



**LARISSA DE SOUZA CARDOSO**

**ADAPTAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA  
DE AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICA DE  
MERCÚRIO EM UMA PLANTA INDUSTRIAL DE  
PRODUÇÃO DE CELULOSE**

**LAVRAS – MG  
2019**

**LARISSA DE SOUZA CARDOSO**

**ADAPTAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DAS  
EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE MERCÚRIO EM UMA PLANTA INDUSTRIAL DE  
PRODUÇÃO DE CELULOSE.**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Marcelo Vieira Filho  
Orientador

Mestre Cleuber Lúcio da Silva Rodrigues  
Coorientador

**Lavras – MG  
2019**

**LARISSA DE SOUZA CARDOSO**

**ADAPTAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DAS  
EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DE MERCÚRIO EM UMA PLANTA INDUSTRIAL DE  
PRODUÇÃO DE CELULOSE.**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Bacharel.

**APROVADA em 14 de Junho de 2019.**

**Dr. Marcelo Vieira Filho UFLA**

**Dr. Iara do Rosário Guimarães UFLA**

**Mestre Cleuber Lúcio da Silva Rodrigues CENIBRA**

**Prof. Dr. Marcelo Vieira Filho  
Orientador(a)**

**LAVRAS-MG**

**2019**

## RESUMO

O crescimento elevado do âmbito industrial pode afetar a qualidade do ar e conseqüentemente a saúde humana através das emissões de gases e material particulado (MP). Essas emissões possuem em sua composição diversos elementos, sendo alguns tóxicos, como o metal mercúrio (Hg). Exposições prolongadas à elevados níveis podem afetar os órgãos como o cérebro, coração, rins, pulmões, além do sistema imunológico da população. As emissões de mercúrio se tornaram preocupantes, devido aos seus efeitos de toxicidade em organismos vivos, causando problemas urinários e diarreia sanguinolenta em seres humanos, sendo considerada pelo Ministério da Saúde como uma substância de alta periculosidade. Nesse sentido, a iniciativa do trabalho foi de desenvolver uma metodologia para a quantificação de Hg nas emissões de fontes fixas em uma planta industrial de celulose. Foram realizadas amostragens isocinéticas nas chaminés das fontes fixas a fim de acarretar o aprisionamento das emissões de mercúrio gasoso e de particulado. A amostragem utilizada se baseou nos métodos desenvolvidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica pelo Analisador Direto de Mercúrio (DMA 80) para a quantificação. Diante de uma revisão bibliográfica, algumas adaptações foram aplicadas de acordo com a realidade do local da realização do experimento. Os coeficientes de regressão alcançaram valores de confiabilidade, se aproximando de  $\pm 1$  nas células de medição do equipamento e o limite de quantificação obtido foi de 2,39  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . A eliminação da etapa de preparo da amostra conferiu rapidez e automatização à pesquisa. Pode-se considerar que a determinação do mercúrio nas emissões atmosféricas da empresa em estudo através do DMA-80 foi eficiente e pode ser realizada para análises desse tipo de matriz.

**Palavras Chave: mercúrio; DMA-80; particulado; chaminés; amostragem de gases.**

## ABSTRACT

The elevated growth of the industrial extent can affect the quality of the air and consequently the human health through the emissions of gases and particulate matter (PM). These emissions have in his composition several elements, when some poisons are, like the metal a mercury (Hg). Exhibitions when elevated levels were extended to can affect the organs like the brain, heart, kidneys, lungs, besides the immune system of the population. The mercury emissions became worrying, due to his toxicity effects in lively organisms, causing urinary problems and sanguinolent diarrhea in human beings, when thought by the Ministry of Health as a substance of high dangerousness. In this sense, the initiative of the work was of developing a methodology for the quantification of Hg in the emissions of fixed fountains in an industrial cellulose plant. Samplings were carried out isocinetic in the chimneys of the fixed fountains in order to bring the imprisonment of the emissions of gaseous mercury and of particulate. The used sampling was based on the methods developed by the Agency of Environmental Protection of the United States (USEPA), using the technique of spectrophotometry of atomic absorption for the Direct Mercury Analysis (DMA 80) for the quantification. Before all the bibliographic considered methodology, some adaptations were applied in accordance with the reality of the place of the realization of the experiment. The regression coefficients reached reliability values, bringing near of  $\pm 1$  in the cells of measurement of the equipment and the obtained quantification limit was of 2,39  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The elimination of the stage of preparation of the sample checked speed and automation to the inquiry. Be able to think that the determination of the mercury in the atmospheric emissions of the enterprise in study through the DMA-80 was efficient and it can be carried out for analyses of this type of womb.

**Keywords:** mercury; DMA-80; particulate; chimneys; sampling.

## **TABELA DE ILUSTRAÇÕES**

Quadro 2.1 - Legislações que regem concentrações do elemento mercúrio.....	9
Figura 2.2 - Equipamento de Análise Direta de Mercúrio .....	12
Figura 4.1 - Identificação das fontes de produção e emissão gasosa do estudo .....	15
Figura 4.2- Operação do trem de amostragem isocinética .....	17
Figura 4.3 - Caixas frias usadas com os borbulhadores instalados. ....	18
Quadro 4.4 - Soluções usadas em cada borbulhador .....	19
Figura 4.5 - Sequência de recuperação das amostras .....	20
Figura 4.6 - <i>Boats</i> de Quartzo .....	21
Figura 4.7 – Princípio de operação do DMA-80 .....	22
Figura 4.8 - Balões volumétricos usados na calibração.....	24
Figura 4.9 - Diagrama de procedimento para calibração.....	25
Tabela 5.1 - Dados de entrada para avaliação da linearidade da curva analítica.....	27
Gráfico 5.2 - Curva analítica de calibração de Hg construída na célula 0.....	27
Gráfico 5.3 - Curva analítica de calibração de Hg construída na célula 0.....	27
Gráfico 5.4 – Dados da célula 0 normalizados.....	28
Gráfico 5.5 – Dados da célula 1 normalizados.....	29
Tabela 5.6 - Limite de quantificação calculado.....	29
Figura 5.7 - Desvio das repetições do maior ponto .....	30
Figura 5.8 - Desvio das repetições do maior ponto .....	30
Figura 5.9 - Sistema de amostragem em campo.....	32
Figura 5.10 - Borbulhador absorvente de mercúrio após amostragem.....	32
Figura 5.11- Tela do sistema do analisador direto de mercúrio .....	33
Tabela 5.12 - Concentração de Hg nas amostras analisadas .....	34
Tabela 5.13 - Concentração e Emissão de Hg nas fontes fixas. ....	34
Gráfico 5.14 - Porcentual de Hg nas amostras sólidas e gasosa.....	36

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1	POLUIÇÃO DO AR.....	4
2.2	DETERMINAÇÃO DE PARTICULADOS.....	5
2.3	TOXICIDADE DOS METAIS .....	6
2.4	MERCÚRIO .....	7
2.5	EQUIPAMENTOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE MERCÚRIO .....	11
2.6	VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	13
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
3.1	OBJETIVO GERAL .....	14
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>14</b>
4.1	ÁREA DE ESTUDO .....	14
4.2	AMOSTRAGEM.....	16
4.3	RECUPERAÇÃO E PREPARO DA AMOSTRA .....	19
4.4	QUANTIFICAÇÃO.....	21
4.4.1	CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	23
4.4.2	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO E HOMOGENEIDADE .....	25
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>26</b>
5.1	VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	26
5.1.1	CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	26
5.1.2	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO E HOMOGENEIDADE .....	29
5.2	QUANTIFICAÇÃO DO MERCÚRIO.....	31
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS:</b> .....	<b>38</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Devido a intensificação das atividades industriais e conseqüentemente urbanização, a poluição atmosférica tem sido um fenômeno de grandes repercussões, atualmente. O aumento considerável de atividades como queimas e produções nas indústrias culminou para essa preocupação significativa com a qualidade do ar (WANG, 2014; DERISIO, 2013; PRIANT, 2018).

Os poluentes atmosféricos podem se originar de fontes naturais ou antropogênicas que contribuem para a deterioração da qualidade do ar. Essas fontes podem emitir poluentes sólidos, líquidos ou gasosos. São duas as fontes antropogênicas, classificadas em estacionárias (fixas), sendo aquelas que liberam os poluentes através da sua atividade, como as chaminés industriais, e móveis que realizam o lançamento através de veículos (DERISIO, 2013; SAAVEDRA, 2018).

Em um empreendimento industrial, as atividades realizadas induzem a instalação das fontes fixas como caldeiras e fornos, que necessitam realizar a dispersão de gases e materiais para a atmosfera. O processo de emissões na saída das chaminés dessas fontes ocorre em sua maioria, de forma dispersiva, devido às turbulências do ar atmosférico. Através das correntes de ar esse material lançado é transportado até mesmo para longe da fonte emissora (VESILIND e MORGAN, 2011)

Segundo Cavalcanti, a poluição no ar atmosférico pode causar efeitos agudos e crônicos indo de simples intoxicações até graves doenças na área respiratória, caracterizando preocupações com os materiais que estão sendo emitidos para o meio ambiente (CAVALCANTI, 2010).

Os primeiros efeitos da poluição atmosférica começaram a ser sentidos de forma caótica em Londres em 1952 que culminou em milhares de mortes. Esse fato foi seguido por manifestações de problemas com o ar também nos Estados Unidos (DONORA, 2001). Dentre as emissões industriais, as de material particulado demandam atenção, devido seus impactos na saúde pública e meio ambiente. Estudos como de Saldiva (2017) alegam que mesmo em baixos valores a variação dos particulados veem causando efeitos adversos como : bronquite e asma. Nas décadas de 1990 e 2000, um estudo em São Paulo reportou internações por doenças respiratórias e mortes por doenças cardiovasculares associadas aos níveis diários de poluentes no ar atmosférico. Em dezembro de 2013, outra pesquisa de Cesar *et al* em Piracicaba- SP confirmou a associação entre a exposição ao material particulado e as internações por doenças respiratórias através de um sistema que considera a dinâmica

atmosférica. Nesse contexto é importante delinear a suspensão desse material e avaliar a partir daí seus impactos. (SALDIVA, 2017; CESAR *ET AL*, 2013).

A partir das definições contidas na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 491 de 2018, o material particulado é entendido como partículas sólidas ou líquidas emitidas no ar que possuem um diâmetro a partir de 10 micrômetros de tamanho. Podem ter origens de fontes primárias (processo físicos e químicos) ou secundárias (reações na atmosfera), e classificadas como orgânicas ou inorgânicas. Conforme relatos anteriores os danos causados por esse material podem ser de grandes dimensões, por isso é importante conhecer a composição química destes. Ademais, apresentam uma considerável variabilidade de elementos na sua composição, determinada de acordo com as fontes de emissão, podendo ser constituído por diversos metais, íons e compostos orgânicos. Além disso, o material particulado em sua emissão pode ser o resultado da reação química envolvendo a fase gasosa dos poluentes emitidos (BRASIL, 2018).

Apesar da pequena fração, a quantificação da concentração dos metais nas partículas emitidas é importante para delinear os impactos ao ambiente. A emissão desses materiais tem origem principalmente nos processos de combustão, como a queima de combustíveis, a exaustão de veículos e a geração de energia. Na China, estudos comprovam que a combustão de carvão é a principal fonte de emissões no país. Assim, devido as suas propriedades, esses poluentes podem acumular no ambiente, oferecendo riscos à população e à atmosfera. (WANG *ET AL.*, 2014; ZHANG *ET AL.*, 2015; SCHLEICHER *ET AL.*, 2015).

Dentre os metais, pode-se destacar o mercúrio (Hg), elemento encontrado na natureza em diversas formas químicas divididas nas categorias: elementar, inorgânico e orgânico. Sendo a primeira mais comum. O mercúrio possui o número atômico de 80 e pertence a família 12 da tabela periódica. É o único metal encontrado em temperatura e pressão ambiente na forma líquida sendo facilmente volatilizado na atmosfera. A emissão de mercúrio nas atividades antrópicas tem origem principalmente das indústrias químicas e eletroeletrônicas além daquelas que utilizam a queima de combustíveis fósseis. (BUCH *ET AL.*, 2017; HAMMOND, 2005).

A preocupação com o risco do mercúrio de contaminação e bioacumulação, se iniciou em 1956 no Japão, em Minamata ao sul da Província de Kumamoto, cidade que registrou os primeiros casos humanos de contaminação pelo elemento. Na década de 1930, uma empresa do ramo químico se instalou em solos japoneses onde descartava na Baía de Minamata seus resíduos contaminados. Cerca de 20 anos depois iniciaram-se impactos na saúde pública associada aos problemas no sistema nervoso e no cérebro. Estudos atribuem mais de 2 mil

óbitos ao episódio, além de sequelas permanentes, sendo considerada a como a Síndrome de Minamata (CETEM, 2006).

Em decorrência dos incidentes de Minamata a Organização das Nações Unidas (ONU), por intermédio do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), idealizou a construção de um acordo. Com o objetivo de incentivar a redução em nível mundial das emissões de mercúrio, assim como a produção e o uso deste metal, sobretudo na fabricação de produtos e em processos industriais, em 2013 um acordo foi firmado. Representantes de mais de 100 países firmaram no Japão, se reunirão sobre o uso e as emissões de mercúrio, sendo denominado esse encontro como Convenção de Minamata, nome em referência ao desastre ocorrido (SILVA, 2017).

O mercúrio possui diversos efeitos sob a saúde humana, variando de acordo com a concentração e o tempo de exposição a esse elemento. A exposição à forma elementar pode causar bronquite e vir a desenvolver a fibrose pulmonar, mas se caracteriza pelos seus danos ao sistema nervoso central. Em 1996 já eram encontrados casos, como o relatado por Oliveira, a cerca dos efeitos do mercúrio sobre a saúde. O estudo revelou o diagnóstico de bronquite e problemas no pulmão em adolescente que teve contato com possíveis restos de mercúrio no garimpo. (YU, LEE, & KIM, 2012)

O Hg pode ser emitido à atmosfera através do tratamento de resíduos, depósitos minerais naturais, queima de vegetação além das chaminés do seguimento industrial. Diversos estudos têm extensivamente avaliado as emissões de mercúrio nas indústrias de carvão, porém em indústrias de produção de celulose esses estudos ainda são bem reduzidos. A produção celulósica possui diversas fontes fixas dotadas de chaminés e dutos na sua planta industrial, que realizam a emissão de materiais para a atmosfera. Nos estudos de WANG e colaboradores e WIKTOR e colaboradores, ambos estudos de 2017, ressaltam que a queima de resíduos é uma das mais importantes fontes de emissão de mercúrio para a atmosfera, destacando o interesse da comunidade científica nessa área a fim de quantificar e monitorar essas emissões. Dessa forma, a alta toxicidade do mercúrio e seu potencial de bioacumulação, esforços para que sua análise seja incluída nesse monitoramento devem continuar em progresso (WIKTOR *ET AL.*, 2017; WANG *ET AL.*, 2017).

Devido à credibilidade internacional na pesquisa da qualidade do ar e modelagem meteorológica, utilizaram-se os padrões disponíveis da EPA, especificamente, para o uso do DMA 80, que trata da espectrofotometria de absorção atômica como base para a construção das metodologias aplicadas no estudo desenvolvido em uma planta industrial de celulose (EPA, 2006).

Poucos trabalhos estão disponíveis na literatura sobre a determinação de mercúrio emitida por fontes fixas nas indústrias. O uso do analisador direto de mercúrio também não foi evidenciado nesses estudos, indicando carência de mais pesquisas no tema. Além disso, normas e legislações ambientais para o controle de emissões de mercúrio no Brasil são ausentes, exceto a norma regulamentadora 15 (NR15) que define o limite de tolerância ao metal para as jornadas de trabalho de  $0,04\text{mg}/\text{m}^3$ . Entretanto, tal medida dificulta o controle de emissões, uma vez que a espécie não é considerada um poluente ambiental legislado.

As condicionantes ambientais das licenças de operação das indústrias no Brasil, usualmente exigem declarações periódicas das suas emissões atmosféricas. Focando na produção sustentável em parceria com o meio ambiente são exigidos os controles das emissões de gases e particulados nas atividades industriais.

Nesse sentido, o trabalho tem como objetivo principal desenvolver uma metodologia precisa a fim de quantificar as emissões de mercúrio originárias das fontes fixas de uma fábrica de celulose, utilizando a espectrofotometria de absorção atômica. Espera-se que através dessa nova metodologia seja possível estabelecer uma rotina de monitoramento das emissões de mercúrio, prevenindo ou corrigindo possíveis complicações ambientais e no processo.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 POLUIÇÃO DO AR**

De acordo com a *Agency Environmental Protection* (EPA), um poluente atmosférico pode ser apontado como qualquer substância que se faz presente no ar, e que diante disso, possa causar danos à população em geral e ao meio ambiente (EPA, 2006). A resolução CONAMA Nº 491/2018 aprofunda mais ainda nesse conceito, definindo como qualquer forma de matéria que possa causar além algum inconveniente ao público e animais, também alterações no uso e gozo das atividades normais da comunidade.

A partir do ano de 2018 é deixado pra trás as definições de padrões de qualidade do ar como primários e secundários, regulamentadas no Brasil até então. Novos padrões passaram a ser entendidos como níveis toleráveis de concentração de poluentes no ar atmosféricos, os padrões intermediários (PI) e os padrões finais (FI). Os PI's são aqueles valores temporários de qualidade ar a serem cumpridos em determinadas etapas, e os PF's são os valores pré-definidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (BRASIL, 2018).

A resolução CONAMA de 2018 a cerca de poluição atmosférica, a CONAMA Nº 491, regulamenta concentrações de possíveis poluentes e período de referencia dos mesmos. A norma define limites para o material particulado de dois diâmetros (MP10 e MP2,5) além dos compostos dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>), fumaça, monóxido de carbono (MO), partículas totais em suspensão (PTS) e chumbo (Pb).

Os danos ambientais e sobre a saúde, causados pelos materiais particulados giram em torno das plantas industriais com suas emissões. Os principais impactos que afetam a qualidade do ar local emanam especialmente do material particulado disperso através das fontes estacionárias (chaminés). Nesse contexto a dificuldade de estimar os fenômenos da poluição do ar requer o uso de tecnologias específicas, além de estudos contínuos de monitoramento das descargas nas chaminés industriais. Se faz necessário pesquisas e técnicas avançadas a fim de identificar além das emissões, fontes que podem requerer atenção especial (SILVA, 2017; CHARLESWORTH *ET AL.*, 2011).

## **2.2 DETERMINAÇÃO DE PARTICULADOS**

O material particulado pode ser definido em linhas gerais, como todo e qualquer material sólido ou líquido, que se mantém neste estado na temperatura do meio filtrante, estabelecida pelo método adotado (BRASIL, 2006). A determinação desses se constitui como um dos principais estudos para a quantificação da poluição do ar provenientes, principalmente, de atividades diárias, tais como a queima de combustíveis por fontes fixas indústrias, e a queima de combustível fóssil pelas fontes móveis (GONÇALVES JÚNIOR, 2014).

Além dos impactos ao meio ambiente como supressão da biodiversidade e da vegetação e a poluição do solo e do ar, o material particulado é apontado como um problema de saúde pública que pode vir a afetar as vias respiratórias relacionando-se com várias doenças. A longa exposição ou a frequência de exposição a certos tipos de materiais particulados emitidos no ar podem acarretar problemas de saúde como bronquite, asma, alergias, dentre outros (RESENDE, 2007). Um estudo desenvolvido em Cuiabá (Mato Grosso) avaliou a relação da internação de crianças por doenças respiratórias com a poluição do ar. O autor descobriu que a exposição ao material particulado naquela região teve associação significativa com as internações, sendo responsáveis por 80% das doenças respiratórias (MACHIN e NASCIMENTO, 2018).

A amostragem e medição de materiais particulados devem ser orientadas pela norma NBR 12019 ou NBR 12827, e realizada através de coletas isocinéticas no ponto de medição. Após essa amostragem e verificação dos resultados esses devem atender aos limites especificados e as normas técnicas cientificamente reconhecidas e aceitas pelo órgão ambiental licenciador (BRASIL, 2006).

As fontes de emissões atmosféricas são classificadas em estacionárias ou móveis. As fontes estacionárias são aquelas que realizam o lançamento de uma série de substâncias na atmosfera através de um ponto fixo, como as chaminés industriais. Essa atividade é desenvolvida de forma desordenada, podendo vir a comprometer a qualidade do ar, da água e do solo, sendo necessária a promoção de medidas de monitoramento e redução nessas fontes (MMA, 2009).

Considerando a necessidade de se estabelecer uma legislação para a emissão de poluentes gasosos e particulados por fontes fixas, deu-se em 1989 o início do estabelecimento de parâmetros para seu controle, com o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (PRONAR) que determinou os limites máximos de emissão e a adoção de padrões nacionais de qualidade do ar (BRASIL, 1989). Atualmente, em vigor, está a Resolução CONAMA nº 436/2011 que veio a representar uma mudança na abordagem do tema. Essa resolução visa principalmente a fixação de limites específicos de emissão consoante a localização e especificidades das fontes (BRASIL, 2011).

### **2.3 TOXICIDADE DOS METAIS**

Devido à inúmeros problemas com a contaminação por metais, diversos trabalhos tem se dedicado a quantificação desses, associando os efeitos adversos referentes à quantidade. Mesmo em baixas concentrações alguns metais podem ser tóxicos aos seres vivos, desenvolvendo mudanças nas funções pulmonares além de poderem causar uma variabilidade de tipos de câncer. (DONG *ET AL*, 2015; PENHA, 2017).

A disponibilidade de metais no meio ambiente pode ser originária além do intemperismo que ocorre naturalmente, da degradação antropogênica. Muitos estudos confirmam os efeitos dos metais sobre a saúde humana mesmo quando expostos a baixas concentrações podendo levar a disfunções crônicas. Estima-se que exposições por determinado tempo podem causar câncer de pele, pulmão e bexiga (ANDRADE *ET AL.*, 2010).

A ocorrência dos metais pelas atividades humanas pode derivar de atividades como: a queima de combustíveis fósseis, a mineração e a queima de resíduos. Além das atividades ditas anteriormente, os resíduos provenientes dos descartes industriais também contribuem de forma significativa. A volatilização e a formação de cinzas com altos teores de metais, principalmente mercúrio e arsênio, do escapamento de chaminés industriais, contribuem também de forma expressiva. (ANDRADE *ET AL.*, 2010; KUPERMAN *ET AL.*, 2004).

Além do mercúrio e arsênio, alguns outros metais como o cádmio, o cobre, o manganês, entre outros se em elevadas concentrações no ambiente podem ser considerados como tóxicos. O cobre é nocivo à vida aquática sendo intensificado quando em contato direto, concentrações de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  já são letais em algumas espécies de peixes, e  $1 \text{ mg L}^{-1}$  para microrganismos. E o cádmio merece especial atenção devido ao seu potencial bioacumulador, portanto é legislado em concentrações de águas (SÁNCHEZ-BAYO, 2011; JOACHIM *ET AL.*, 2017).

Os efeitos da toxicidade dos elementos metálicos podem ser reduzidos com a modernização das fábricas, tanto nas análises, para identificação do contaminante, quanto nas condições de monitoramento das emissões (ZHAO, *ET AL.*, 2015).

## 2.4 MERCÚRIO

Devido à suas características de alta toxicidade, persistência e bioacumulação no meio ambiente, hoje o mercúrio é um dos mais importantes contaminantes metálicos que despertam preocupação global. O mercúrio é classificado pela USEPA como um poluente emitido diretamente para atmosfera, além de apresentar características de persistência e não biodegradabilidade (ORECCHIO; POLIZZOTTO, 2013; WANG *ET AL.*, 2014).

O mercúrio pode ser encontrado de três formas: orgânica, inorgânica e elementar. Entretanto, a forma do Hg elementar ( $\text{Hg}^0$ ) é considerada a mais abundante na atmosfera, sendo praticamente insolúvel em água, apresentando baixa reatividade, resultando em um longo tempo de residência na atmosfera e conseqüentemente o transporte por longas distâncias. Na atmosfera, antes de ser carregada, essa forma mercúrica pode sofrer oxidação na presença de ozônio e/ou formar outros estados, sendo assim considerado um poluente de extrema preocupação (IVERFELDT, 1991; KIM *ET AL.*, 2005; LINDBERG *ET AL.*, 2007).

A exposição humana ao elemento mercúrio pode representar riscos à saúde, incluindo grave disfunção de sistema nervoso central e periférico, desordem neuromuscular, tremores,

danos nos rins graves, autoimunidade, insuficiência respiratória e até morte (GAJGHATE, *ET AL.*, 2011).

Segundo a Organização Mundial da Saúde, a emissão de mercúrio através das atividades industriais pode chegar a 3000 toneladas ano<sup>-1</sup> e esse aporte se dá através das indústrias que realizam a queima de combustíveis fósseis, incineração de lixo, produção de polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, entre outros (MICARONI, 2000).

Dentre as fontes de mercúrio em sua forma elementar, cabem destacar as caldeiras de queima de carvão e biomassa. Recentemente, estudos têm relatado altas taxas de emissões de mercúrio na queima de biomassa, tanto na área industrial como de florestas. Como exemplo, tem-se um estudo desenvolvido na África a cerca da emissão de mercúrio na queima, que avaliou durante um incêndio a presença do elemento, em quantidade preocupante. Esses relatos implicam na necessidade da análise e do controle das emissões de mercúrio, principalmente nesses tipos de atividades. (TARAZONA, 2012; EBINGHAUS, 2007.).

Segundo o trabalho de Pirrone (2010) que discorre sobre as emissões de mercúrio através de fontes antropogênicas e naturais, nos países da Europa as fontes estacionárias representam mais de 50% do total emitido no mundo.

As referências legais no Brasil para Hg são ainda bem reduzidas, sendo identificadas apenas algumas resoluções que estabelecem a concentração de Hg, principalmente na água, conforme o Quadro 2.1.

Quadro 2.1 - Legislações que regem concentrações do elemento mercúrio

Norma legal	Meio	Concentração de Hg
Portaria de consolidação nº 5/2017 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Água potável	1,0
CONAMA nº 357/2005 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Águas Superficiais	0,2 (Água Doce – Classe 1 e 2***)
		2,0 (Água Doce – Classe 3***)
		0,2 (Água Salina – Classe 1***)
		1,8 (Água Salina e Salobra – Classe 2***)
		0,2 (Água Salobra – Classe 1***)
CONAMA nº 430/2011 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Efluente	10,0
CONAMA nº 420/2009 ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Solo	0,05 (VRP/SP*)
		0,5 (VP**)
		12,0 (Solo agrícola)
		36,0 (Solo residencial)
		70,0 (Solo industrial)
CONAMA nº 396/08 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Águas Subterrâneas	1,0
CONAMA nº 316 ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ )	Tratamento térmico de resíduos	28
NR 15 ( $\mu\text{g Nm}^{-3}$ )	Ambiente de Trabalho	0,04

Legenda: \* Valor de Referência de Qualidade.

\*\*Valor de Prevenção.

\*\*\* Classe 1: Águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;

Classe 2: Águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;

Classe 3: Águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado.

Fonte: Do autor (a) (2018)

Valores de referencias foram encontrados na literatura a fim de nortear os resultados esperados. Na África, o limite máximo de emissão de mercúrio fixado é de  $2,3 \text{ ng m}^{-3}$  e nos

estados norte-americanos as concentrações são determinadas de acordo com a federação, regendo até mesmo a presença do metal em ambientes de trabalho. Para exposição crônica a Agência Americana de Registro de Substâncias Químicas Tóxicas e Doenças (ATSDR) estabelece um nível aceitável de mercúrio no ar atmosférico da ordem de  $200 \text{ ng/m}^3$  no ar atmosférico urbano, contudo a USEPA fixa esse nível em  $300 \text{ ng m}^{-3}$  (BMZ, 1996; MICARONI *ET AL.*, 2000).

Na década de 70 nos Estados Unidos da América, movimentações a cerca da quantificação da deposição atmosférica e seus efeitos foram iniciados, dando origem ao Programa Nacional de Deposição Atmosférica (NADP) e a Agência de Proteção Ambiental (EPA).

A NADP surgiu em 1977 através de esforços de grupos de diversos âmbitos com o objetivo de fornecer resultados a cerca da deposição de poluentes e seus efeitos ao ambiente. O programa opera com um conjunto de redes de monitoramento de diversos compostos, inclusive o mercúrio. A rede de mercúrio atmosférico (AMNet) começou a fazer parte do programa em 2009 e tem como objetivo principal fornecer dados confiáveis sobre a concentração de mercúrio na atmosfera.

Como nos Estados Unidos os limites de emissão de mercúrio são legislados, os dados da AMNet são observados em três etapas de avaliação da qualidade dos dados, para após seis meses da coleta serem disponibilizados. Na coleta dos dados, a rede utiliza o equipamento *Continuous Mercury Analisador de Vapor da Tekran Instruments* (GAY D., ET AL 2013.)

A *Environmental Protection Agency* (EPA) foi criada em 1970 a fim de diminuir a poluição do ar principalmente oriunda de indústrias e veículos automotores. Anos depois o papel dessa agência veio a se expandir direcionando à ela a responsabilidade de desenvolver estratégias para gerenciar as emissões de dióxido de carbono e outros cinco gases de efeito estufa. Com a premissa de se atender as normas, tanto para a emissão quanto para o controle do material particulado no ar ambiente, atualmente a EPA além da identificação e monitoramento de partículas no ar, possui métodos aprovados a cerca da quantificação de poluentes na atmosfera. Portanto usualmente, em trabalhos científicos são usados como referencias os padrões e os métodos estabelecidos pela agência, a fim de cumprir corretamente as regulamentações e obter resultados confiáveis.

Em geral uma das várias maneiras de amostragem e análise de mercúrio em gases e particulados é através de extensos programas de caracterização de ar desenvolvidos pela US EPA. Dentre esses métodos, tem-se o método 29 que discorre sobre a determinação das emissões de metais por fontes estacionárias. Essa metodologia permite medições multi-

metálicas utilizando dois conjuntos de borbulhadores contendo  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  e solução ácida de  $\text{KMnO}_4$  para capturar o mercúrio na fase gasosa (TARAZONA, 2012).

Além do método 29, outros métodos conferem apoio à essa metodologia, como o método 5 e o método 101, ambos também desenvolvidos pela própria agência americana (US EPA, 2004). O método 5 que discorre sobre a amostragem de material particulado, aonde se pode obter mais detalhes sobre essa amostragem. E o método 11 servindo de aporte também na amostragem de gases de mercúrio de chaminés.

## 2.5 EQUIPAMENTOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE MERCÚRIO

Através de métodos desenvolvidos pela US EPA (2017) é possível observar a existência de equipamentos modernos para a detecção de mercúrio em amostras ambientais. Para detecção desse metal, técnicas como a Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), a Análise Direta de Mercúrio e Absorção Atômica por Vapor Frio (CVAAS) são frequentemente usadas (EPA, 2017).

O equipamento ICP-MS permite uma sequência rápida de análises ambientais multielementares. Tem como principal vantagem sua alta sensibilidade para diferentes elementos da tabela periódica (ANDRADE, 2010).

Para a detecção de mercúrio em amostras de água e atmosféricas, a técnica de CVAAS é a mais usada depois dos anos 2000 até estudos recentes. Esse tipo de análise apesar de recomendada em diversos trabalhos publicados possui um custo 70% maior, comparado ao método de análise direta de mercúrio (MILESTONE, 2008; YOKOYAMA, *ET AL*, 2000).

A análise feita através do equipamento *Direct Mercury Analyser* (DMA-80) da *Milestone* é utilizada principalmente na detecção do metal em amostra de difícil digestão. Essa técnica é de extrema vantagem, pois permite um limite de detecção muito menor que das outras técnicas como a CVAAS, devido a introdução de amostras sem qualquer etapa de preparação, e a sua amalgamação de ouro. (VIEIRA, 2012).

O DMA-80 tem como função a determinação do mercúrio através da espectrometria de absorção atômica. É um equipamento que dispensa a etapa de pré tratamento da amostra, dando maior rapidez e eficiência à análise (DURÃO, 2010). É equipado com um sistema de dosagem de amostra, fornos de processo térmico, espectrofotômetro de absorção atômica e controlador. Além disso, ele possui até 40 posições para inserção de amostras, ilustrado na figura 2.2 (MILESTONE, 2008).

Figura 2.2 - Equipamento de Análise Direta de Mercúrio

## DMA-80 Direct Mercury Analyzer



Fonte: Milestone (2008).

A absorção atômica é fundamentada na radiação eletromagnética proveniente de uma fonte de radiação no equipamento. Cada átomo possui elétrons com a capacidade de absorver luz em um determinado comprimento de onda. Portanto, é uma técnica sensível acoplada ao funcionamento do DMA-80 (KRUG *ET AL.*, 2004).

O mercúrio carregado pelas células de absorção é projetado em absorção atômica de 253,7 nm nas células. (VIEIRA, 2012; ORECCHIO, 2013).

Para eficácia da técnica o DMA-80 reduz o mercúrio à forma de vapor atômico através do controle interno da temperatura. Possui sensores que identifica e ajusta o calor a cada etapa. E com auxílio do gás oxigênio, todo processo de funcionamento ocorre e proporciona maior sensibilidade à leitura (BOLAÑOS- ÁLVARES *ET AL.*, 2016).

A quantificação de amostras ambientais demonstra que a técnica é precisa, exata, e de grande aplicabilidade para esta matriz, tanto quanto os métodos clássicos mais utilizados. No trabalho de Perez (2013) o autor trouxe limites de quantificação de até 0,22 nanogramas de Hg apresentando uma sensibilidade extrema ao método. O estudo foi realizado submetendo amostras de solo e sedimentos à técnica, com a ausência de necessidade de tratamento prévio da amostra e a utilização apenas de padrão aquoso aumentam a produtividade de análises analíticas.

## 2.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Através ABNT (2005) a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) institui que métodos criados ou modificados em laboratório devem passar pelo processo de validação. Essa norma possibilita que os laboratórios produzam resultados altamente confiáveis e, dessa forma, demonstrem que são tecnicamente competentes (ISO/IEC 17025, 2005).

O IMETRO orienta sobre a validação dos métodos analíticos auxiliando os laboratórios à promoverem a qualidade de seus resultados. O instituto ainda normatiza a linearidade, a seletividade, a recuperação, a veracidade, a precisão e os limites de detecção e quantificação como parâmetros mínimos de desempenho analítico. (IMETRO, 2011).

O limite de quantificação em um procedimento analítico determina qual a menor quantidade que o equipamento pode quantificar com precisão e exatidão. Esse limite é classificado como a menor concentração alcançada após o branco (ANVISA, 2003).

De acordo com a ANVISA (2013), para obter resultados dentro de um intervalo confiável, produzindo dados proporcionais a concentração do analito na amostra, é indicado o cálculo da linearidade. No entanto, para resultados lineares, a curva de calibração do equipamento deve produzir um coeficiente de determinação da regressão ( $r^2$ ) próximo a 1,00, entre a absorbância e a concentração utilizando a expressão matemática:

$$r^2 = \frac{SS_{regressão}}{SS_{total}} = \frac{\text{variação das respostas entre as variáveis}}{\text{variação total da concentração}} \quad (1)$$

Equação 2.3: Cálculo do coeficiente de regressão linear.

Um dos erros mais sérios em processos analíticos se dá pela falta de homogeneidade das observações, cujos dados não foram submetidos ao teste de variância. O teste de homogeneidade é tratado na norma INMETRO (ISO Guide 35) que salienta a importância do mesmo para manutenção das propriedades físico-químicas do material estudado. O instituto deixa claro, que a curva de calibração deve ser atestada pelo teste de homogeneidade. Para os cálculos desse teste de variância, algumas empresas e instituições submetem seus dados ao teste estatístico apresentados na norma internacional gui *Eurachen*, que determina a incerteza na medição analítica (EURACHEM / CITAC, 2002; ISO Guide, 2006).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Realizar a quantificação de mercúrio em uma planta industrial de produção de celulose através da espectrofotometria de absorção atômica com o analisador direto de mercúrio (DMA 80).

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desenvolvimento e validação da metodologia.
- Quantificar as emissões de mercúrio de forma precisa.
- Avaliar e determinar a significância das emissões em uma planta industrial de celulose.

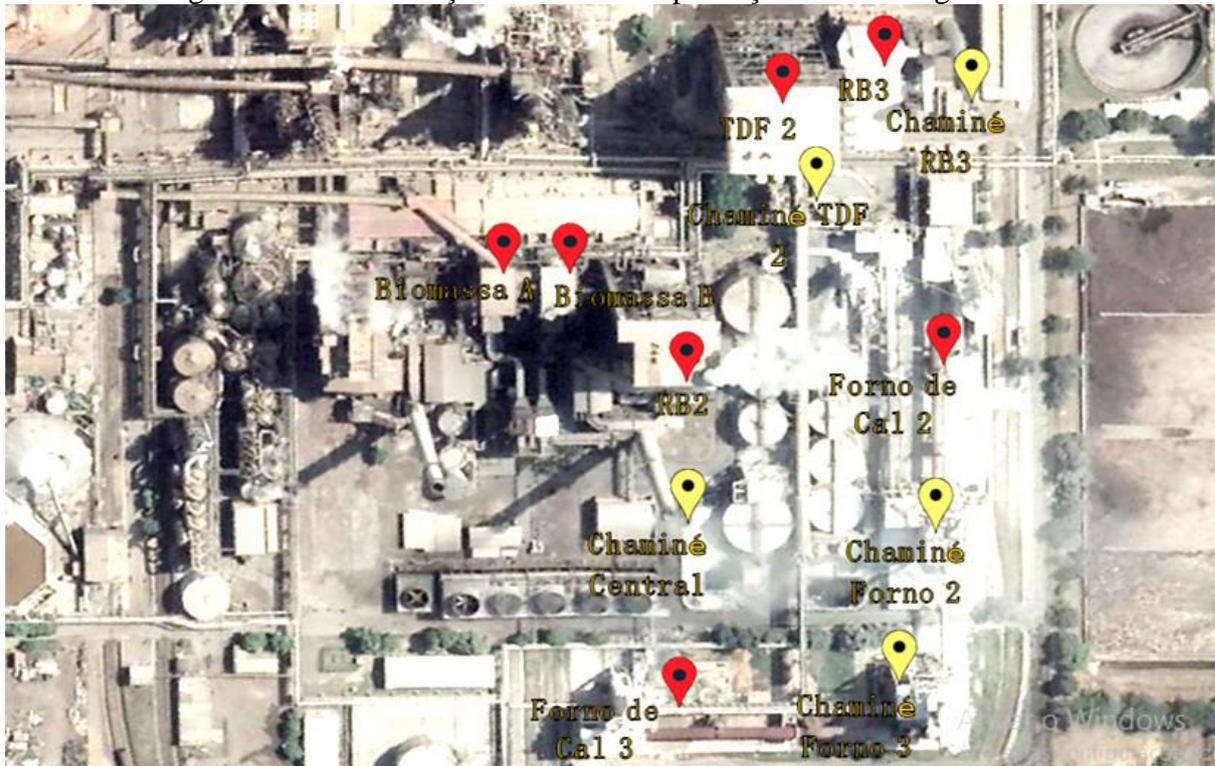
### **4 METODOLOGIA**

#### **4.1 ÁREA DE ESTUDO**

A empresa em estudo compreende a região leste do estado de Minas Gerais e tem populações a cerca de oito km do seu centro de atividades. Encontra-se no chamado vale do aço, a cerca de 250 km da capital do estado. Segundo a classificação climática de *Köppen-Geiger* possui clima tropical com estação seca possuindo altos valores de precipitação. A região é denominada como rural sendo plana e localizada as margens do rio doce.

O ambiente da área industrial da empresa possui nove fontes de produção de poluentes que necessitam realizar descargas à atmosfera. Esse lançamento ocorre através de cinco chaminés encontradas no próprio local, conforme observado na Figura 3.1. Foram estudadas todas as fontes de emissão do local, as quais representam a parcela de emissões para a atmosfera. Sendo essa etapa incluída a forma de funcionamento, o material ali inserido e todo processo que ocorre para geração dos gases que são lançados ao ar.

Figura 4.1 - Identificação das fontes de produção e emissão gasosa do estudo



Fonte: Google Earth, 2018.

O objetivo do processo de produção da empresa é separar as fibras de madeira, removendo os materiais indesejáveis e promovendo seu tratamento posterior para se obter um produto adequado à fabricação de papel. A produção consiste em duas linhas de produção em atual funcionamento : linha de produção 2 e linha de produção 3.

Durante o processo as duas caldeiras de recuperação realizam unicamente, o retorno dos reagentes ao digestor com um mínimo de perda, e também a produção de pela queima de matéria orgânica presente no licor para diversas operações, tais como cozimento, branqueamento e secagem.

Originado da queima do licor preto forte na caldeira de recuperação, o licor verde escorre pela bicas de *smelt* em direção ao tanque dissolvedor dois. No tanque ocorre sua diluição dando origem ao que se chama de licor verde bruto, composto basicamente de carbonato e sulfeto de sódio.

O carbonato de sódio presente no licor verde é inativo no processo de cozimento, e cabe à etapa de caustificação convertê-lo em hidróxido de sódio, principal agente de cozimento, através da adição de cal virgem. Essa parte do processo ocorre nos fornos de cal.

E por último, é sendo de suma importância as queimas de biomassa. Os cavacos fora do tamanho padrão, que são os chamados finos, juntamente com as cascas, oriundas do descascador, são direcionados através de correias transportadoras ao pátio de biomassa. Do pátio de biomassa são direcionadas às caldeiras de recuperação de biomassa produzindo energia para os processos industriais.

## 4.2 AMOSTRAGEM

Todo o procedimento de coleta foi dividido de acordo com a disponibilidade de pessoal, condições meteorológicas e as condições de operação. As amostras foram coletadas em solução ácida de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4\text{H}_2\text{SO}_4$ ), e as partículas retidas em filtro *Whatman* através de método isocinético.

Cada amostra foi recolhida diretamente nos dutos das chaminés das fontes de emissão, aonde normalmente são feitas análises periódicas do equipamento e de outros elementos. Dessas emissões a instituição também realiza análises como: como compostos reduzidos de enxofre, óxidos, dióxido de carbono entre outros.

O momento e as condições de coleta, foram definidas juntamente com a equipe de operação de cada equipamento potencial fonte de emissão de mercúrio. Aonde eram repassadas todas as informações de funcionamento nos dias de coleta.

Na etapa de detecção, o Hg coletado (na forma  $\text{Hg}^{2+}$ , iônica), foi medido por espectrofotometria de absorção atômica (modelo DMA-80, *Milestone Srl* (Itália)).

As amostragens foram conduzidas em conformidade com o procedimento interno de material particulado em dutos e chaminés de fontes estacionárias que se baseia na NBR ABNT 12.019. Atualmente, cinco chaminés contribuem para as emissões atmosféricas da empresa em estudo, sendo elas provenientes das seguintes fontes:

- Recuperação 3;
- Tanque de Dissolução de Fundidos (Caldeira de Recuperação 2);
- Forno de Cal 1 e 2;
- Forno de cal 3; e
- Chaminé central (biomassas A e B + recuperação 2).

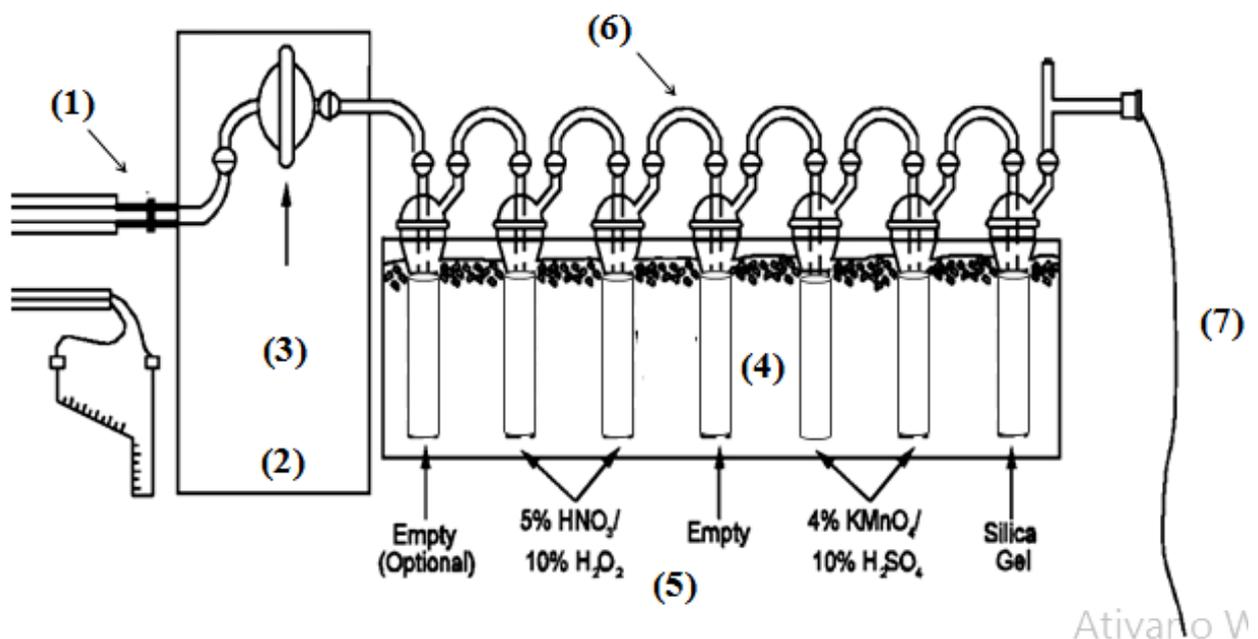
O trem de amostragem foi montado próximo a cada chaminé sendo constituído principalmente por: sonda, borbulhadores, caixa fria, filtro e porta-filtro.

Para o melhor entendimento do processo de coleta das amostras é preciso ser observado a Figura 3.3, seguindo as etapas informadas. A sonda metálica (1) foi introduzida

nos flanges, os orifícios feitos nas chaminés destinados prioritariamente à amostragem isocinética. Uma bomba de vácuo é ligada concomitantemente a fim de que se simule as condições da fonte (velocidade, pressão e temperatura). O outro lado da sonda é ligado à caixa quente (2) aonde os gases entram em ciclone de alta eficiência e são asseguradas as condições referenciadas anteriormente. Após sair dessa etapa as partículas passaram pelo filtro (3) *Whatman*, localizado dentro do *holder* (porta-filtro). Do filtro o gás segue em direção à caixa fria (4), onde se encontram imersos em gelo, os borbulhadores (5), conforme também visto na Figura 3.2. Nessa etapa o gás entra em contato com todas as soluções inseridas nos borbulhadores através dos funis de vidro (6) acoplados aos borbulhadores. Em seguida, na parte final do trem, os gases entram para caixa de controle através da linha de vácuo (cordão umbilical) (7), nessa etapa antes de serem descarregados para atmosfera passam por um gasômetro, garantindo a segurança dos pesquisadores.

Quando o gás segue em direção aos borbulhadores, no presente trabalho esse passa por um conjunto de sete deles. Sendo dois vazios e os outros com soluções responsáveis pelo sucesso da amostragem. O objetivo dos borbulhados 5 e 6, que possuem a solução ácida de permanganato de potássio, é a retenção do mercúrio gasoso. Essa seria a principal amostra recolhida para análise, juntamente com o filtro de retenção de sólidos.

Figura 4.2- Operação do trem de amostragem isocinética



Fonte: Adaptado do método 29 (2017).

É importante ressaltar que todo equipamento amostrador utilizado estava devidamente calibrado, onde foram realizados testes de vazamento antecedente à amostragem.

Conforme os requisitos do método e os estudos de referência, cada amostragem foi de duração de aproximadamente 120 minutos, garantindo a precisão do processo, onde todo procedimento a cima se repetia à passagem dos gases.

O sistema com sete borbulhadores adaptados à exigência do método US EPA 29, conectados em forma de U seguiu conforme procedimento em duas caixas frias para que todo o material pudesse ser conectado em série (Figura 4.3).

Figura 4.3 - Caixas frias usadas com os borbulhadores instalados.



Fonte: Do autor(a) (2018).

No interior da caixa, os borbulhadores foram ligados em séries e submersos em banho de gelo, a fim de capturar o mercúrio gasoso e retirar a umidade da amostra. Cada borbulhador foi preenchido conforme o quadro 4.4, com soluções absorventes específicas preparadas no dia anterior à amostragem.

Quadro 4.4 - Soluções usadas em cada borbulhador

BORBULHADOR	CONTEÚDO	QUANTIDADE
1	vazio	-
2 e 3	HNO <sub>3</sub> 10% + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5%	100mL
4	vazio	-
5 e 6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% + KMnSO <sub>4</sub> 4%	100 mL
7	Sílica Gel	200 a 300 g

Cabe ressaltar que a inclusão dos borbulhadores vazios é de suma importância para a predição da umidade da chaminé além de evitar a saturação e o transbordamento das soluções absorvedoras.

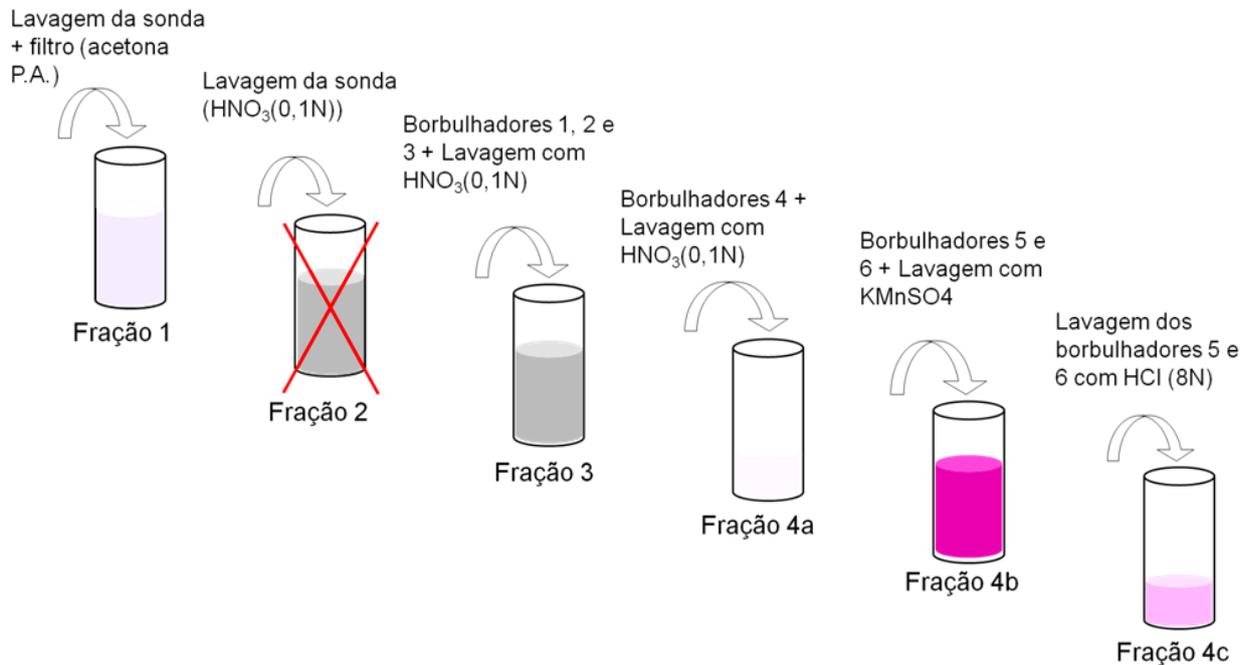
### 4.3 RECUPERAÇÃO E PREPARO DA AMOSTRA

Após a realização do monitoramento em campo, todo o material usado foi removido para uma área isenta de turbulência atmosférica, além de fontes potenciais de contaminação, iniciando o processo de recuperação da amostra. Portanto é essencial que esses procedimentos se iniciem imediatamente após a finalização do processo de amostragem.

A metodologia de recuperação das amostras coletadas seguiu conforme recomendado pelo método 29 padronizado pela USEPA, aderindo às possíveis adaptações à realidade do local em estudo. A Figura 3.4 demonstra detalhadamente como procedeu esse procedimento em laboratório. A agência através do método estabeleceu etapas de lavagem e recuperação de todo material coletado, a fim de que não seja perdida durante essa etapa, nenhuma concentração de mercúrio.

O conteúdo de todos os borbulhadores foi transferido para recipientes com capacidade volumétrica correspondente a quantidade de líquido retido em cada um desses. Recipientes com a capacidade de até 1000mL foram necessários, devido à umidade das fontes. Todo processo de lavagens e recuperações acompanhou conforme esquematizado abaixo:

Figura 4.5 - Sequência de recuperação das amostras



Fonte: Autor (a) (2018).

A segunda etapa de lavagem da sonda para recuperação de sólidos, conforme observado, não foi obedecida. O procedimento foi evitado devido à composição de metal da sonda que poderia ser degradada pelo ácido. Também não se julgou necessário mais uma lavagem, pois era visível a suficiência da primeira em relação ao arraste de todo material sólido.

O material sólido foi recuperado em um béquer, unindo o conteúdo da lavagem da sonda e o filtro com 25 mL de ácido nítrico concentrado. A adição do ácido teve como alvo a digestão mais efetiva do filtro usado. Posteriormente esse conteúdo foi completado com água desmineralizada em um recipiente e levado à homogeneização.

Todos os reagentes utilizados sofreram avaliações de possíveis contaminantes presentes através de análises do branco. As análises de ensaio dos brancos foi realizada com os reagentes do mesmo lote daqueles utilizados na preparação e recuperação das amostras. Para aceitação e credibilidade dos resultados procedentes os valores dos brancos são levados em comparação em análises simultâneas á das amostras.

#### 4.4 QUANTIFICAÇÃO

Em um laboratório os procedimentos de análise química dependem além da natureza das amostras e um tratamento adequado, de um método de análise de precisão e exatidão adequados. Um processo que seja simples e rápido produzindo resultados confiáveis.

A análise direta de mercúrio de todas as amostras foi realizada no equipamento DMA-80 equipado com catalisador, limpeza e manutenção em dia. Além disso, o sistema operou com a ingestão de oxigênio para realizar o processo de combustão da amostra, e funcionamento do próprio equipamento.

Os *boats* (Figura 4.6) disponíveis no laboratório foram inicialmente lavados com ácido clorídrico sendo a seguir inseridos no DMA para ser realizado o branco do equipamento. Resultados elevados indicam um acúmulo de poeira e água condensada no equipamento.

Na determinação de mercúrio foram inseridas uma quantidade de linhas no programa *Easy Control* do analisador DMA-80, suficientes para os ensaios serem realizados. Nessas linhas são identificadas a posição do *boat* no equipamento, a curva de calibração a ser usada e o método utilizado para o ensaio.

Figura 4.6 - *Boats* de Quartzo



Fonte: Do autor(a) (2018).

Foram quantificadas cinco amostras de cada fonte estacionária analisada no estudo, totalizando 25 amostras. Esses números se referem às amostras em duas condições: líquidas e sólidas, garantindo a confiabilidade do sistema. As porções líquidas eram provenientes do material resultante nos borbulhadores e a sólida do material retido no filtro e na sonda.

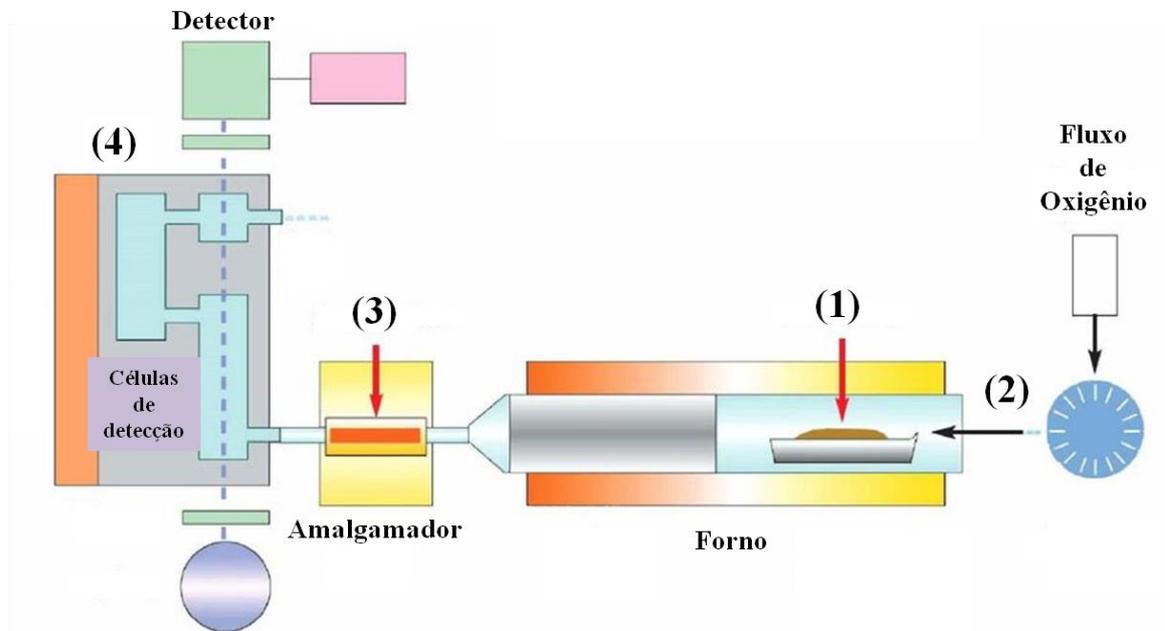
O método para análise das amostras sólidas consistiu em colocar cerca de 0,0500 gramas da amostra compactadas no espaço do *boat*. Para as amostras líquidas foram pesados cerca de 100 $\mu$ L de cada. Com o auxílio de um pinça metálica a amostra é introduzida no forno na posição referenciada no sistema do analisador.

Inicializado o equipamento a amostra é aplicada a um aquecimento de 200 °C por cerca de meio minuto sendo posteriormente elevada essa temperatura a 650 °C. Após cerca de

três minutos, suficientes para garantir total vaporização do Hg, o amalgamador de ouro chega a temperaturas de 850 °C para quantificar o Hg e o catalisador aquece até 565 °C suas células.

De forma simplificada, a técnica realiza a quantificação do mercúrio nas amostras, conforme Figura 4.7, através de 4 etapas: Introdução das amostras previamente pesadas (1), secagem em fluxo de oxigênio (2), regem através do amalgamador de ouro (3) e quantificação por espectrofotometria de absorção atômica (4). A etapa de volatilização e coleta do mercúrio através do ouro alcança temperaturas de 800 °C, onde os outros constituintes presentes na amostra são aprisionados no catalisador.

Figura 4.7 – Princípio de operação do DMA-80



Fonte: Adaptado de Milestone.

Os ensaios de quantificação foram realizados em triplicata, repetindo todos os passos para determinação do mercúrio em cada amostra separadamente. Os resultados das emissões de mercúrio no material gasoso e particulado foram reportadas como a concentração relativa ao ar coletado de cada chaminé e em termos de taxa de emissão anual da empresa. Considerando a vazão do período de amostragem, os resultados são descritos conforme as formulas seguintes.

$$C_{Hg} = \left( \frac{M_{Hg}}{V_{ch}} \right) \quad (2)$$

Equação 4.4.1: Concentração do poluente na chaminé em mg/Nm<sup>3</sup>

Onde,

$M_{Hg}$  = massa de mercúrio em toda a amostra coletada através da análise (mg).

$V_{ch}$  = Volume do gás durante toda a amostragem (Nm<sup>3</sup>).

$$T_{em} = C_{Hg} \times Q_{ch} \quad (3)$$

Equação 4.4.2: Taxa de emissão do poluente em mg/ano:

Onde,

$Q_{ch}$  = Vazão de gás na chaminé por hora (Nm<sup>3</sup> ano<sup>-1</sup>).

Ademais, a validação do método foi realizada em conformidade com as recomendações do documento do DOQ- CGCRE-08 que orienta os cálculos das incertezas de medição e estabelece os critérios para a validação dos seus métodos. Estabelecem-se esses critérios nas secções seguintes.

#### 4.4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Anterior aos processos de amostragem para o monitoramento de mercúrio, se faz necessário uma etapa de verificação a fim de dar qualidade aos resultados obtidos. A proposta de verificação no presente estudo se dá através da curva de calibração e dos testes de limites e homogeneidade.

Para estabelecer esse estudo foram realizadas medições repetidas dos pontos baixos e altos de cada curva de calibração além de comparar com a literatura os valores dos limites.

Para obter a curva de calibração do equipamento DMA-80, foram utilizadas 7 balões volumétricos de 25mL, conforme Figura 4.8. A partir da solução padrão de mercúrio de 1000mg/L e com o auxílio de uma pipeta volumétrica automática foram preparadas sete soluções intermediárias. Para o preparo dessas soluções foi transferido 0,1 mL da solução padrão de mercúrio para um balão volumétrico de 100mL, completando o volume com água desmineralizada. A esses balões foram transferidas alíquotas de acordo com a concentração de cada:

- 5 ppb: alíquota de 0,125mL.
- 10 ppb: alíquota de 0,250mL
- 20 ppb: alíquota de 0,500mL
- 40 ppb: alíquota de 1,000mL
- 60 ppb: alíquota de 1.500mL
- 80 ppb: alíquota de 2,000mL
- 100 ppb: alíquota de 2,500mL

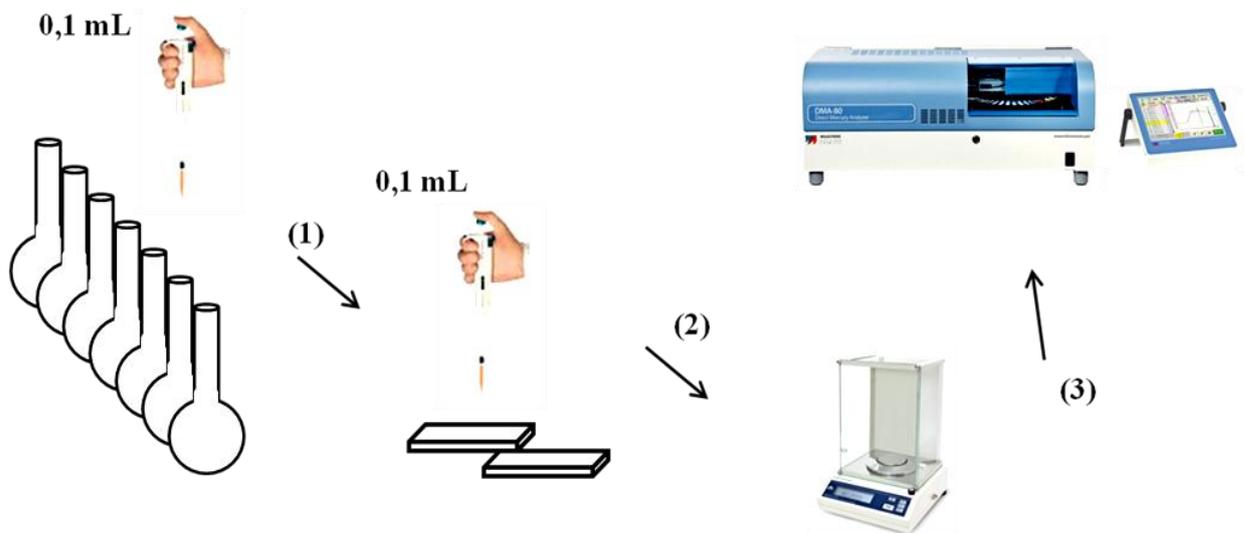
Figura 4.8 - Balões volumétricos usados na calibração



Fonte: Do autor(a) (2018).

Foi construída a curva de calibração, de acordo com as instruções do manual do equipamento. Inicialmente, foi criada uma nova curva intitulada “5ppm a 100ppm Junho 2018” onde foram armazenados os dados, para posteriormente seguir conforme diagrama abaixo. Transferiu-se uma alíquota de 0,1mL das soluções preparadas, a partir do padrão, para os *boats* (1). Em seguida são levados a balança para pesagem correta das amostras (2). A massa para cada um dos sete pontos e a concentração absoluta em nanogramas de Hg foram inseridas no programa do analisador (3).

Figura 4.9 - Diagrama de procedimento para calibração



Fonte: Do autor(a) (2018).

A curva de calibração e as amostras devem estar nas mesmas condições experimentais para que a concentração da amostra seja determinada por interpolação gráfica da curva. Dentre as condições deve ser verificado se existe uma relação linear entre os pontos, usando como referencia o valor de coeficiente de correlação linear ( $r$ ), ou  $r$  de Pearson. Esse coeficiente indica qual o grau de relação das variáveis. Quando encontrado deve ser aproximar de 1, havendo uma relação positiva e de maior dependência linear.

#### 4.4.2 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO E HOMOGENEIDADE

A determinação do limite de quantificação do método e a homogeneidade dos resultados foram feita através da repetição do menor e do maior ponto da curva de calibração, considerando as replicatas por plano.

Através da equação da linearidade e do desvio padrão das concentrações menores o limite de quantificação é obtido, conforme requisito do INMETRO.

$$LQ = \bar{X} + 10 s/b \quad (4)$$

Equação 4.4.3: Cálculo do limite de quantificação do método.

Onde,

X: média dos valores dos brancos da amostra;

s: desvio padrão amostral dos brancos da amostra;

b: coeficiente angular da curva.

Para a determinação da homogeneidade, realizou-se o teste das variâncias associadas à repetição do menor e maior ponto. As variâncias são analisadas para examinar se existem diferenças significativas nos limites de trabalho.

## **5 RESULTADOS**

### **5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO**

#### **5.1.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO**

A avaliação da curva de calibração e, conseqüentemente, foi realizada através de planilha eletrônica desenvolvida na empresa, a mesma é utilizada para controle interno de outras espécies e processos.. A base de dados está em acordo com os parâmetros e características do mercúrio e dos equipamentos utilizados no experimento.

É importante lembrar que em cada ensaio de calibração foram verificados os resultados e as condições, sendo corrigidos e realizado repetições àqueles pontos geradores de dúvidas e questionamentos.

Através do analisador direto de mercúrio foi possível observar a utilização de três células de leitura que diferem em seus caminhos ópticos com detectores distintos. As células possuem diferentes curvas de calibração, permitindo maiores e menores faixas de trabalho, sendo:

- Célula 0: 0 – 5 ng de Hg,
- Célula 1: 5 – 20 ng de Hg,
- Célula 2: 20 – 400 ng de Hg.

Os dados de entrada na planilha para a calibração do equipamento estão representados na tabela 4.1, sendo eles a razão de mistura (partes por bilhão- ppb), e a absorbância em cada célula.

Tabela 5.1 - Dados de entrada para avaliação da linearidade da curva analítica.

Identificação	Razão de Mistura (ppb)	Absorbância - Cell 0	Absorbância - Cell 1
C1	5,0	0,040	0,023
C2	10,0	0,065	0,032
C3	20,0	0,154	0,077
C4	40,0	0,281	0,143
C5	60,0	0,429	0,225
C6	80,0	0,549	0,299
C7	100,0	0,674	0,380
Balão volumétrico da solução do analíto (mL)			100,0

FONTE: Do autor (a) (2018).

A seguir foram construídas as curvas de calibração em gráficos que trazem as retas, indicando a associação linear entre as variáveis, com adequado modelo linear para observação.

Gráfico 5.2 - Curva analítica de calibração de Hg construída na célula 0.

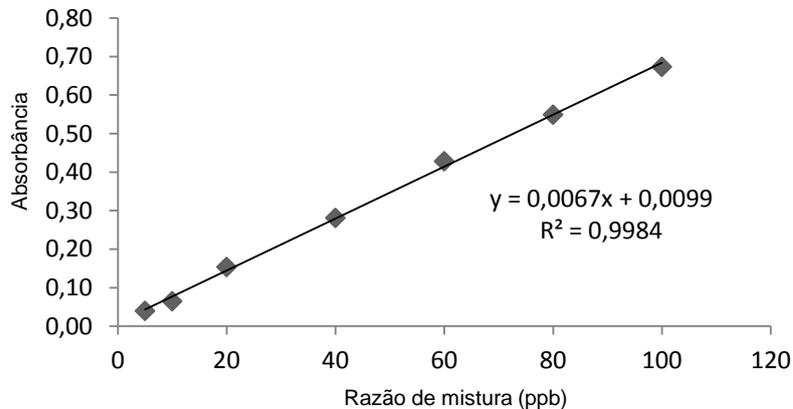
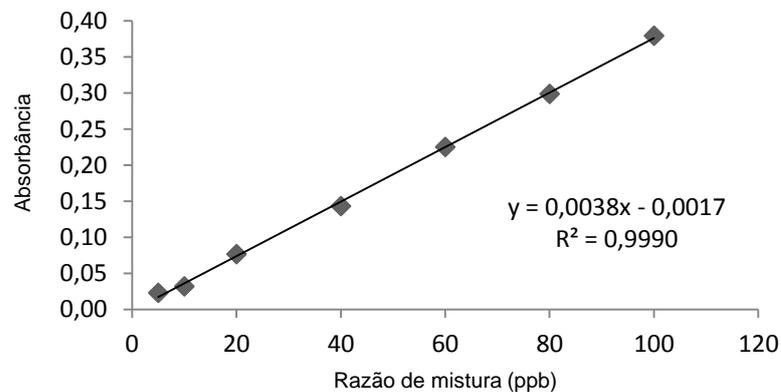


Gráfico 5.3 - Curva analítica de calibração de Hg construída na célula 0.

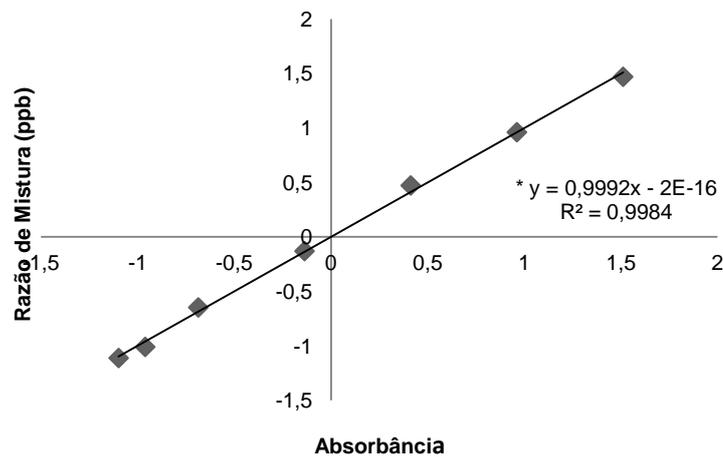


Com a associação feita nos gráficos 5.2 e 5.3 e com os resultados analíticos obtidos pela construção da planilha eletrônica utilizada para avaliação, foi possível observar a linearidade da faixa de trabalho, mostrando-se bastante adequada ao roteiro de validação adotado no laboratório.

Nas curvas construídas no experimento verifica-se que os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ficaram próximos a unidade, sendo 0,9984 e 0,990, na primeira e segunda células respectivamente. Esses valores indicam o quão bem os resultados se ajustaram á reta calculada ( $y = ax + b$ ).

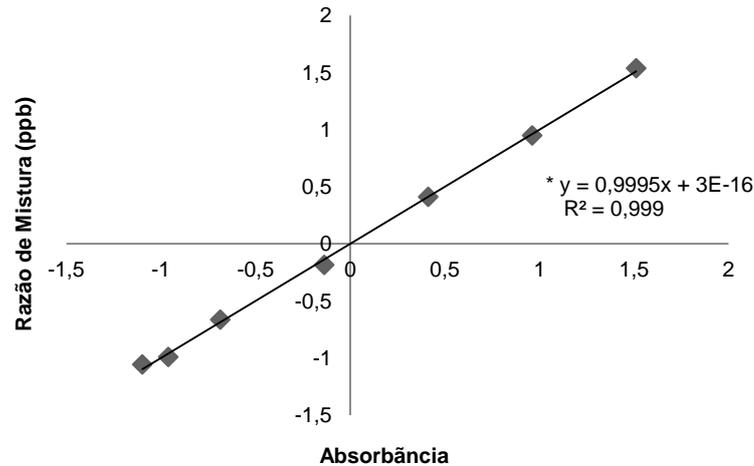
A normalização dos dados foi realizada posteriormente, levando em conta o mesmo levantamento de calibração e considerando a média ( $\bar{x}$ ) e o desvio padrão ( $\sigma$ ), resultando nos gráficos trazidos abaixo:

Gráfico 5.4 – Dados da célula 0 normalizados



**Legenda:** (Célula zero); \* Equação da reta: representada no próprio gráfico; Dados apresentados: de forma normalizada; Considerando:  $\bar{x} = 0$  e  $\sigma = 1$

Gráfico 5.5 – Dados da célula 1 normalizados



**Legenda:** (Célula um); \* **Equação da reta:** representada no próprio gráfico; Dados apresentados: **de forma normalizada**; Considerando:  $\bar{x} = 0$  e  $\sigma = 1$

Após a normalização dos dados nos gráficos 5.4 e 5.5, foi possível analisar que os valores dos coeficientes angulares 0,9992 (célula 1) e 0,9995 (célula 2), representam a correlação de *Person* ( $r$ ). Portanto, é possível ressaltar que existe uma correlação linear positiva entre os dados gerados, pois esses se apresentam muito próximos a unidade, o que reforça também o modelo linear dos dados.

Todas essas ilustrações gráficas feitas através dos resultados de calibração, do equipamento, reforçam as características de constância e linearidade, demonstrando a eficiência das repetições e do procedimento realizado no equipamento. Os resultados expostos na forma de dados e gráficos trazem garantias de confiabilidade nas posteriores estimativas desenvolvidas no estudo.

### 5.1.2 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO E HOMOGENEIDADE

O valor do limite de quantificação (LQ) do método foi calculado através da Equação 3.3 é apresentado na Tabela 4.2.

Tabela 5.6 - Limite de quantificação calculado

<b>LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO</b>	<b><math>\mu\text{g/kg}</math></b>
LQ	2,404

Fonte: Do autor(a) (2018).

Os valores dos LQ foram confirmados através de dez replicações da amostra com a menor concentração definida na curva de calibração. O valor encontrado para o LQ demonstra a adequação do método à sua finalidade, devido ao seu baixo valor.

O desvio padrão encontrado entre os dados de calibração foi de 0,015 e 0,003, nas repetições do maior e menor ponto da curva, respectivamente. Esses resultados indicam que há baixa dispersão dos dados dentro do procedimento de validação, tendo valores bem distribuídos e próximos à média, conforme demonstrado nos gráficos abaixo.

Figura 5.7 - Desvio das repetições do maior ponto

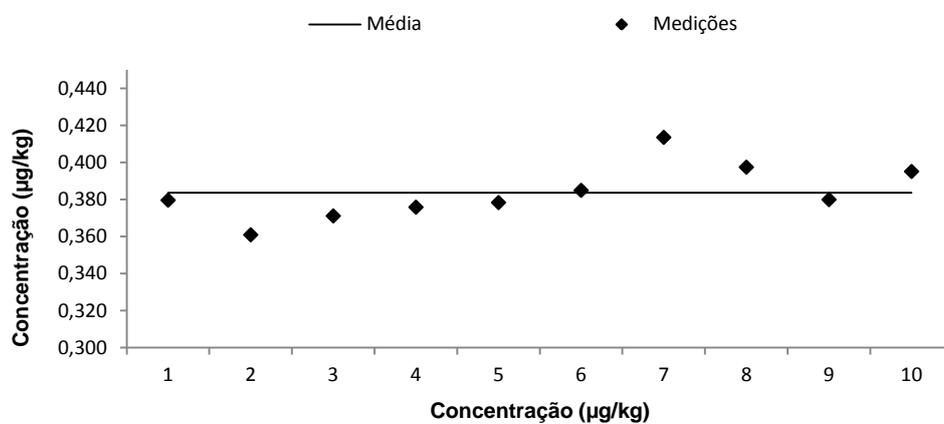
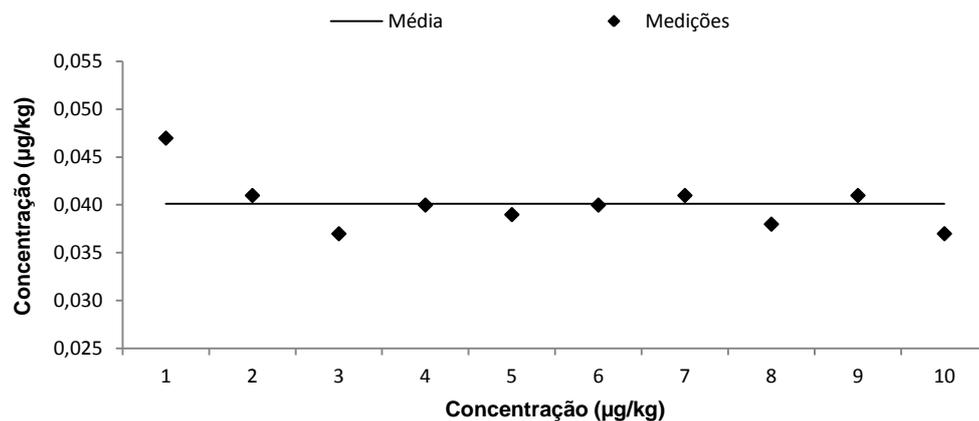


Figura 5.8 - Desvio das repetições do maior ponto



Em se tratando da demonstração gráfica das repetições dos dados (Figuras 4.3 e 4.4), foi feita a dispersão dos mesmos de acordo com o desvio padrão. Os baixos valores de variação ou seja desvio da média observados, mostram o quão homogênea foi a amostra utilizada para validação da metodologia. Essa verificação destaca mais uma vez a confiabilidade dos dados obtidos durante o experimento.

Em comparação com os limites encontrados por Durão Júnior (2010) que realizou um estudo sobre a quantificação de mercúrio em solos contaminados através do equipamento DMA-80, foi possível verificar a similaridade dos resultados. Vieira (2012) que realizou um estudo da determinação de mercúrio e outros elementos no mel, também teve seu limite de quantificação idêntico ao encontrado. Essas coincidências se devem ao método utilizado para os cálculos do limite de quantificação, que em todos os estudos comparados acompanhou as normas do INMETRO.

Embora os materiais analisados nos trabalhos citados não sejam similares aos do presente experimento, eles foram utilizados, pois através do analisador direto de mercúrio todo Hg é liberado quando a amostra é queimada sendo absorvido apenas o material de interesse.

## **5.2 QUANTIFICAÇÃO DO MÉRCURIO**

Segundo diversos trabalhos como o de BEHAINNE (2007) e métodos desenvolvidos pela USEPA (2017) a solução ácida de permanganato tem a capacidade de realizar a absorção do mercúrio e a solução ácida de peróxido a absorção de outros metais. Para a efetividade do método, os borbulhadores que antecederam aqueles destinados a absorção de mercúrio não deveriam ter sido detectado através do DMA-80 nenhuma leitura. Tal resultado foi observado com sucesso em todas as amostragens, conforme visualizado na Figura 5.9 seguinte. Os borbulhadores que não possuem a função de absorver o elemento cumpriram apenas a função de evitar a saturação dos borbulhadores em sequência.

Figura 5.9 - Sistema de amostragem em campo



Fonte: Do autor(a) (2018).

Foi possível observar também em todo o experimento, que durante as amostragens os borbulhadores se aqueciam e o líquido inserido começa a borbulhar, trazendo o aspecto conforme demonstrado na Figura 5.10.

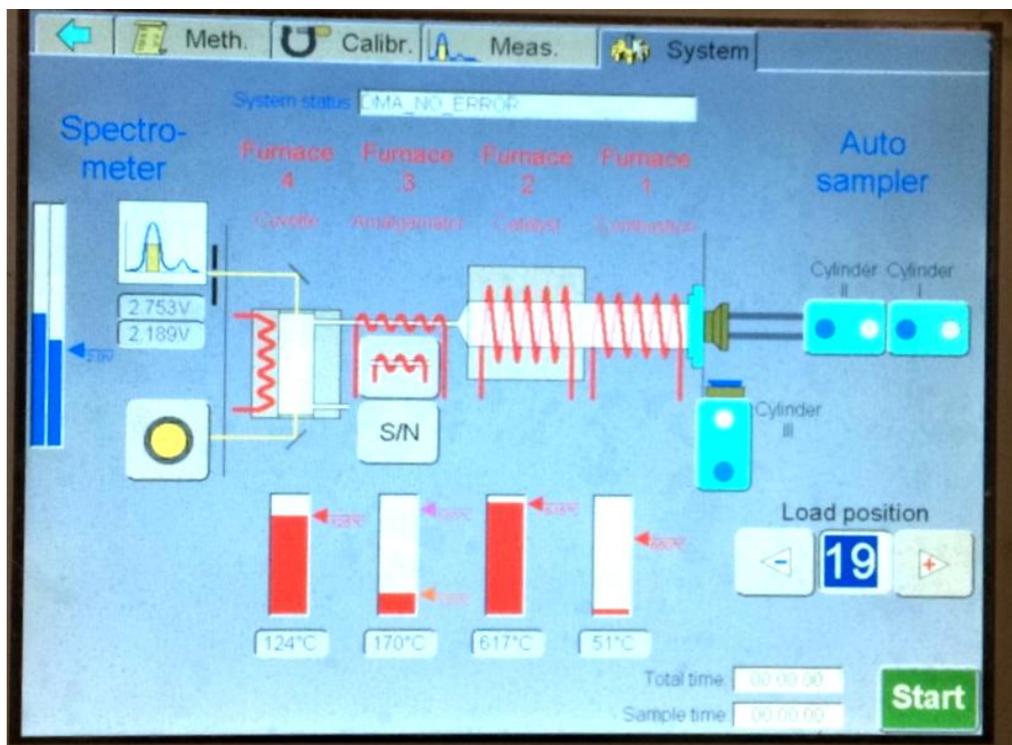
Figura 5.10 - Borbulhador absorvente de mercúrio após amostragem.



Fonte: Do autor(a) (2018).

As leituras no analisador direto de mercúrio foram realizadas em sequência para cada fonte assim que amostrada, a fim de que não se perca nenhuma propriedade da solução ácida de permanganato. Após inserida a amostra o sistema realizava leituras individuais por cerca de 5 a 6 minutos aonde a mesma passava pelos quatro estágios de forno com temperaturas diferentes. Na Figura 5.11 é possível destacar a posição do *boat* no equipamento, qual estágio de queima se encontra a amostra, e através das bolinhas de cor azul se o funcionamento está correto com a injeção do fluxo de oxigênio.

Figura 5.11- Tela do sistema do analisador direto de mercúrio



A emissão total de mercúrio nas fontes fixas examinadas é composta de duas parcelas: a particulada e a gasosa. A primeira se refere aos sólidos provenientes do filtro usado na amostragem e da lavagem da sonda, já a parte gasosa corresponde ao mercúrio do vapor que teve contato com as soluções inseridas nos borbulhadores.

Os resultados foram dispostos na tabela 4.3 segundo as leituras do equipamento, são reportados a média das triplicatas das análises feitas em cada fonte.

Tabela 5.12 - Concentração de Hg nas amostras analisadas

FONTES	Limite de Quantificação do Método ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	DATA	Hg no material particulado	Hg no material gasoso	Hg TOTAL
			$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$
<b>Chaminé Central</b>		31/8	123	59	183
<b>Recuperação 3</b>		19/7	28	17	45
<b>Forno de cal 2</b>	2,4	19/7	>2,4	7	7
<b>Forno de cal 3</b>		21/8	3	6	9
<b>TDF 2</b>		7/8	37	>2,4	37
<b>TOTAL</b>	2,4	-----	191	90	281

Fonte: Do autor(a) (2018).

Foram exibidos os valores que se encontravam acima do limite de quantificação, apresentando de forma confiável as informações obtidas.

Os resultados da tabela 4.3 ilustram com clareza a dominação da concentração de mercúrio nos sólidos retidos, quando em comparação com aqueles capturados na solução absorvedora, sugerindo a capacidade das cinzas em reter o elemento. O que segundo Behainne (2007), pode ser característico da temperatura menos elevada, porém precisa-se aprofundar mais nesse aspecto.

Na tabela seguinte são reportados os resultados referentes as concentrações de mercúrio obtidas nos filtros e nos borbulhadores das amostragens. As tabelas acompanham os valores em termos de nanograma (ng), micrograma pela vazão normal do gás ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ) e em  $\text{kg}/\text{ano}$ .

Tabela 5.13 - Concentração e Emissão de Hg nas fontes fixas.

FONTES	Vgn	Vazão	Hg no material particulado		Hg no material gasoso		Hg TOTAL	
	$\text{Nm}^3$	$\text{Nm}^3 \text{ h}^{-1}$	$\mu\text{g Nm}^{-3}$	$\text{Kg ano}^{-1}$	$\mu\text{g Nm}^{-3}$	$\text{Kg ano}^{-1}$	$\mu\text{g Nm}^{-3}$	$\text{Kg ano}^{-1}$
<b>Chaminé Central</b>	1,745	829.271	0,037	0,133	6,282	22,684	6,3	22,8
<b>Recuperação 3</b>	1,735	640.199	0,000	0,001	0,440	1,235	0,4	1,2
<b>Forno de cal 2</b>	1,746	56.280	0,000	0,000	0,859	0,212	0,9	0,2
<b>Forno de cal 3</b>	1,707	67.261	0,001	0,000	0,478	0,118	0,5	0,1
<b>TDF 2</b>	0,88	31.772	0,018	0,004	0,001	0,000	0,0	0,0
<b>TOTAL</b>	-----	-----	0,057	0,139	8,061	24,249	8,1	24,4

Fonte: Do autor(a) (2018).

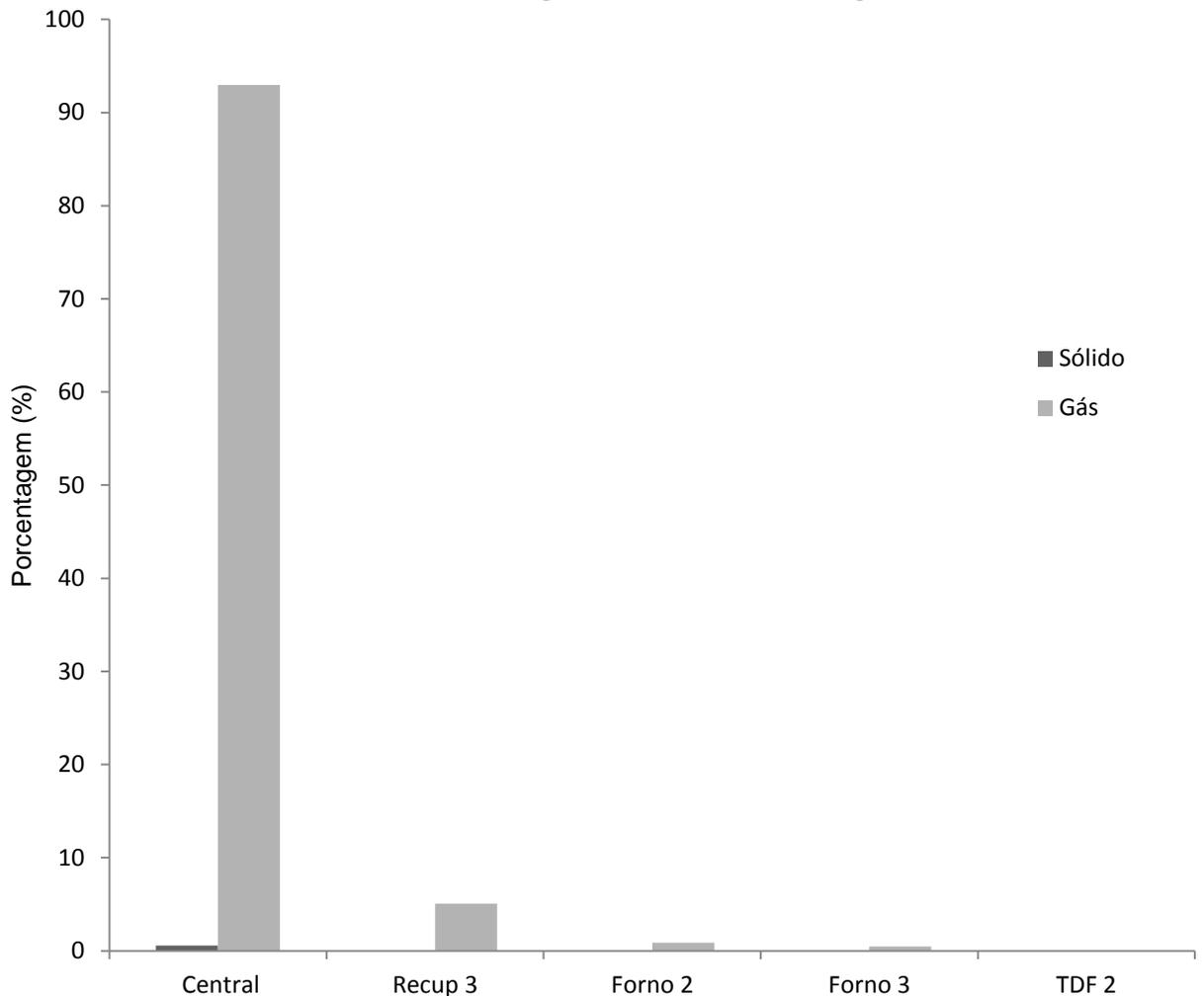
No trabalho de Wang (2010) foram encontradas concentrações de até  $1,91 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  nas caldeiras de queima de carvão, e que se encontra bem abaixo do limite padrão utilizado por ele de  $30 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Já o autor TANG (2016) encontrou valores de até  $17,75 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  de concentração de mercúrio no seu trabalho, a cerca de emissão de mercúrio no fluxo gasoso e subprodutos em usinas no norte da China. Os valores aqui em encontrados apesar de elevados quando comparados ao primeiro autor e reduzidos quando comparados ao segundo, não chegam nem mesmo próximo ao limite citado.

Através do presente experimento e de informações na literatura pôde ser observado que a concentração de mercúrio particulado e gasoso varia significativamente de acordo com o volume do gás amostrado durante o experimento, a temperatura da chaminé e a matéria prima queimada na fonte.

As diferentes condições de fluxo em cada chaminés influenciaram na metodologia e nos resultados das amostragens. É importante destacar que algumas chaminés possuem uma elevada saturação interferindo principalmente no tempo de amostragem. Esse fato ocorreu no presente trabalho apenas na chaminé do tanque de dissolução de fundidos, onde a amostragem consistiu em apenas 60 minutos, devido ao elevado volume de umidade que se deu nos primeiros borbulhadores. Nesse caso em especial, a amostragem foi encerrada antes do tempo estabelecido, sendo necessário em próximas campanhas de análises, a pareação de tempo para todas as fontes ou a inclusão de um bobrbulhador a mais na amostragem.

É importante notar que a taxa de mercúrio em kg/ano de Hg no material gasoso supera em mais de 99% a aquela do material particulado como relatado na tese de BEHAINNE (2007) usada como aporte para o trabalho. Esse fato se deve à coleta ser realizada após dispositivo de controle de emissões em pleno funcionamento: o precipitador eletrostático. E também devido às altas temperaturas de operação dos equipamentos amostrados, que em sua maioria superam a temperatura de ebulição do mercúrio de  $356,73 \text{ }^\circ\text{C}$ . J. Wu et al. (2015) afirma em seu artigo que em temperaturas acima de 600 graus célsius tem-se apenas mercúrio gasoso elementar independente do modo de ocorrência do mercúrio no carvão, material queimado nesse caso.

Gráfico 5.14 - Porcentual de Hg nas amostras sólidas e gasosa.



Fonte: Do autor(a) (2018).

No gráfico acima é visto nitidamente que as maiores contribuições de emissão de mercúrio provém da chaminé central, constituída por uma caldeira de recuperação e duas de queima de resíduo. Nessa fonte as emissões do material capturadas do fluxo gasoso superaram em mais de 90% à aquelas capturados nos sólidos. Tal característica representa a propriedade do mercúrio de ser volatilizado nas caldeiras de biomassa aonde a temperatura, mais uma vez influenciadora, pode chegar até 900 °C.

Através do gráfico 4.8, é possível concluir também, que no tanque de dissolução ocorreu uma atípica situação quando comparada com as outras fontes. A concentração de mercúrio encontrada foi significativamente superior nas cinzas particuladas do que no fluxo gasoso. Tal fato pode ter se dado às baixas temperaturas que ocorrem nesse equipamento aonde tem-se a ação de dissolução do *smelt* saído da fornalha em licor à temperatura

ambiente, fazendo com que o mercúrio em sua maioria permaneça na sua forma natural e não volatilize.

No estudo recente de Wiktor (2017) são feitas análises de diferentes biomassas usadas para produzir energia na Polônia, semelhante ao material queimado nas maiores fontes de emissão de mercúrio aqui estudadas. O autor estimou em diferentes amostras através do analisador direto de mercúrio, concentrações antes e depois da combustão. Ele chegou a registrar valores de até  $472 \mu\text{g kg}^{-1}$  em misturas de biomassas, além disso, observou o aumento de até três vezes na concentração do elemento após a combustão. Quando falamos na queima de carvão esse valor de mercúrio diminui dependendo do tipo. No trabalho de Wang em 2010 na China ele encontrou no máximo  $385 \mu\text{g kg}^{-1}$  de concentração de mercúrio no carvão queimado.

No presente estudo as taxas de emissão de todas as fontes da empresa em estudo foram estimadas em  $24,4 \text{ kg ano}^{-1}$  sendo o resultado próximo à encontrada em outros trabalhos. Wang (2017) estima em seu trabalho a emissão de mercúrio em duas usinas de queima de carvão na China, obtendo resultados que chegam até  $19 \text{ ano}^{-1}$ . Esses resultados demonstram de forma decisiva que o tipo e a qualidade do combustível utilizado, os equipamentos de controle e retenção de poluentes existentes, bem como o volume de gases emitidos, interferem nas emissões do mercúrio.

Para essas amostragens o valor final encontrado de todas as fontes da empresa em estudo chama a atenção quando comparada ao permitido pela norma regulamentadora 15 que dispõe das atividades insalubres dos trabalhadores (BRASIL, 1978).

Apesar dos valores gerarem certa preocupação é preciso lembrar que a exposição dos trabalhadores não ocorre por mais de oito horas diárias e nem sempre todos os equipamentos se encontram em pleno funcionamento. Mas o trabalho identificou a necessidade da empresa em realizar observações frequentes dessas emissões, a fim de proteger o meio ambiente e saúde dos seus funcionários. Portanto, foi criado durante o sucesso do presente trabalho, um procedimento interno onde foram abordados os equipamentos, soluções, o princípio do método e os ensaios de coleta, recuperação e análise das amostras.

## 6 CONCLUSÃO

A quantificação de amostras ambientais através do DMA 80 demonstra que a técnica é precisa, exata, e de grande aplicabilidade para esta matriz, tanto quanto os métodos clássicos mais utilizados. Além disso, a ausência de necessidade de tratamento prévio da amostra e a

utilização apenas de padrão aquoso, aumentam a otimização e conseqüentemente a produtividade de análises. Portanto, sendo satisfatório o método desenvolvido.

Através dos resultados obtidos em todo o experimento foi possível constatar a eficiência do método desenvolvido. Pois nos borbulhadores contendo  $\text{HNO}_3$  a leitura foi bem abaixo do LQ chegando a níveis zerados, confirmando que essa solução não cumpre a função de absorvedora de mercúrio. Já nos borbulhadores contendo  $\text{KMnO}_4$  houve apesar de extremamente baixo resultados na leitura da amostra. Tal fato demonstra a capacidade da solução de  $\text{KMnO}_4$  de absorver concentrações de mercúrio.

Diante da literatura de aporte além dos resultados obtidos aqui, acredita-se que a fração principal de mercúrio medida corresponde a forma elementar, devido à presença do precipitador eletrostático em pleno funcionamento além do aquecimento das fontes de emissão.

Os dados reportados são relativamente altos em duas das fontes analisadas, podendo gerar certa preocupação à referida empresa aonde foi realizado o experimento. Porém para que se confirme esse resultado são necessários um maior número de campanhas de análises bem como realizar a composição do combustível das fontes. Devido ao tempo permitido à realização do experimento não foi possível que essas repetições fossem feitas à tempo da publicação.

Cabe ressaltar que a empresa possui dispositivos modernos de controle das emissões atmosféricas que retêm os poluentes, filtrando o ar emitido e controlando de forma eficiente a dissipação dos gases,

Devido ao sucesso do experimento, os poucos trabalhos encontrados na área e a ausência de dados em indústria de produção celulósica, se tornam promissores estudos nessa área. É interessante a realização de um maior número de testes e possíveis modificações no trem de amostragem, a fim de simplificar o procedimento e torná-lo mais preciso. Além disso, também devem ser de incentivo, técnicas para a remoção de mercúrio, visando a eficiência operacional e sustentabilidade.

## **7 REFERÊNCIAS:**

ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Requisitos Gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração, 2ª edição, ABNT, 2005.

Andrade, M.T. de, Veador, M.A.R.V., Menezes, M.Â. de B.C., Alípio, V. de C., 2010. Análise Da Concentração De Metais Pesados No Rio Piracicaba , Minas Gerais. Encontro Nac. Eng. Produção.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RE nº 899 - "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos" de 29 de maio de 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibração. Rio de Janeiro, 2001.

BEHAINE, John Jairo Ramírez. Estudo das Emissões de Mercúrio na Combustão de Carvão Mineral Brasileiro em Leito Fluidizado Rápido. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, SP.

BMZ, 1996. Guia de Protección Ambiental – Tomo III Catálogo de Estándares Ambientales. Ministerio Federal de Cooperación Económica y Desarrollo de Alemania.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 491/ 2018 “ Dispõe sobre padrões da qualidade do ar”. – Data da legislação : 19/11/2018 – Pulicação DOU nº 491. 2018.

BRASIL. - Resolução CONAMA Nº 316/2002 "Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos." - Data da legislação: 29/10/2002 - Publicação DOU nº 224. 2002.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos". Brasília, DF, 2003.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Limite de tolerância. Portaria 3214 de 08 de junho de 1978 -NR 15 - anexo 11.

BRASIL. Resolução CONAMA no 382/2006. Estabelece limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. - Data da legislação: 26/12/2006 - Publicação DOU nº 1. 2007.

BRASIL. Resolução CONAMA Nº 420/2009 - "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas." - Data da legislação: 28/12/2009 - Publicação DOU nº 249. 2009.

Buch, A.C., Brown, G.G., Correia, M.E.F., Lourençato, L.F., Silva-Filho, E.V., 2017. Ecotoxicology of mercury in tropical forest soils: Impact on earthworms. Sci. Total Environ. 589, 222–231.

CAVALCANTI, P. M. P. S. Modelo de Gestão da Qualidade do Ar – Abordagem Preventiva e Corretiva/ Paulina Maria Porto Silva Cavalcanti. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

CETEM. 2006. O Caso de Minamata. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/mercurio/semi quanti/por/caso\\_minamata.htm](http://www.cetem.gov.br/mercurio/semi quanti/por/caso_minamata.htm)>. Acesso em: 29 de junho de 2018.

CESAR, ET AL. Associação entre exposição ao material particulado e internações por doenças respiratórias em crianças. *Revista de Saúde Pública*, v.47, n.6, p.1209-12, 2013.

CHARLESWORTH, S., et al. A review of the distribution of particulate trace elements in urban terrestrial environments and its application to considerations of risk. *Environmental Geochemistry and Health*. Vol. 33, p. 103-123, 2011.

DERISIO, José Carlos. *Introdução ao controle de poluição ambiental*. 4. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2013.

DURÃO, A. W. Especificação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto, Minas Gerais. 2010. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Ebinghaus, R., et al. Emissions of gaseous mercury from biomass burning in South America in 2005 observed during CARIBIC flights. *Advancing Earth and Space Science*. 2007.

EURACHEM / CITAC – Determinando a incerteza na medição analítica – Segunda edição. QUAM: 2002 – Versão Brasileira.

FONSECA, J. J. S. *Metodologia da pesquisa científica*. Fortaleza: UEC, 2002. Apostila. Gajghate D. G., et al., Uncertainty estimation in analysis of particulate-bound mercury in different size fractions of PM10 in ambient air. *Accreditation and Quality Assurance*. 2011.

Hammond, D. (2005). *Residential Location and Commute Mode Choice*. Dissertação de Mestrado em Transporte, University of Wales, Cardiff.

Helfand WH, Lazarus J, Theerman P. Donora, Pennsylvania: an environmental disaster of the 20th century. *American journal of public health*. 2001;91(4):553.

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. *Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos*. 2011. Disponível em <[http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8\\_03.pdf](http://www.inmetro.gov.br/sidoq/arquivos/cgcre/doq/doq-cgcre-8_03.pdf)>. Acessado em maio de 2018.

IVERFELDT, Ke. Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the nordic countries. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 56, n. 1, p. 251–265, 1991.

ISO Guide 35. *Certification of Reference Materials – General and Statistical principles*: 2006.

KIM, K H et al. Atmospheric mercury concentrations from several observatory sites in the northern hemisphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 50, n. 1, p. 1–24, 2005.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. *Espectrometria de absorção atômica. Parte 1. Fundamentos e atomização com chama*, 2004. 40p.

Kuperman, R.G., Checkai, R.T., Simini, M., Phillips, C.T., 2004. Manganese toxicity in soil for *Eisenia fetida*, *Enchytraeus crypticus* (Oligochaeta), and *Folsomia candida* (Collembola). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 57, 48–53.

LINDBERG, Steve et al. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*, v. 36, n. 1, p. 19–32, 2007.

Liu, S., Yan, N., Liu, Z., and Qu, Z.: Using bromine gas to enhance mercury removal from flue gas of coal-fired power plants, *Environ. Sci. Technol.*, 41(4), 1405–1412, 2007.

MACHIN, B. A., NASCIMENTO, C., F., L. Efeitos da exposição a poluentes do ar na saúde das CRIANÇAS DE Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. *Cad. Saúde Pública*. 2018. 34(3):e00006617.

MICARONI, M.C.C. Regina, et al. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química nova*. UNICAMP. Campinas, SP. 2000.

MILESTONE Srl - Via Fatebenefratelli, 1/5 - 24010 Sorisole (BG). DMA-80 Direct Mercury Analyzer. Italy. 2008.

OLIVEIRA JJ, SILVA SR. Hipertensão arterial secundária a intoxicação por mercúrio com síndrome clínicolaboratorial simulando feocromocitoma. *Arq Bras Cardiol* 1996;66:29-31.

ORECCHIO, S., P., G. Fractionation of mercury in sediments during draining of Augusta (Italy) coastal area by modified Tessier method. *Microchem. J.* 110, 452–457. 2013.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Sundseth, K., Munthe, J., Kindbom, K., Wilson, S., et al., 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmos. Environ.* 44, 2487–2499

PENHA, G., J. Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. 2017. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais). Universidade Federal de Lavras. Departamento de Engenharia. Belo Horizonte, MG.

PEREZ, M. J. J.; FOSTIER, A. H. Assessment of Direct Mercury Analyzer® to Quantify Mercury in Soils and Leaf Samples. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 24, No. 11, 1880-1886, 2013.

PIRRONE, et.al. Global Mercury emissions to the atmosphere from antropogenic and natural sources. *Atmos. Chem-phys.*, 10, 5951 – 5964. 2010.

SAAVEDRA, ET AL. Poluição e qualidade do ar, modelagem ambiental da dispersão dos poluentes de fonte fixa. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

SALDIVA, ET AL.. Short-term effects of fine particulate matter pollution on daily health events in Latin America: a systematic review and metaanalysis. *Int J Public Health* 2017; 62:729-38.

Schleicher, N.J., Sch€ afer, J., Blanc, G., Chen, Y., Chai, F., Cen, K., Norra, S., 2015. Atmospheric particulate mercury in the megacity Beijing: spatio-temporal variations and source apportionment. *Atmos. Environ.* 109, 251e261.

SILVA, Rafaela Rodrigues; BRANCO, Jeffer Castelo; THOMAZ, Silvia Maria Tagé and CESAR, Augusto. Convenção de Minamata: análise dos impactos socioambientais de uma solução em longo prazo. *Saúde debate*, vol.41, n.spe2, pp.50-62. 2017.

TARAZONA, M.R. Application of thermal desorption for the identification of mercury species in solids derived from coal utilization. *Chemosphere* 119: 459-465, 2015.

U.S. E.P.A. Method 2 – Determination of Stack Gas Velocity and Volumetric Flow Rate (Type S Pitot Tube), 2017. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-02.pdf>>. Acesso em: maio 2018.

U.S. E.P.A. Method 29 – Determination of Metals Emissions from Stationary Sources, 2017. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-29.pdf>>. Acesso em: maio 2018.

U.S. E.P.A. Method 5 – Determination of Particulate Matter Emissions from Stationary Sources, 2017. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-05.pdf>>. Acesso em: maio 2018.

U.S. E.P.A.. Particle pollution and your health. Estados Unidos. folheto informativo em arquivo pdf, 2p. 2006.

VESILIND, P. A.; MORGAN, S. M. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Cengage Learning, 2<sup>o</sup>ed, 2011.

VIEIRA, P. H. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de arsênio, cádmio, cobre, mercúrio e chumbo em mel. 2012. Tese (Doutorado em Ciências - Química) Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química. Belo Horizonte, MG.

WANG, S., Z. et al. A review of atmospheric mercury emissions, pollution and control in China. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, v. 8, n. 5, p. 631–649, 2014.

WANG, S., Z. et al.. Mercury emission and speciation of coal-fired power plants in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*., v. 10, p. 1183–1192, 2010.

WANG, S., Z. et al.. Mercury emission characteristics of flue gases from two coal-fired power plants in Xinjiang, China. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Yang, X., Duan, Y., Jiang, Y., and Yang, L.: Research on mercury form distribution in flue gas and fly ash of coal-fired boiler, (in Chinese with abstract in English), Coal Sci. Technol.*, 35(12), 55–58, 2007.

WANG, Y., LI, Y., LIU, G., WANG, D., JIANG, G., CAI, Y., 2015. Elemental mercury in natural waters: Occurrence and determination of particulate Hg(0). *Environ. Sci. Technol.* 49, 9742–9749.

Zhang, Z.Q., Zhou, Y., Zhang, J., Xia, S.Q. Copper (II) adsorption by the extracellular polymeric substance extracted from waste activated sludge after short-time aerobic digestion. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21, 2132–2140. 2015.

YU, K. M., LEE, K. E., KIM, Y. M. Methylmercury Exposure and Health Effects. *Journal of Preventive Medicine & Public Health*. 2012.