

21

CETEM

Série Tecnologia Ambiental

Otimização de Amostrador de Mercúrio nas Fases Vapor e Particulado Atmosférico

**Rozane Valente Marins
Jailson Bittencourt de Andrade
Pedro Afonso de P. Pereira
Elizabeth C. de Paiva
Heloísa Helena M. Paraquetti**

PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Fernando Henrique Cardoso
VICE-PRESIDENTE DA REPÚBLICA: Marco Antonio Maciel
MINISTRO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA: Ronaldo Mota Sardenberg
SECRETÁRIO EXECUTIVO: Carlos Américo Pacheco
SECRETÁRIO DE COORDENAÇÃO DAS UNIDADES DE PESQUISA:
João Evangelista Steiner

CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL
CONSELHO TÉCNICO-CIENTÍFICO (CTC)

Presidente: Fernando Freitas Lins

Vice-presidente: Juliano Peres Barbosa

Membros Internos: Paulo Sérgio Moreira Soares

Membros Externos: Antônio Eduardo Clark Peres; Celso Pinto Ferraz e
Achilles J. Bourdot Dutra

DIRETOR: Fernando Freitas Lins

DIRETOR ADJUNTO: Juliano Peres Barbosa

DEPTº DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS (DTM): Adão Benvindo da Luz

DEPTº DE METALURGIA EXTRATIVA (DME): Ronaldo Luiz C. dos Santos

DEPTº DE QUÍMICA ANALÍTICA E INSTRUMENTAL (DQA): Maria Alice C. de Góes

DEPTº DE ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO (DES): Carlos César Peiter

DEPTº DE ADMINISTRAÇÃO (DAD): Cosme Regly

Rozane Valente Marins

*Doutora em Geociências pela UFF (1998),
Pesquisadora do CETEM/CNPq durante o período de
1989 a 1997, atualmente Pesquisadora do Dept.
de Geoquímica da UFF.*

CONSELHO EDITORIAL

Editor

Roberto C. Villas Bôas

Conselheiros Internos

Antonio Carlos Augusto da Costa, Marisa B. de Mello Monte,
Peter Rudolph Seidl

Conselheiros Externos

Armando Corrêa de Araújo (MBR), Artur Cezar Bastos Neto (IPAT),
James Jackson Griffith (Univ. Federal de Viçosa), Luis Enrique Sánchez
(EPUSP), Luiz Drude de Lacerda (UFF), Luiz Lourenço Fregadolli (RPM)

A **Série Tecnologia Ambiental** divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

Jackson de F. Neto COORDENAÇÃO EDITORIAL
Vera Lúcia Ribeiro EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Otimização de amostrador de mercúrio nas fases vapor e particulado atmosférico/Rozane Valente Marins et alii. - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1999.

22p.- (Série Tecnologia Ambiental; 21)

1. Resíduos de mercúrio. 2. Tensão de vapor de saturação. I. Rozane Valente Marins. II. Centro de Tecnologia Mineral. III. Título. IV. Série

ISBN 85-7227-119-8

ISSN 0103-7374

CDD. 621.3724

APRESENTAÇÃO

Este estudo de amostragem de mercúrio na atmosfera de locais de produção/purificação de ouro, como é o caso de Alta Floresta (MT), constitui um esforço de aperfeiçoar e sistematizar uma metodologia de amostragem com denuders, ainda não completamente consolidada, e de grande importância para o diagnóstico de inúmeros locais no Brasil.

Os resultados apresentados são de interesse para os estudiosos da questão de amostragem de mercúrio na atmosfera. Os órgãos públicos e fiscalizadores também se beneficiam dessas informações e por saberem da disponibilidade no País de grupos de pesquisa capacitados a diagnosticar casos similares em outros sítios.

Rio de Janeiro, dezembro de 1999.

Fernando A. Freitas Lins
Diretor

SUMÁRIO

RESUMO/ABSTRACTS	1
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. METODOLOGIA	6
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	10
3.1 Resultados dos testes de calibração em laboratório.....	10
3.2 Resultados da amostragem na região de Alta Floresta (MT).....	13
4. CONCLUSÕES	17
REFERÊNCIAS.....	20

RESUMO

O projeto “Desenvolvimento de Amostradores de Mercúrio para Caracterização de Fontes Emissoras para a Atmosfera em Região de Garimpo”, parte do projeto PADCT/CIAMB (ref. 0952/92, objetivou testar e calibrar amostradores do tipo denuders impregnados especialmente para a coleta diferenciada das fase vapor e particulado atmosférico de mercúrio, na região amazônica de Alta Floresta (MT), em atmosfera urbana e próxima à floresta em região de garimpo. Os resultados originais e preliminares mostraram que o fase vapor é a espécie dominante em ambas as regiões. Entretanto, na área urbana, algumas vezes a presença de particulados é significativa, até 10% do total de Hg coletado.

As emissões de mercúrio pelas lojas compradoras de ouro da Amazônia são consideradas como fator de risco para a saúde humana, devido a inalação da fase vapor. Entretanto, embora isso ocorra de fato no ambiente interno das lojas, os resultados da fase particulada atmosférica no ambiente urbano demonstram que são necessários maiores estudos sobre a questão do risco ambiental causado pelas emissões de mercúrio nos centros produtores de ouro da Amazônia.

Palavras-Chave: amostragem de mercúrio, denuders, Amazônia

ABSTRACT

The project "Development of mercury samplers to characterize emissions sources to the atmosphere in garimpo areas", integrated part of a PADCT/CIAMB project (ref. 0952/92) had as major objectives to test and calibrate a system, based on annular gold coated denuders, for sampling mercury species (vapor and particulate) in the atmosphere of urban and forested sites of the Amazon region in Brazil (Alta Floresta). The original and preliminary results showed that Hg(vapor) is the dominant species in collected air from both sites. However, particulate Hg may be, sometimes, significative at urban sites, with values representing up to 10% of the total Hg collected during a sampling, although could also be insignificant at the same site, depending on gold commercialization and, probably, on the meteorological conditions during a sampling period. Mercury emissions from gold dealer shops in the Amazon, have been considered as a human health risk, through inhalation of Hg vapor. However, although true for indoor sites, the significant contribution of the particulate phase shown in this study in outdoor urban sites, calls for a re-evaluation of risk assessment calculations performed up to now in urban centers at the Amazon.

Keywords: Hg sampling, denuders, Amazon region

1. INTRODUÇÃO

Resultados obtidos em estudos realizados pelo CETEM/CNPq (Marins & Tonietto, 1995), em área urbana de região de garimpo na Amazônia, sugeriram que o Hg emitido pelo processo de purificação de ouro não é somente a fase vapor de mercúrio metálico. Esse resultado foi obtido pelo uso de três diferentes técnicas de amostragem e determinação da concentração de mercúrio na atmosfera. Entretanto, nenhuma das três técnicas empregadas era específica para determinada forma química de Hg.

O projeto “Desenvolvimento de Amostradores de Mercúrio para Caracterização de Fontes Emissoras para a Atmosfera em Região de Garimpo”, parte integrante do projeto PADCT/CIAMB (ref. 0952/92), teve por objetivo testar e calibrar amostradores do tipo *denuders* anulares, impregnados especialmente para a coleta da fase vapor de mercúrio na atmosfera de Alta Floresta, visando a quantificação das espécies mercuriais (vapor e particulado) em área de garimpo da Amazônia.

A partir da década de 80, os *denuders* de difusão passaram a ser utilizados em monitoramento de poluentes atmosféricos gasosos. Coletores baseados no princípio da difusão gasosa têm sido utilizados como os únicos capazes de medir confiavelmente um gás na presença de um aerossol (Dasgupta, 1993), devido ao fato de que o coeficiente de difusão de uma molécula gasosa é, em geral, cerca de quatro vezes maior do que o do menor aerossol atmosférico de importância em termos de contribuição de massa para estudos da atmosfera.

Os primeiros coletores, baseados no princípio da difusão, foram os *denuders* tubulares. Em 1983, Possanzini demonstrou que os *denuders* anulares tinham melhor performance do que os tubulares. No final da década de oitenta, a EPA (1989) normalizou a metodologia de amostragem de poluentes

atmosféricos, utilizando *denuders* com recobrimento específico para coleta de óxidos de nitrogênio e enxofre.

As baixas concentrações de mercúrio na atmosfera tornam os *denuders* anulares para mercúrio de grande aplicabilidade na avaliação das emissões desse poluente em regiões de garimpo, por serem capazes de coletar as maiores razões massa/unidade de tempo (Dasgupta, 1993) e por permitirem a automação do sistema coleta-deteção final de mercúrio, através do ciclo sorção-dessorção do analito.

Além da capacidade de separar um gás de um aerossol, esses amostradores evitam que gases reativos da atmosfera reajam, como é possível de ocorrer, nos amostradores tradicionais (Possanzini *et alii*, 1983; Appel, 1993).

Perdas na amostragem das fase vapor e particulado de mercúrio podem ocorrer, seja por reação do material amostrado com novos fluxos de ar, ora mais diluídos, ora mais concentrados do que os anteriormente coletados, seja pela variação da umidade relativa ou da temperatura do ar, ou pela variação da concentração de outros gases, como por exemplo o ozônio (Xiao *et alii*, 1991; Vette *et alii*, 1993).

O esquema tradicional de montagem dos *denuders* consta de um separador de partículas grosseiras (elutriador ou impactador), que separa em geral partículas na faixa de 2 a 3 µm dos gases e de partículas menores. Em seguida são conectados os *denuders*, e finalmente um sistema de filtração (EPA, 1989). O material das diversas partes do sistema de amostragem é sempre otimizado, tendo-se em vista o gás de interesse. No caso, mercúrio, todas as partes do sistema, com exceção do *denuder* propriamente dito, são recobertas ou feitas de Teflon.

A eficiência de um *denuder* depende da otimização do fluxo de ar amostrado, da cobertura impregnada nas paredes do *denuder* e da otimização do sistema num todo, considerando-

se possíveis variáveis como umidade relativa do ar, temperatura ambiente e tempo de amostragem.

A escolha do ouro como impregnante do *denuder* foi feita em face da capacidade de camadas de ouro (50-200 Angstroms) depositadas num material inerte, como SiO₂ ou B₄C, produzirem um valor baixo de branco, além de ser possível remover o conteúdo total de mercúrio coletado a 650°C, em tempo otimizado (Lindqvist *et alli*, 1984). Os compostos mercuriais gasosos da atmosfera podem então ser coletados em superfícies de ouro (Schroeder *et alli*, 1984).

Na primeira etapa do projeto foram estudadas as condições de capacidade e breakthrough do *denuder* impregnado com ouro, e o fluxo ótimo de amostragem do ar, considerando-se a variação da umidade relativa e da temperatura, visando-se a otimização das condições de coleta em área de garimpo. A calibração desses amostradores comerciais foi realizada em laboratório, através da geração de atmosferas-padrão de mercúrio metálico, simulando-se condições reais da atmosfera de Alta Floresta.

Corte et al. (1975) demonstraram que era possível construir um equipamento de permeação, para a geração de concentrações conhecidas de mercúrio no ar, a partir de um padrão conhecido, úteis para a calibração de monitores de mercúrio. Neste projeto utilizou-se um equipamento comercial para geração de atmosferas-padrão de mercúrio.

Na segunda etapa do projeto, foram realizadas medições de mercúrio em Alta Floresta (MT). As coletas foram feitas no centro da área urbana e em área florestada, cerca de 3 km do centro de Alta Floresta, visando-se confirmar a eficiência do sistema de amostragem em campo.

2. METODOLOGIA

A otimização de uso dos *denuders* anulares para vapor de mercúrio (URG Co.), foi efetuada utilizando-se um fluxo de ar com concentração conhecida de mercúrio, gerada através do equipamento *Dynacalibrator 450-58-ys* (VICI Metronics), a diferentes umidades relativas e temperaturas (Figura 1). A operação do gerador de atmosferas-padrão *Dynacalibrator*, é baseada no princípio de mistura de um fluxo de ar com concentração conhecida de Hg - gerado por um tubo de permeação gasosa - com um fluxo ajustável de ar isento de mercúrio (ar de diluição), para a geração de uma concentração precisa do gás desejado (VICI Metronics, 1991).

Tendo-se em vista as concentrações de mercúrio total determinada por vários autores em regiões de garimpo da Amazônia (Tabela 1), utilizou-se a concentração nominal de $14,95 \mu\text{g Hg/m}^3$ de ar para a calibração dos amostradores. Entretanto a concentração real do sistema de trabalho foi determinada, após 21 testes, como sendo de $12,8 \pm 0,4 \mu\text{g Hg/m}^3$ de ar. Para esses testes, o mercúrio era coletado diretamente em um *trap* de ouro, e em seguida dessorvido termicamente e analisado por espectrofotometria de absorção atômica.

Os testes de breakthrough para o *denuder* foram efetuados de acordo com a montagem da figura 1. O ponto de ultrapassagem do volume de breakthrough era monitorado, através da análise para Hg, em média, de cinco em cinco minutos, no *trap* de ouro colocado imediatamente após o *denuder*.

A determinação da massa de mercúrio adsorvida nos *denuders* anulares, foi efetuada após a liberação do mesmo, sob condições testadas e otimizadas, em forno a 700°C por 40 min., utilizando-se arraste do Hg por fluxo de ar isento desse metal a uma vazão de 1,5 l/min. O ar em seguida era capturado

em frascos absorvedores contendo solução ácida de permanganato de potássio. A eficiência dessa captura foi determinada em 99%, a temperatura ambiente do laboratório (entre 20 e 30° C), como observado anteriormente (Malm et al., 1990; Marins et al., 1991; Hara, 1975). As soluções de permanganato eram reduzidas por solução ácida de cloreto estanoso, para liberação do Hg⁰, e a determinação final de mercúrio feita utilizando-se a técnica de geração de vapor frio, através de espectrofotometria de absorção atômica com pré-concentração em *trap* de ouro (um estágio).

Tabela 1 - Concentração de mercúrio total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em regiões de garimpo da Amazônia

Local de Amostragem	Concentração de Hg Total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Referências
Porto Velho (RO)	0,45 - 7,50	Malm <i>et alli</i> , 1991
Poconé (MT)	<0,14 - 1,68	Marins <i>et alli</i> , 1991
Alta Floresta (MT)	0,02 - 5,79	Hacon <i>et alli</i> , 1995
Áreas de mineração no rio Madeira (RO)	10,0 - 296,0	Malm <i>et alli</i> , 1991
Áreas de mineração no rio Teles Pires (MT)	0,01 - 3,05	Hacon <i>et alli</i> , 1995
Área de mineração Poconé (MT)	0,08	Tumpling <i>et alli</i> , 1993

O limite de detecção desse sistema analítico, incluída a dessorção em solução de permanganato de potássio e a detecção, foi calculado com base no sinal equivalente a três vezes o desvio padrão da média da leitura dos brancos das soluções de permanganato. Esse valor foi de 28,1 ng de Hg.

Na segunda etapa do projeto, os *denuders*, já otimizados, foram utilizados durante uma campanha de campo na cidade de Alta Floresta. Duas diferentes áreas foram avaliadas nessa campanha: a primeira vizinha à floresta primária, e a segunda no centro urbano de Alta Floresta, em frente e também no interior de uma loja compradora de ouro.

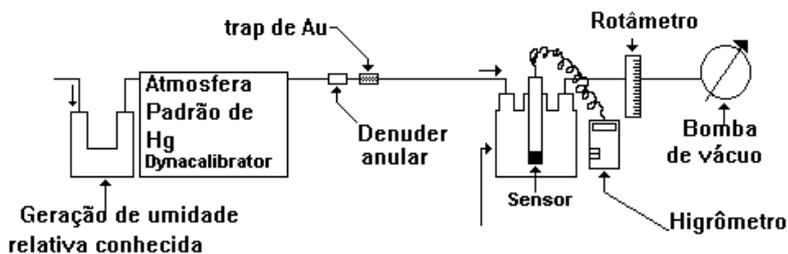


Figura 1 - Sistema de calibração de *denuders* para vapor de mercúrio

Foram continuamente monitorados durante as coletas os seguintes parâmetros: umidade relativa do ar, temperatura do ar, velocidade e direção dos ventos à altura entre 1,5 - 2,0 m do solo. Nessa altura foram também colocados os coletores de mercúrio.

Na amostragem em campo foram montados três sistemas para verificar possíveis diferenças entre formas diversas de coleta: o primeiro deles, visando separar as fases vapor e particulado do mercúrio, utilizou, respectivamente, *denuders* e cartuchos de filtração de teflon, com filtros de fibra de vidro (Gellman tipo A/E). Todas essas amostragens foram realizadas a $3,0 \pm 0,5$ l/min.

Um segundo sistema foi montado para coletar mercúrio total e um terceiro para mercúrio particulado total, sem a separação prévia da fase vapor por *denuders*.

Para a determinação de mercúrio total, coletou-se o ar diretamente em uma solução ácida de permanganato de potássio a $3,0 \pm 0,5$ l/min. O limite de detecção dessa determinação foi calculado com base no sinal equivalente a três vezes o desvio padrão da média da leitura dos brancos de campo das soluções de permanganato. Esse valor foi de 28,1 ng de Hg.

Vários filtros (de membrana, fibra orgânica ou inorgânica) podem ser usados para coletar mercúrio particulado na atmosfera (Dumarey et al., 1980). Entretanto observou-se a necessidade de pré-tratamento dos filtros Gellmann A/E, a 200°C por cerca de doze horas, antes da utilização em campo, para descontaminação dos mesmos e melhoria do branco de análise.

O limite de detecção da fase particulada, utilizando-se ou não o *denuder* antes da filtração do particulado, foi calculado com base no sinal equivalente a três vezes o desvio padrão da média da leitura dos brancos de campo dos filtros pré-tratados. Esse valor foi de 11,3 ng de Hg.

Foram determinados brancos de campo para *denuders*, filtros e soluções de permanganato para cada coleta efetuada em Alta Floresta. Além disso, visando checar a possível influência de coletas anteriores sobre o branco, foram realizados testes para verificar a permanência dos valores de Hg em *denuders* descontaminados, mantidos estocados por um período de vinte dias no laboratório do CETEM. Observou-se a total permanência desses valores durante esse período, o que forneceu a garantia da manutenção dos brancos durante a execução de campanhas de campo.

Após a coleta em campo, as soluções de permanganato, os *denuders* e os filtros foram preservados sob refrigeração até o momento de serem analisados segundo a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio, com pré-concentração do mercúrio em *trap* de ouro (um estágio), no laboratório do CETEM (Rio de Janeiro).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resultados dos testes de calibração em laboratório

A primeira observação sobre os *denuders* é de que, mesmo novos, necessitam ser descontaminados antes do uso, isto é, usualmente necessitam ser queimados a 700°C em forno, por quarenta minutos, para liberação do mercúrio presente como contaminação.

O uso continuado dos *denuders* torna mais eficiente a coleta de mercúrio, após a primeira utilização (Figura 2). Este fato deve ocorrer pela criação progressiva de maior superfície de sorção, que deve ocorrer quando o mercúrio, amalgamado no ouro que impregna as paredes dos *denuders*, é liberado.

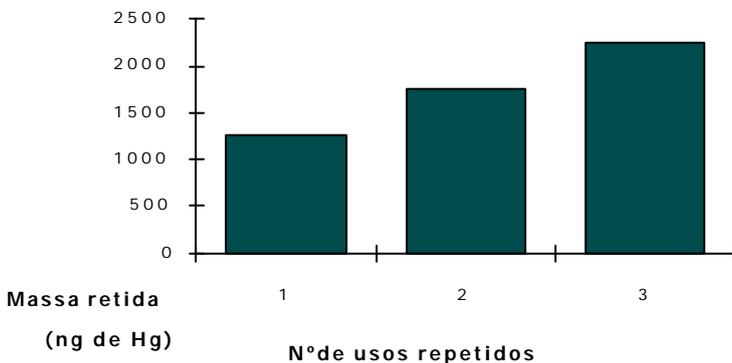


Figura 2 - Massa de mercúrio retida em denuder anular após utilizações repetidas

A vida útil dos *denuders* não foi ultrapassada com repetidos usos, mesmo após o equivalente a 20 coletas e dessorções a 700°C, o que tornou satisfatória a relação custo x benefício desses amostradores, que por serem impregnados com ouro apresentam um valor unitário elevado.

Na avaliação do breakthrough, os testes executados com fluxos superiores a 3 l/min não apresentaram bons resultados (Tabela 2). Em consequência, o esquema tradicional de montagem do sistema de *denuders* (EPA, 1989), contendo um ciclone na entrada de amostra para separação de partículas grosseiras, não pôde ser utilizado em campo, em função dos mesmos trabalharem a um fluxo ótimo em torno de 10 l/min. Desse modo, os ciclones estão sendo substituídos por elutriadores, que são capazes de separar partículas grosseiras a esses fluxos.

Tabela 2 - Volume de breakthrough dos denuders, utilizados pela 1º vez, de acordo com o fluxo de ar utilizado na amostragem

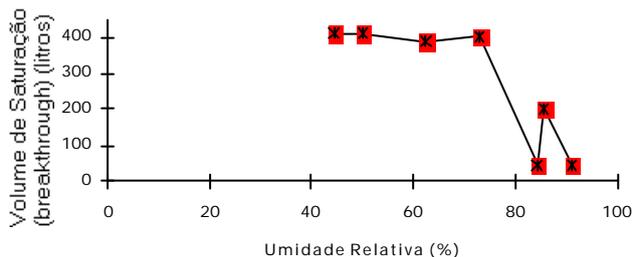
Fluxo de ar (l/min)	Tempo máximo de amostragem	Volume de breakthrough do denuder (litros)
5	10 min	50
3	55 min	165

A 3,0 l/min, os volumes de *breakthrough* na coleta de Hg pelos *denuders* alcançaram o valor mínimo de 165 L e o máximo de 615 L, com média de 342 L, devido a constante variação da capacidade de coleta dos denuders conforme o uso, como anteriormente comentado e demonstrado na Figura 2. Considerando-se o procedimento posteriormente padronizado para iniciar o uso dos *denuders*, isto é queima inicial por 40 min., esta média passou a ser de 392 L.

A umidade relativa do ar demonstrou ser também um fator preponderante para o funcionamento dos *denuders* recobertos de ouro, conforme demonstra a Figura 3. Entre 45% e 70% de umidade, o volume médio de saturação, a um fluxo de 3 l/min, foi de 393 L. Entretanto, em condições de umidade superiores a 70%, o volume de saturação dos *denuders* decresceu na

ordem de um fator de dez, sugerindo que o vapor de água pode estar competindo com o mercúrio nos sítios de amalgamação na superfície do ouro contido nas paredes do *denuder*.

Desde que a umidade do ar da Região Amazônica tipicamente *ultrapassa* 70%, e pode variar de 50 a 97% no intervalo de um dia, os parâmetros acima descritos foram os responsáveis pelo tempo planejado de amostragem em campo, considerados os valores máximos de mercúrio total na atmosfera, observados anteriormente em regiões de garimpo, prevendo-se um máximo ótimo para coleta de mercúrio gasoso.



**Figura 3 - Efeito da umidade relativa do ar sobre o volume de saturação (*breakthrough*) dos *denuders*.
Fluxo de amostragem: 3 l/min**

3.2 Resultados da amostragem na região de Alta Floresta (MT)

Os resultados da amostragem em campo para as fases vapor e particulado atmosférico, utilizando-se o sistema *denuder* e cartucho de filtração de teflon, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das concentrações de Hg nas fases vapor e particulado atmosférico (em ng Hg/m³ de ar) na região de Alta Floresta, área urbana e próxima à floresta

Ponto de Amostragem	Volume coletado (litros)	Concentração da fase vapor (ng Hg/m ³ de ar)	Concentração da fase particulada (ng Hg/m ³ de ar)
Floresta 1	540	231,7	< 21 (**)
Floresta 1A	675	77,2	< 17 (**)
Floresta 2	720	60,7	< 16 (**)
Floresta 2A	684	68,9	< 16 (**)
Área urbana 1	360	619,7	82,8
Área urbana 1A	360	X	< 31 (**)
Área urbana 2	270	1039,6	<42 (**)
Área urbana 2A	210	< 134 (*)	<54 (**)
Interior de loja 1	180	2509,4	<63 (**)
Interior de loja 1A	264	218,6	<43 (**)

OBS: Os valores designados por (*) e (**) correspondem a massas de Hg abaixo do limite de detecção do sistema coleta/deteção (LD), sendo que para a fase vapor o LD (*) foi igual a 28,1 ng e para a fase particulado o LD(**) foi igual a 11,3 ng.

As maiores concentrações de mercúrio na fase vapor foram encontradas na área urbana, no ambiente interno e na frente de uma loja compradora de ouro, sendo desde uma ordem de grandeza até 40 vezes superiores às encontradas na área próxima à floresta. As concentrações encontradas na área urbana são comparáveis aquelas relatadas para mercúrio total na atmosfera de outros centros produtores de ouro (Marins *et alli*, 1991; Hacon *et alli*, 1995; Timpling *et alli*, 1993).

Por outro lado, as concentrações encontradas para a fase vapor na área próxima à floresta, a cerca de 3 Km do centro urbano de Alta Floresta, são bem superiores às concentrações de mercúrio total relatadas para as áreas não contaminadas (de 1 a 5 ng de Hg /m³ de ar) (Lacerda & Salomons, 1998).

A grande variabilidade da concentração de mercúrio na fase vapor na área urbana (de valor não detectável a 1039,6 ng Hg/m³ de ar) ocorre provavelmente devido à grande proximidade da fonte (loja comercializadora de ouro), e devem estar espelhando as quantidades e qualidade do ouro vendido no local (Tabela 4).

Tabela 4- Quantidade de Ouro comercializada durante as amostragens no centro urbano de Alta Floresta

Ponto de amostragem	Quantidade de Ouro comercializada
Área Urbana 1 e 1 ^A (*)	4000g
Área Urbana 2 e 2A	300g
Interior de loja 1 e 1A (*)	4570g c/ requeima

OBS: As amostragens denotadas por (*) foram realizadas no mesmo dia, em diferentes horários.

A grande maioria dos resultados para a fase particulado atmosférico é de valores não detectáveis. Entretanto, o percentual da fase particulada na Área Urbana 1 é significativo, maior do que 10%. Para os demais pontos de coleta pode-se estimar, através do limite de detecção do sistema analítico para a fase particulado, que há predominância da fase vapor sobre a fase particulado atmosférico .

Dentro da loja comercializadora de ouro, a predominância da fase vapor de mercúrio e sua concentração na atmosfera confirmam a preocupação existente sobre o uso de equipamentos de proteção individual para os trabalhadores das lojas de ouro da Amazônia.

As concentrações de Hg total na atmosfera (Tabela 5), obtidas através da coleta de ar em solução absorvedora de permanganato de potássio, quando comparadas com a soma das fases vapor e particulado atmosférico (Tabela 3), obtidas com o sistema utilizando *denuder*, demonstram que para a área próxima à floresta (Floresta 1A e Floresta 2A) os valores de mercúrio total foram compatíveis com a soma dos valores das fases vapor e particulado de Hg na atmosfera, com variações de 13 a 35%, ressaltando-se as diferenças entre os fluxos de coleta e os horários de coleta.

Tabela 5 - Concentração de Hg total em ng de Hg /m³ de ar, obtidas através do método de absorção do ar em soluções ácidas de permanganato de potássio

Ponto de Amostragem	Volume amostrado (litros)	Concentração de Hg total em ng/m ³
Floresta 1	X	X
Floresta 1A	675	50,4
Floresta 2	X	X
Floresta 2A	720	57,2
Área urbana 1 e 1A	510	X
Área urbana 2	180	X
Área urbana 2A	X	X
Interior de loja 1 e 1A	540	X

Para os pontos da área urbana a comparação não pôde ser conclusiva porque visualmente houve alteração das soluções absorvedoras de permanganato de potássio, provavelmente devido às altas temperaturas no local de coleta (até 43°C), quando inclusive foi possível observar-se a ocorrência de condensações nas paredes dos tubos do sistema de coleta.

Ou seja os resultados de Hg total, através da absorção em permanganato de potássio, quando comparados aos da soma das fases vapor e particulado atmosférico para as coletas realizadas na área de floresta demonstram a validade do uso do sistema *denuder*/sistema de filtração. Entretanto para a área

urbana onde a atmosfera apresenta características diversas da área de floresta a comparação precisa ser refeita com a garantia da qualidade do método de coleta, com absorção em solução de permanganato, em dias de altas temperaturas (maiores que 40° C) e alta umidade relativa do ar.

A comparação da fase particulada de Hg, obtida através da coleta após a separação da fase vapor pelos *denuders*, com a fase particulada total de Hg, obtida sem a separação prévia da fase vapor encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação das concentrações obtidas para a fase particulada, com separação prévia da fase vapor, com a fase particulada total

Ponto de Amostragem	Volume amostrado (litros)	Fase particulada (ng Hg/m ³ de ar)	Fase particulada total (ng Hg/m ³ de ar)
Floresta 1	540	nd	X
Floresta 1A	675	nd	nd
Floresta 2	720	nd	X
Floresta 2A	684	nd	nd
Área urbana 1	360	82,8	74,8
Área urbana 1A	360	nd	X
Área urbana 2	180	nd	X
Área urbana 2A	264	nd	X
Interior de loja 1	270	nd	X
Interior de loja 1A	210	nd	nd

OBS: Os valores designados por nd correspondem a massas de Hg abaixo do limite de detecção do sistema coleta/deteção, que para a fase particulado foi igual a 11,3 ng.

Embora a grande maioria dos resultados para particulado atmosférico estejam abaixo do limite de detecção do método (11,3 ng de Hg), essa comparação (Tabela 6) demonstra que os resultados foram similares para os dois diferentes tipos de amostragem. Ou seja, é possível realizar-se a amostragem dessa fase independentemente da amostragem da fase vapor de mercúrio na atmosfera de regiões de garimpo da Amazônia.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da avaliação dos *denuders* demonstram que podem ocorrer problemas na amostragem quando as condições de umidade relativa do ar ultrapassam a faixa de 70%.

Durante a realização dos testes de otimização (n=11) dos *denuders*, a capacidade máxima de amostragem foi alcançada a uma vazão de 3 L/min, ou seja, nessa vazão todo o mercúrio emitido pelo Dynacalibrator era capturado pelo *denuder*. Isto foi verificado através da colocação de um *trap* de Au após os *denuders*.

O volume de *breakthrough* para os *denuders* novos, considerado o procedimento padronizado para início de uso desses amostradores, isto é queima inicial por 40 min., e uma faixa de umidade relativa do ar entre 45 e 70%, é, em média, 392 litros de ar amostrados. Entretanto pode ser observado o aumento de capacidade de amostragem dos *denuders* durante os testes de otimização e amostragem.

Melhorias no sistema de dessorção/detecção foram testadas, durante os testes realizados. Entretanto ainda é possível incrementá-las com a emissão direta do mercúrio dessorvido dos *denuders* para o sistema de detecção, pois a grande limitação do limite de detecção da fase vapor de mercúrio na atmosfera demonstrou ser o próprio branco obtido a partir das soluções de permanganato utilizadas como absorvedoras do Hg coletado dessorvido dos *denuders*.

As concentrações de mercúrio na fase vapor variaram de valor menor que o detectável pelo método até 1039,6 ng Hg/m³ de ar, nos ambientes externos amostrados (área urbana e de floresta), sendo que na área de floresta, a 3 km do centro da cidade de Alta Floresta, as concentrações foram cerca de 10 a

200 vezes superiores aquelas encontradas em áreas remotas não contaminadas.

No interior da loja as concentrações de mercúrio na fase vapor, de 218,6 a 2509,4 ng Hg /m³ de ar, são preocupantes tendo-se em vista a não utilização de equipamentos de proteção individual e a caracterização da atividade dos funcionários das lojas como comerciários e não como trabalhadores da indústria, o que pode permitir descuidos na fiscalização da rotina de trabalho e do tempo de exposição desses trabalhadores aos vapores de mercúrio.

Como demonstrado em estudos anteriores (CETEM/CNPq, 1992), a concentração de mercúrio na atmosfera pode variar de acordo com a comercialização do ouro e as condições climatológicas locais.

A possibilidade de ser coletada a fase particulado atmosférico independentemente da fase vapor pode permitir que sejam alterados os fluxos e os períodos de amostragem para a fase particulada de mercúrio na atmosfera, observadas as concentrações estimadas para essa fase na área próxima a floresta, na região de Alta Floresta (MT).

Resultados preliminares da amostragem do ar em Alta Floresta, demonstram que entre as fases vapor e particulado atmosférico de mercúrio, há predominância da fase vapor em todas as estações. Entretanto, a fase particulada na área urbana pode ser significativa, podendo atingir valores $\geq 10\%$ do mercúrio total na atmosfera.

A maior concentração de mercúrio particulado, junto à área de lojas compradoras de ouro, pode explicar resultados de contaminação de solos em Alta Floresta (CETEM/CNPq, 1992), em gradientes decrescentes, tendo-se as lojas como fontes do particulado, bem como as altas concentrações de mercúrio na poeira de Porto Velho (36 ppm) (Malm *et alii*, 1991); Cuiu Cuiu (31 ppm), Jacareacanga (11 ppm), Itaituba (150 ppm) e Crepori (210 ppm) (Thornton *et alii*, 1994).

A percentagem da fase particulada na área urbana pode questionar a consideração de que uma loja comercializadora de ouro seja uma fonte pontual de Hg, com variabilidade temporal. Mas, pode ratificar a hipótese das áreas urbanas de regiões de garimpo, através da ressuspensão de poeira, atuarem como fontes difusas de Hg para a atmosfera, intermitentes porém sempre ativas.

5. REFERÊNCIAS

- Appel, B.R. 1993. Sampling of selected labile atmospheric pollutants. In: Newman, L. Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry. ACS 232. p:1-40. Boston.
- CETEM/CNPq. 1992. Diagnóstico preliminar dos impactos ambientais gerados por garimpo de ouro em Alta Floresta. Coordenador Farid, L.H., Série Tecnologia Ambiental; 2. 190p.
- Corte, G.L.; Dowd, G. & Dubois, L. 1975. Calibration of mercury vapor monitors by permeation. American Industrial Hyg. Assoc. J. 36 (12): 873-878.
- EPA/Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory. 1989. Compendium 1P-9, Determination of reactive acid and basic gases and particulate matter in indoor/outdoor air. EPA-600/4-90-010. North Carolina.
- Dasgupta, P.K. 1993. Automated measurement of atmospheric trace gases - Diffusion-based collection and analysis. In: Newman, L. Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry. ACS 232. p:41-90. Boston.
- Dumarey, R.; Heindryckx, R. and Dams, R. 1980. Determination of total particulate mercury in air with the Coleman mercury analyzer system. Anal. Chim. Acta, 116: 11-117.
- Hara, N. 1975. Capture of mercury vapor in air with potassium permanganate solution. Industrial health, 13:243-251.
- Lacerda, LD & Salomons, W. 1991. Mercury in the Amazon. A Chemical time Bomb? Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, Haren, 56p.
- Lindqvist, O.; Jernelöv, A.; Johansson, K. & Rodhe, H. 1984. Mercury in Swedish Environment Global and Local Sources. National Swedish Environment. Solna, Suécia. 105p.

- Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.M.; Reuther, R., 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River basin, Brazil. *Ambio*, 19: 11-15.
- Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; souza, C.M.M. 1991. Main pathways of mercury in the Madeira River area, Rondônia, Brazil. In: *Int. Conf. Heavy Metals in the Environ.* 1:515-518. Edinburgh.
- Marins, R.V.; Imbassay, J.A.; Pfeiffer, W.C. & Bastos, W.R., 1991. Estudo preliminar da contaminação atmosférica por mercúrio em área produtora de ouro na cidade de Poconé, Mato Grosso. In: p:85-92, Poconé: Um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo. Veiga, M.M. & Fernandes, F.R.C. (orgs.). Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 113 p.
- Marins, R.V.; Imbassahy, J.A.; Pfeiffer, W.C. & Bastos, W.R. 1992. Preliminary study on mercury contamination in the urban atmosphere of a gold producing area in Poconé, Mato Grosso (MT). In: *First Intern. Symp. Environm. Stud. Tropical Humid Forests*, Rio de Janeiro, 201-206.
- Marins, R.V. & Tonietto, G. 1995. An evaluation of sampling and analytical techniques for mercury determination in the air. In: *Cd-room dos trabalhos completos do V Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Niteroi.
- Possanzini, M.; Febo, A.; Liberti, A. 1983. *Atmos. Environ.* 17: 2605-2610.
- Schroeder, W. & Jackson, R. 1984. An instrumental analytical technique for vapour - phase mercury species in air. *Chemosphere*, 13:1041 - 1051.
- Thornton, I.; Cleary, D. & Kazantzis, G. 1994. Mercury contamination from gold mining in the Brazilian Amazon: Health implications. In: Varnavas, S.P. 6th Int. Conf. Environmental Contamination. Delphi. Grécia.
- URG. University Research Glassware. 1995. *Manual-Annular Denuders*, Chapell Hill, NC.

VCI Metronics. 1991. Operation and Maintenance Manual/ Dynacalibrators. Santa Clara, California. EUA. n° 5/91.

Vette, A.F.; Glinsorn, G.; Keeler, G.J.; Stevens, R.; Stone, L. 1993. Investigations of the Phase Partitioning of Atmospheric Mercury. In : Int. Conf. Heavy Metals in the Environ. 340-343. Toronto

Vette, A.F.; Dvonch, J.T.; Keeler, G.J.; Stevens, R.; Evans, G. % Stone, L. Phase partitioning and artifact of atmospheric mercury. In: Int. Conf. on Mercury as a Global Pollutant. Toronto.

Xiao, Z.F.; Munthe, J. & Lindqvist, O. 1991. Sampling and determination of gaseous and particulate mercury in the atmosphere using gold - coated *denuders*. Water, Air and Soil Pollution 56: 141-151.