental Science and Technology*, 52: 124–134, 2018.

LIU, M., ZHANG, W., WANG, X., CHEN, L., WANG, H., LUO, Y., ZHANG, H., SHEN, H., TONG, Y., OU, L., XIE, H., YE, X., DENG, C. "Mercury Release to Aquatic Environments from Anthropogenic Sources in China from 2001 to 2012." *Environmental Science and Technology*, 50: 8169–8177, 2016.

LU, X., LIU, Y., JOHS, A., ZHAO, L., WANG, T., YANG, Z., LIN, H., ELIAS, D. A., PIERCE, E. M., LIANG, L., BARKAY, T., GU, B. "Anaerobic Mercury Methylation and Demethylation by *Geobacter bemidjensis* Bem." *Environmental Science and Technology*, 50: 4366–4373, 2016.

MAO, Y., CHENG, L., MA, B., CAI, Y. "The fate of mercury in municipal wastewater treatment plants in China: Significance and implications for environmental cycling." *Journal of Hazardous Materials*, 306: 1–7, 2016.

MOREL, F. M. M., KRAEPIEL, A. M. L., AMYOT, M. "The chemical cycle and bioaccumulation of mercury." *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29: 543-566, 1998.

MUKHERJEE, A. B., ZEVENHOVEN, R., BRODERSEN, J., HYLANDER, L. D., BHATTACHARYA, P. Mercury in waste in the European Union: Sources, disposal methods and risks. *Resources, Conservation and Recycling*, 42(2):155-182, 2004.

MURALIKRISHNA, I. V., MANICKAM, V. *Environmental management iyyanki v muralikrishna and Science and Engineering for Industry*. ISBN: 9780128119891, 2017.

O'DRISCOLL, N. J., LEAN, D. R. S., LOSETO, L. L., CARIGNAN, R., SICILIANO, S. D." Effect of Dissolved Organic Carbon on the Photoproduction of Dissolved Gaseous Mercury in Lakes: Potential Impacts of Forestry." *Environmental Science and Technology*, 38: 2664-2672, 2004.

PACYNA, J. M., TRAVNIKOV, O., SIMONE, F. DE, HEDGECOCK, I. M., SUNDSETH, K., PACYNA, E. G., STEENHUISEN, F., PIRRONE, N., MUNTHE, J., KINDBOM, K. "Current and future levels of mercury atmospheric pollution on a global scale." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16: 12495–12511, 2016.

PARKS, J. M., JOHS, A., PODAR, M., BRIDOU, R., HURT, R. A., SMITH, S. D., TOMANICEK, S. J., QIAN, Y., BROWN, S. D., BRANDT, C. C., PALUMBO, A. V.,

SMITH, J. C., WALL, J. D., ELIAS, D. A., LIANG, L. "The Genetic Basis for Bacterial Mercury Methylation." *Science*, 339: 1332 - 1335, 2013.

PODAR, M., GILMOUR, C. C., BRANDT, C. C., SOREN, A., BROWN, S. D., CRABLE, B. R., PALUMBO, A. V., SOMENAHALLY, A. C., ELIAS, D. A. "Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation." *Science Advances*, 1(9):1–13, 2015.

PORSCH, K., MEIER, J., KLEINSTEUBER, S., WENDT-POTTHOFF, K. "Importance of different physiological groups of iron reducing microorganisms in an acidic mining lake remediation experiment." *Microbial Ecology*, 57(4): 701-717, 2009.

RAVICHANDRAN, M. "Interactions between mercury and dissolved organic matter - A review." *Chemosphere*, 55: 319–331, 2004.

RUMAYOR, M., GALLEGO, J. R., RODRÍGUEZ-VALDÉS, E., DÍAZ-SOMOANO, M. "An assessment of the environmental fate of mercury species in highly polluted brownfields by means of thermal desorption." *Journal of Hazardous Materials*, 325: 1–7, 2017.

SAKATA, M., MARUMOTO, K. "Wet and dry deposition fluxes of mercury in Japan." *Atmospheric Environment*, 39: 3139–3146, 2005.

SCHROEDER, W. H., MUNTHE, J. "Atmospheric mercury - An overview." *Atmospheric Environment*, 32(5): 809–822, 1998.

SIMONE, F. DE, GENCARELLI, C. N., HEDGECOCK, I. M., PIRRONE, N. "A Modeling Comparison of Mercury Deposition from Current Anthropogenic Mercury Emission Inventories." *Environmental Science and Technology*, 50: 5154–5162, 2016.

SNIDER, G., RAOFIE, F., ARIYA, P. A. "Effects of relative humidity and CO(g) on the O<sub>3</sub>-initiated oxidation reaction of Hg<sup>0</sup>(g): Kinetic & product studies." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10: 5616–8, 2008.

SOERENSEN, A. L., SCHATUP, A. T., SKROBONJA, A., BJÖRN, E. "Organic matter drives high interannual variability in methylmercury concentrations in a subarctic coastal sea." *Environmental Pollution*, 229: 531 - 538, 2017.

SOTO CÁRDENAS, C., DIÉGUEZ, M. DEL C., QUEIMALIÑOS, C., RIZZO, A., FAJON, V., KOTNIK, J., HORVAT, M., RIBEIRO GUEVARA, S. "Mercury in a stream-lake network of Andean Patagonia (Southern Volcanic Zone): Partitioning and interaction with dissolved organic matter." *Chemosphere*, 197:262 - 270, 2018.

STREETS, D. G.; HOROWITZ, H. M.; JACOB, D. J.; LU, Z.; LEVIN, L.; SCHURE, A. F. H.; SUNDERLAND, E. M. "Total Mercury Released to the Environment by Human Activities". *Environ. Sci. Technol*, 51: 5969–5977, 2017.

UNEP Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.

VIEIRA, M., BERNARDI, J. V. E., DÓREA, J. G., ROCHA, B. C. P., RIBEIRO, R., ZARA, L. F. "Distribution and availability of mercury and methylmercury in different waters from the Rio Madeira Basin, Amazon." *Environmental Pollution*, 235: 771 - 779, 2018.

VUDAMALA, K., CHAKRABORTY, P., SAILAJA, B. B. V. "An insight into mercury reduction process by humic substances in aqueous medium under dark condition." *Environmental Science and Pollution Research*, 24:14499–14507, 2017.

WANG, X., HE, Z., LUO, H., ZHANG, M., ZHANG, D., PAN, X., GADD, G. M. "Multiple-pathway remediation of mercury contamination by a versatile selenite-reducing bacterium." *Science of the Total Environment*, 615: 615–623, 2018.

YOSHIDA, H., CHRISTENSEN, T. H., GUILDAL, T., SCHEUTZ, C. "A comprehensive substance flow analysis of a municipal wastewater and sludge treatment plant". *Chemosphere*, 138: 874–882, 2015.

ZHANG, X., SIDDIQI, Z., SONG, X., MANDIWANA, K. L., YOUSAF, M., LU, J. "Atmospheric dry and wet deposition of mercury in Toronto." *Atmospheric Environment*, 50: 60-65, 2012.

ZHANG, Y., CHEN, X., YANG, Y., WANG, D., LIU, X. "Effect of dissolved organic matter on mercury release from water body." *Journal of Environmental Sciences*, 23(6): 912–917, 2011.

ZHANG, Y., JACOB, D. J., HOROWITZ, H. M., CHEN, L., AMOS, H. M., KRABBENHOFT, D. P., SLEMR, F., LOUIS, V. L. S., SUNDERLAND, E. M. "Observed decrease in atmospheric mercury explained by global decline in anthropogenic emissions." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(3): 526 - 531, 2016.

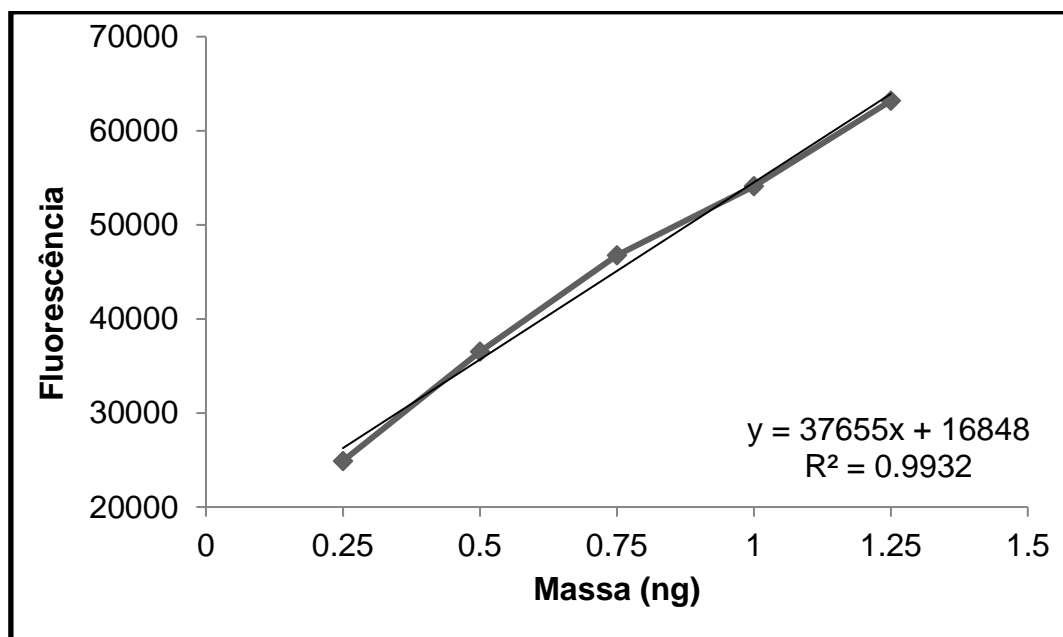
ZHAO, L., CHEN, H., LU, X., LIN, H., CHRISTENSEN, G. A., PIERCE, E. M., GU, B. "Contrasting Effects of Dissolved Organic Matter on Mercury Methylation by *Geobacter sulfurreducens* PCA and *Desulfovibrio desulfuricans* ND132." *Environmental Science & Technology*, 51: 10468–1047, 2017.

ZHENG, W., LIANG, L., GU, B. "Mercury reduction and oxidation by reduced natural organic matter in anoxic environments." *Environmental Science and Technology*, 46: 292–299, 2012.

## Apêndice I

Curva analítica típica para quantificação de Hg total (HgT), pela técnica de espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio.

Massa de Hg (ng)	Fluorescência
0,25	24896
0,5	36523
0,75	46752
1,0	54094
1,25	63179

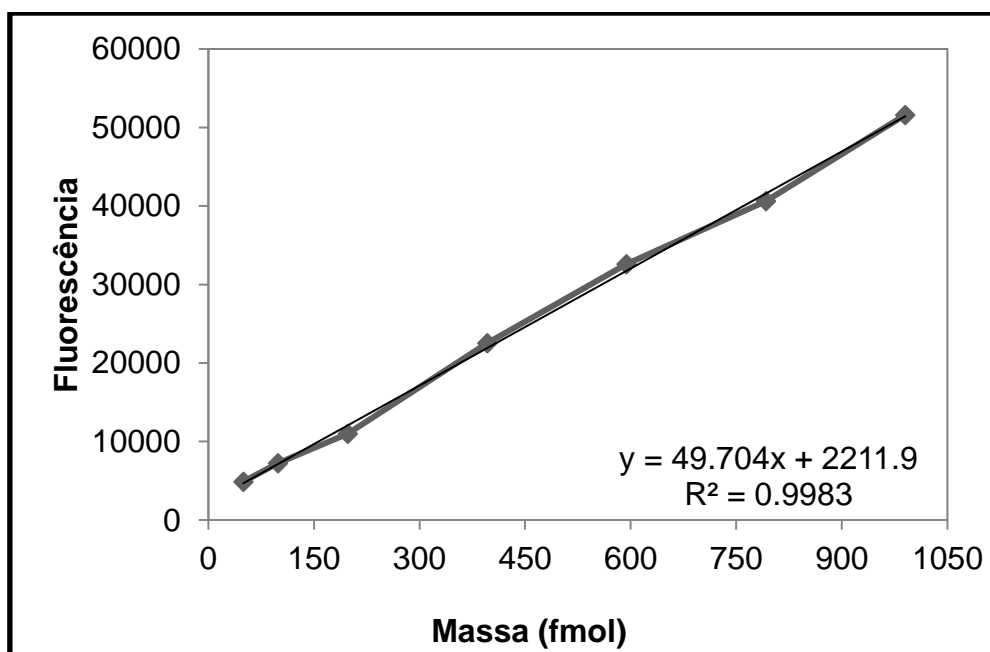




## Apêndice II

Curva analítica típica para quantificação de Hg(0), pela técnica de espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio.

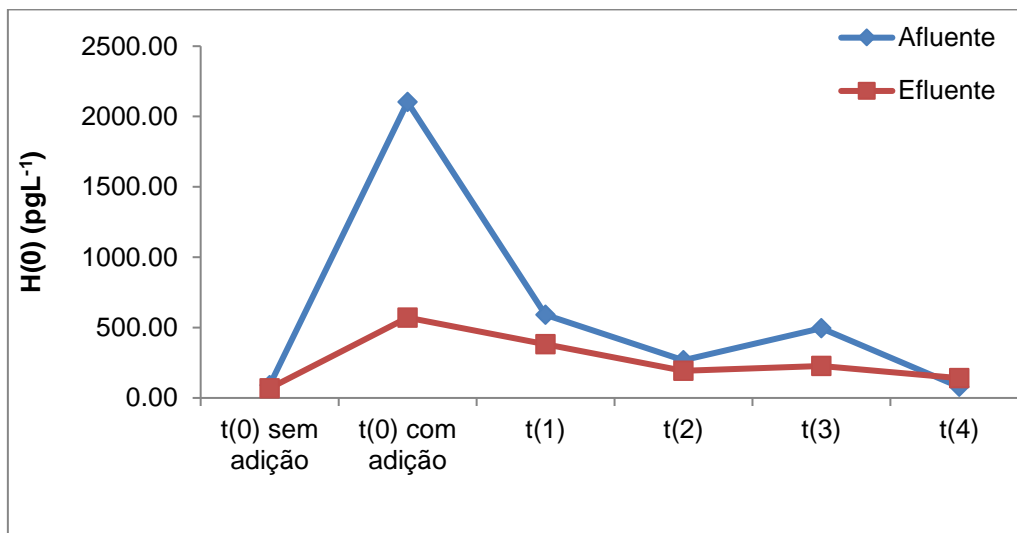
Massa de Hg(0) (fmol)	Fluorescência
49,5	4881
99	7249
198	10997
396	22537
594	32610
792	40614
990	51598



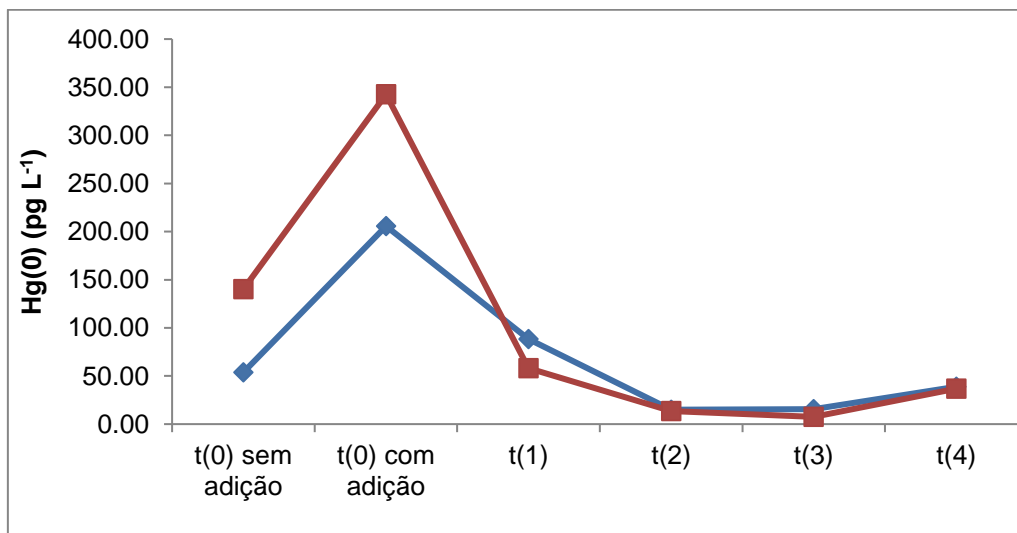
### Apêndice III

Gráficos de formação de Hg(0) referentes às campanhas de Outubro de 2017 a Julho de 2018.

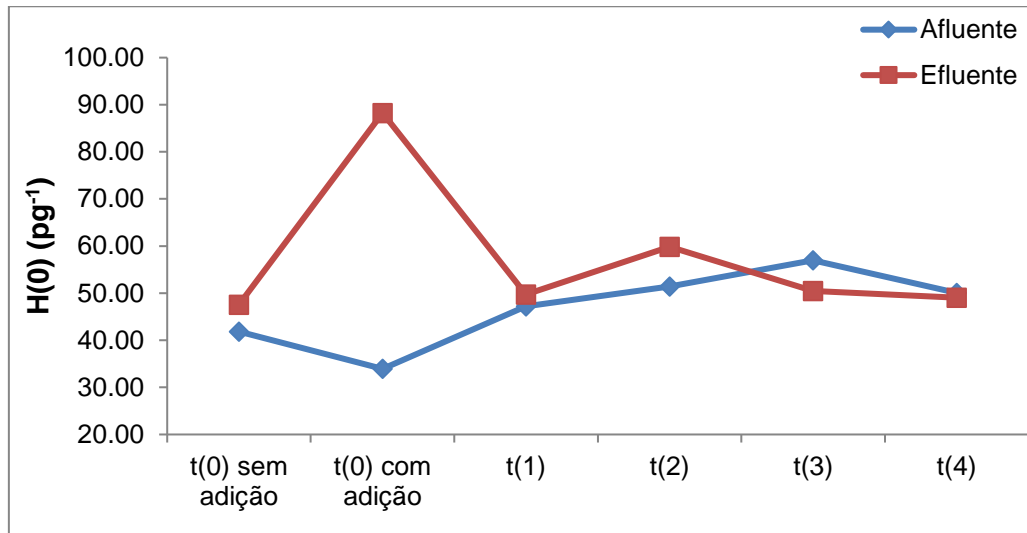
Outubro de 2017



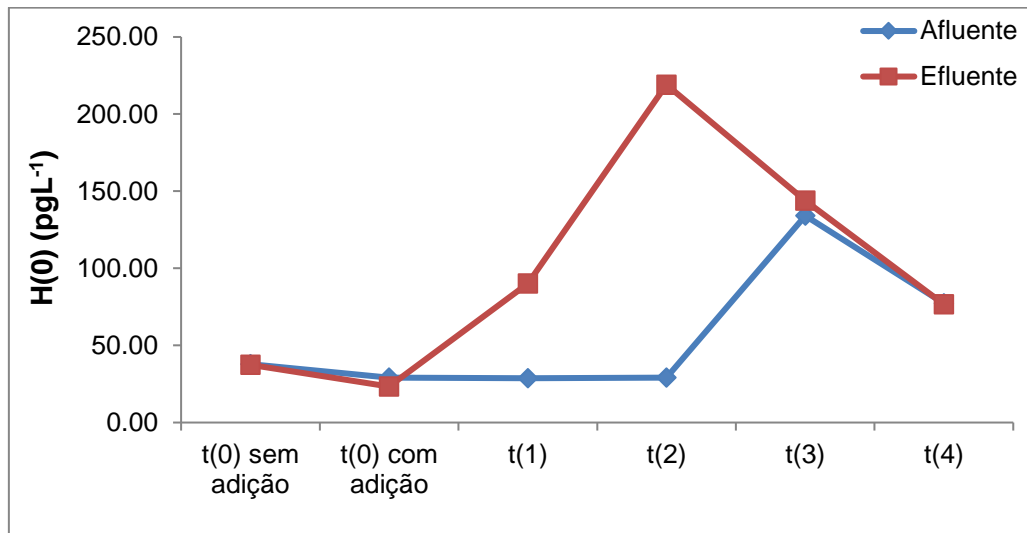
Dezembro de 2017



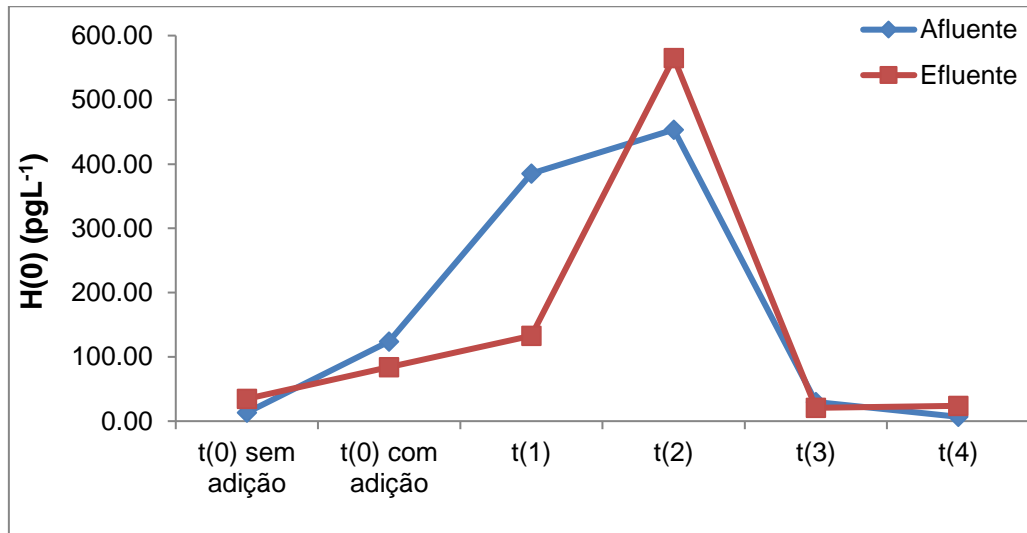
### Janeiro de 2018



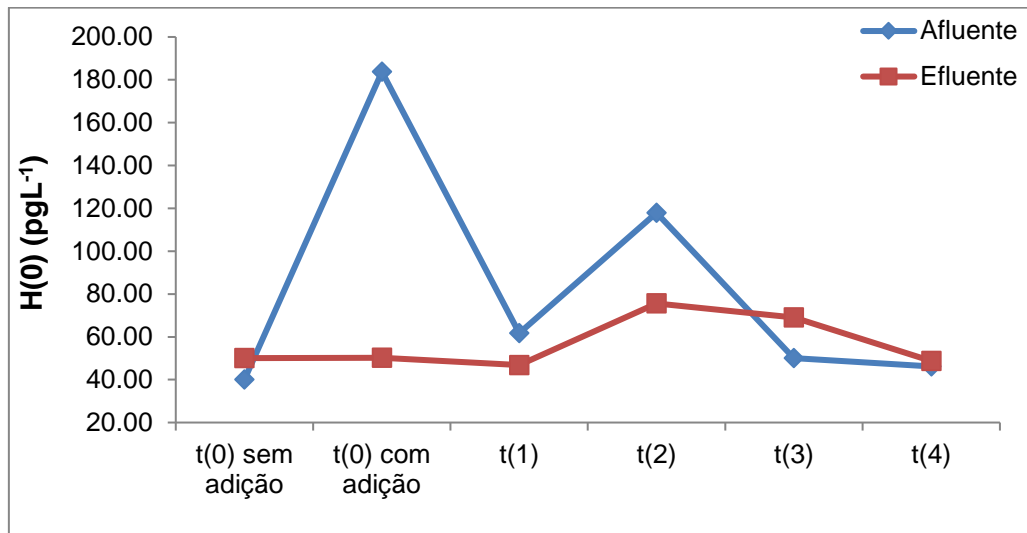
### Fevereiro de 2018



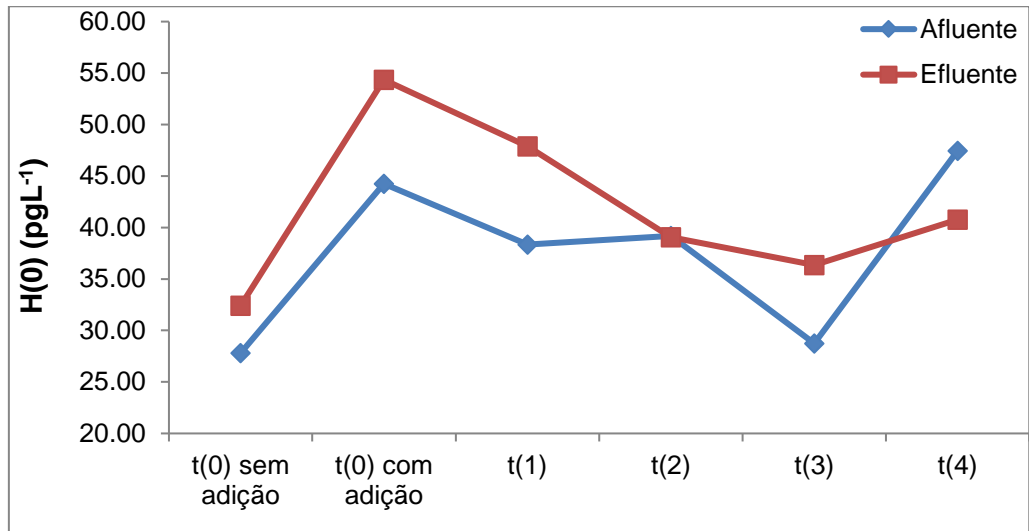
Março de 2018



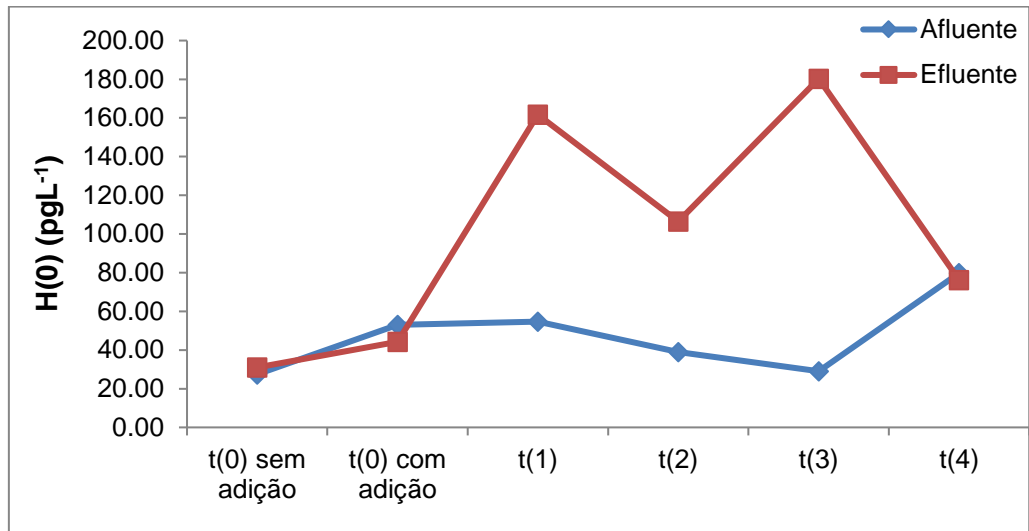
Abril de 2018



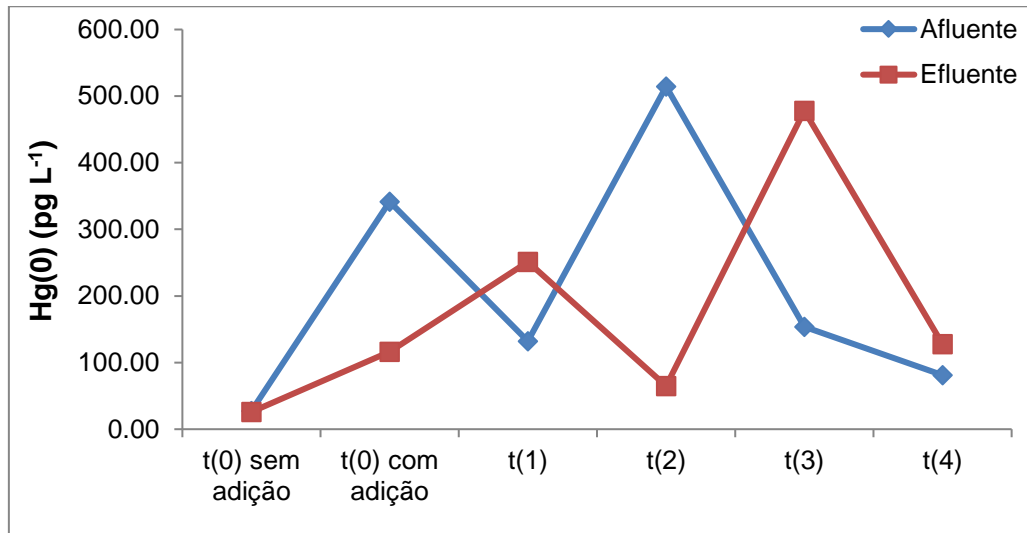
Maio de 2018



Junho de 2018



Julho de 2018



## Apêndice IV

TABELA IV. 1- Concentrações em  $\text{pgL}^{-1}$  de Hg(0) no afluente da estação no período de Outubro de 2017 à Julho de 2018.

Afluente	out/17	dez/17	jan/18	fev/18	mar/18	abr/18	mai/18	jun/18	jul/18
t(0) sem adição	89,6	53,9	41,8	37,8	13,3	40,1	27,8	27,4	27,6
t(0) com adição	2102,3	205,7	33,9	29,2	123,9	183,7	44,3	53,1	341,6
t(1) com adição	590,0	88,3	47,2	28,7	385,6	61,8	38,3	54,6	131,9
t(2) com adição	267,7	15,0	51,4	29,1	453,7	117,9	39,2	38,9	514,3
t(3) com adição	495,3	15,4	57,0	134,1	29,7	50,1	28,7	29,1	153,9
t(4) com adição	79,1	38,7	50,0	77,3	6,8	46,2	47,4	79,8	81,1

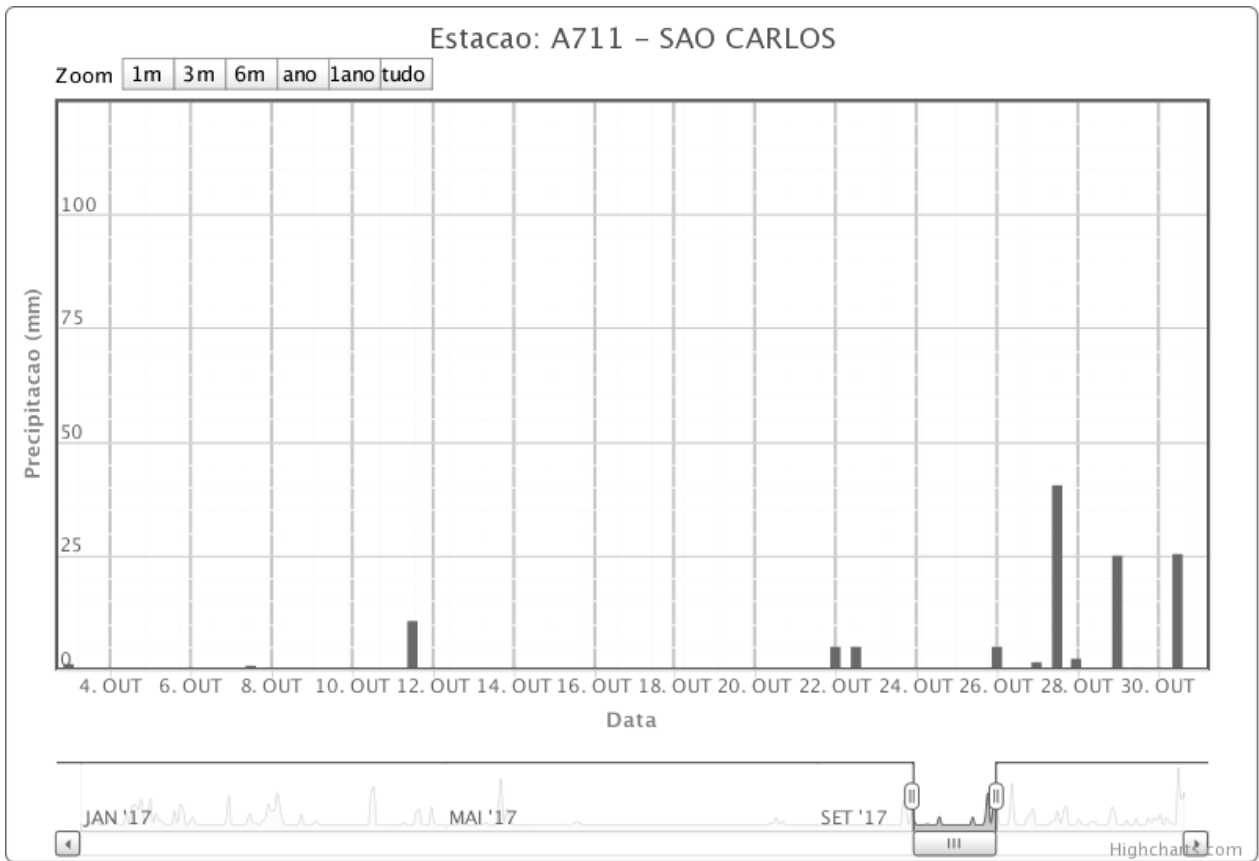
TABELA IV. 2- Concentrações de Hg(0) em  $\text{pgL}^{-1}$  no efluente do reator no período de Outubro de 2017 à Julho de 2018.

Efluente	out/17	dez/17	jan/18	fev/18	mar/18	abr/18	mai/18	jun/18	jul/18
t(0) sem adição	68,9	140,3	47,6	37,4	34,7	50,1	32,4	31,0	26,0
t(0) com adição	570,7	342,6	88,3	23,4	83,9	50,2	54,4	44,2	116,1
t(1) com adição	380,8	58,2	49,7	90,2	133,0	46,8	47,9	161,8	251,2
t(2) com adição	192,7	13,6	59,8	219,1	565,3	75,6	39,1	106,5	64,7
t(3) com adição	228,0	7,5	50,5	143,8	20,8	69,1	36,4	180,3	478,0
t(4) com adição	140,5	36,8	49,0	76,6	23,9	48,7	40,8	76,1	127,7

## Apêndice V

Índice pluviométrico fornecido pelo site do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET

Mês: 10/2017



Data da coleta: 30/10/2017

Período com precipitação: 26/10/2017 à 30/10/2017



Mês: 12/2017



Data da coleta: 27/12/2017

Período com precipitação: 20/12/2017 à 26/12/2017

Mês: 01/2018



Data da coleta: 23/01/2018

Período com precipitação: 18/01/2018 à 22/01/2018

Mês: 02/2018

Gráfico de precipitação dos dias 24/02/2018 a 28/02/2018



Data da coleta: 27/02/2018

Estiagem do dia 23/02/2018 ao dia 25/02/2018

Precipitação dia 26/02/2018

## Apendice VI

FIGURA VI. 1- Correlação entre concentração de Hg(0) mediante adição de Hg<sup>2+</sup>e concentração de carbono orgânico dissolvido no afluente da E.T.E - Monjolinho.

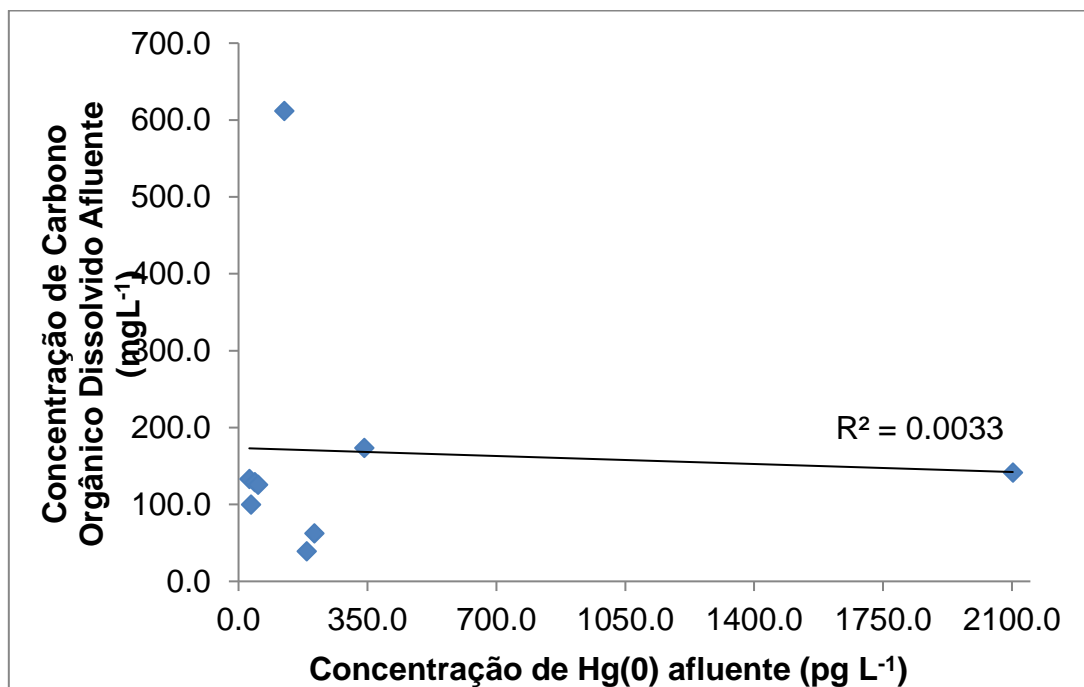
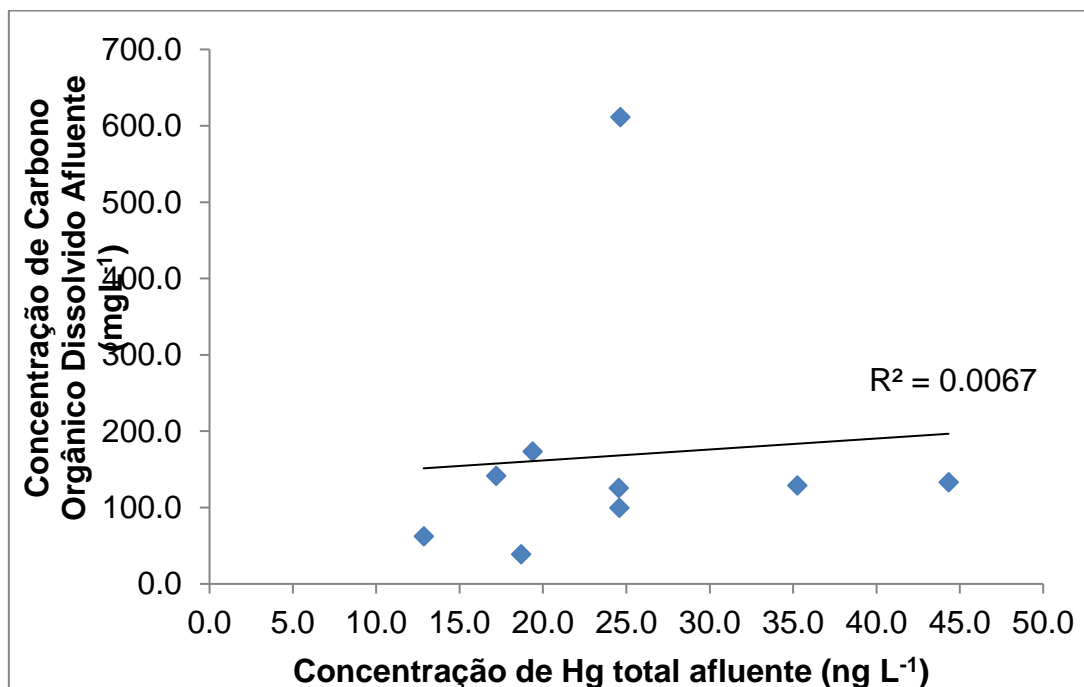


FIGURA IV. 2- Variação da concentração de Hg total e concentração de carbono orgânico dissolvido no afluente da E.T.E - Monjolinho.



## Apêndice VII

FIGURA VII. 1- Variação da concentração de Hg total e condutividade no afluente da E.T.E - Monjolinho.

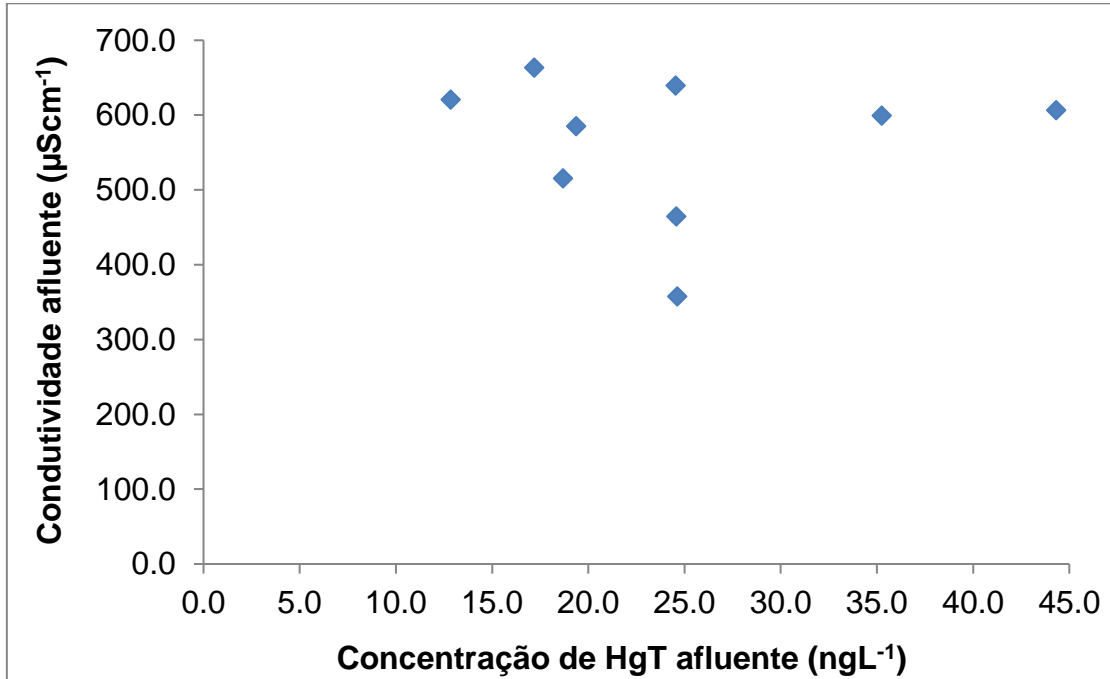


FIGURA VII.2 - Variação da concentração de Hg total e condutividade no efluente do reator UASB da E.T.E - Monjolinho.

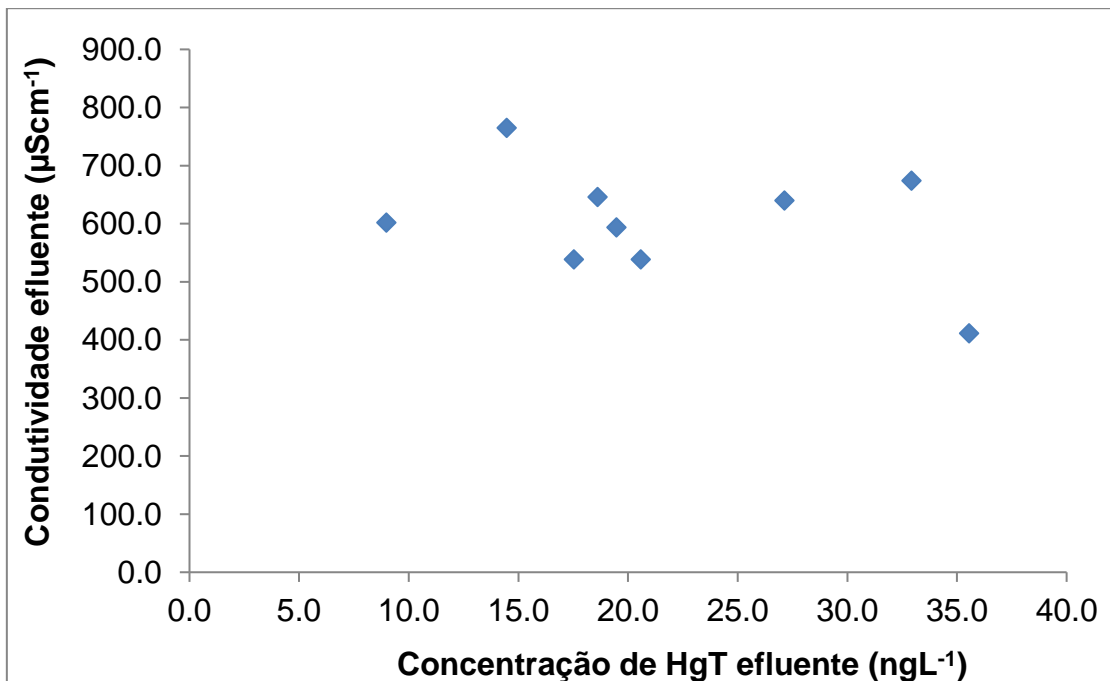


FIGURA VII. 3- Variação da concentração de Hg(0) e condutividade no afluente da E.T.E - Monjolinho.

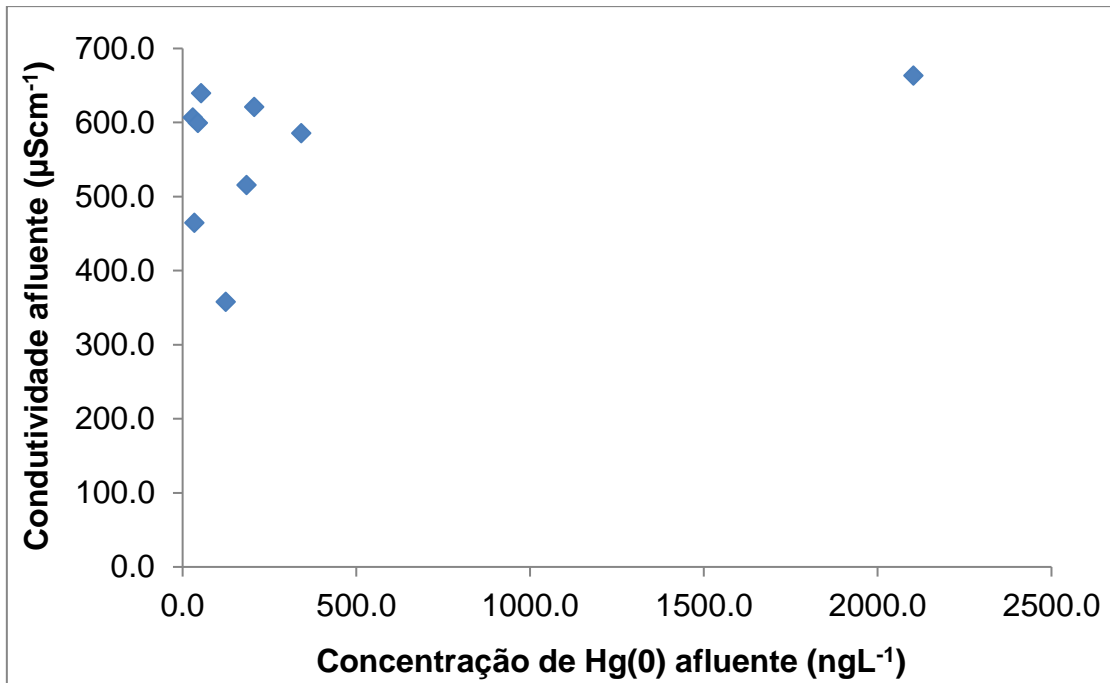
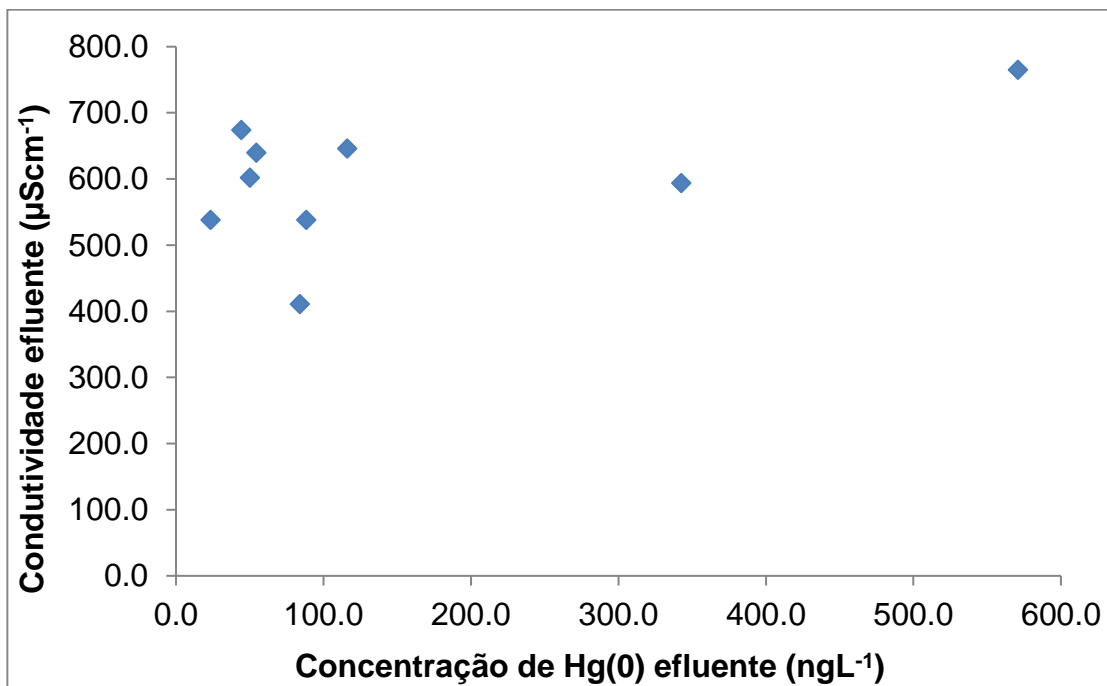


FIGURA VII. 4- Variação da concentração de Hg(0) e condutividade no efluente do reator UASB da E.T.E - Monjolinho.



### Apêndice VIII

FIGURA VIII.1 - Variação da concentração de Hg total e potencial redox no afluente da E.T.E - Monjolinho.

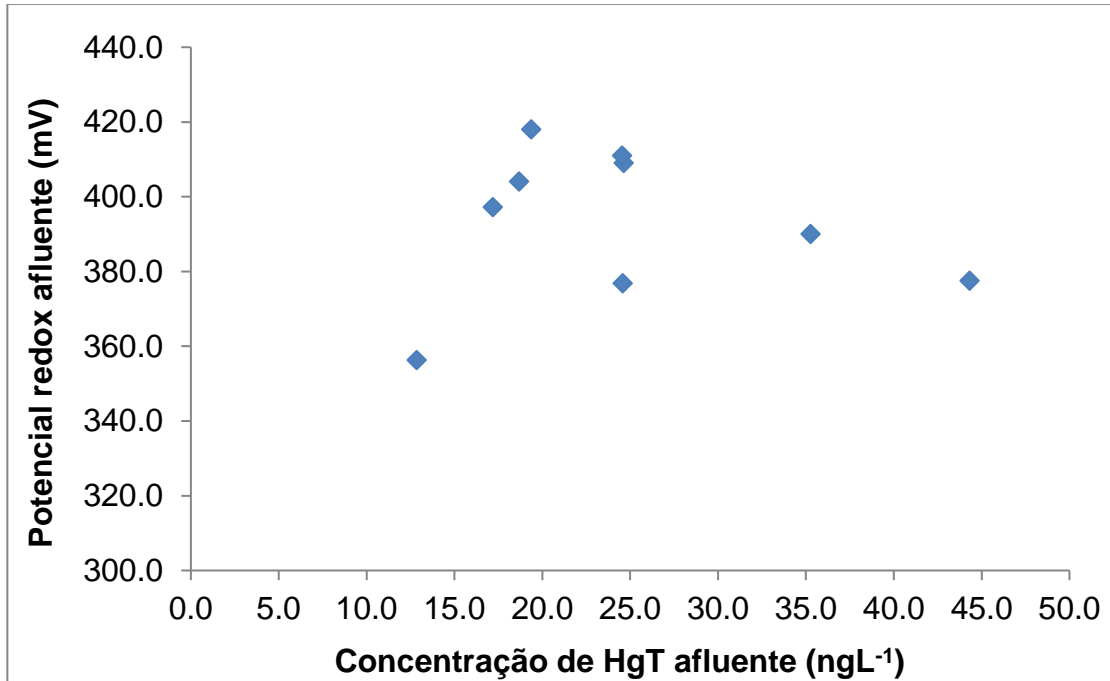


FIGURA VIII.2 - Variação da concentração de Hg total e potencial redox no efluente do reator UASB da E.T.E – Monjolinho.

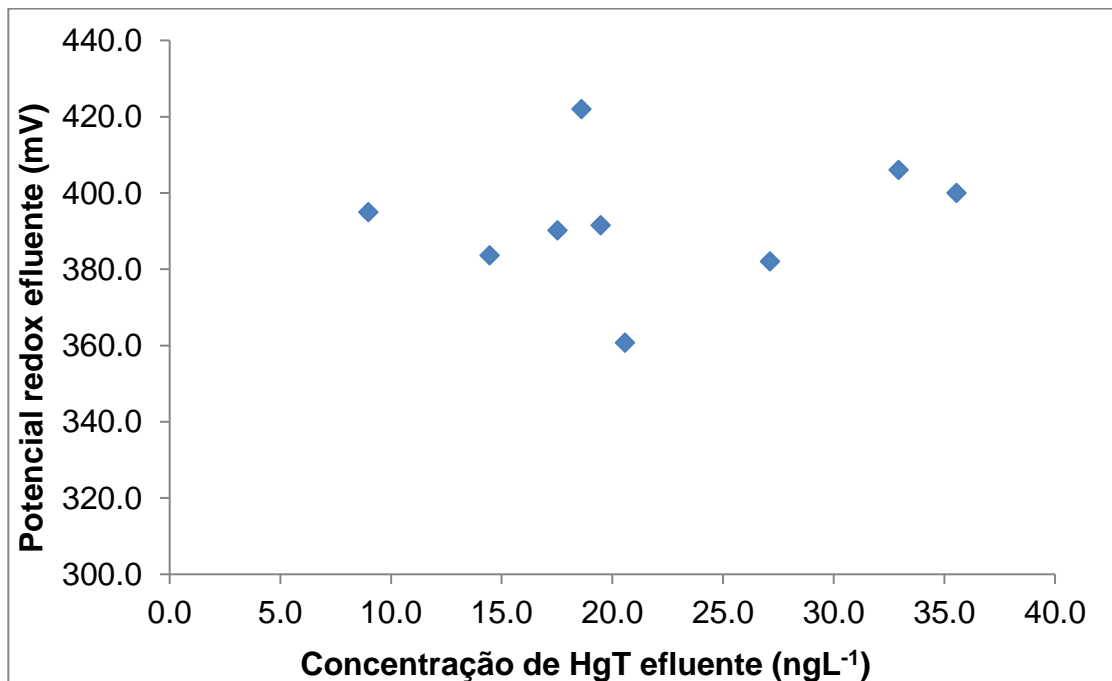


FIGURA VIII.3 - Variação da concentração de Hg(0) e potencial redox no afluente da E.T.E - Monjolinho.

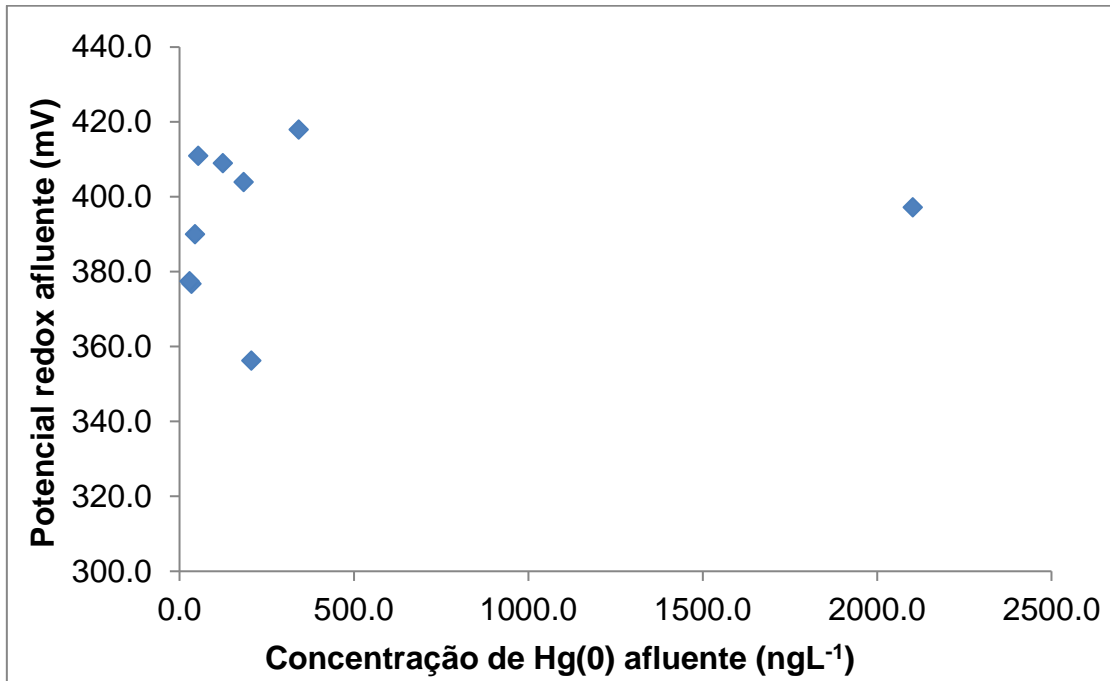


FIGURA VIII.4 - Variação da concentração de Hg(0) e potencial redox no efluente do reator UASB da E.T.E - Monjolinho.

