



51° Congresso Brasileiro de Química

:: Meio Ambiente e Energia ::

SÃO LUÍS / MA

09 à 13 de Outubro de 2011



ÁREA: Ambiental

## TÍTULO: AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO ORGÂNICO E TOTAL EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO RESERVATÓRIO DO RIO GRANDE – ESTADO DE SÃO PAULO

AUTORES: FRANKLIN, R.L. (CETESB) ; FÁVARO, D. I. T. (IPEN) ; BEVILACQUA, J. E. (CETESB)

**RESUMO:** O res. Rio Grande está localizado na RMSP e é utilizado, dentre outras funções, para a captação de água de consumo humano. Este possui sedimentos contaminados por mercúrio total, e devido às características tóxicas deste elemento e a possibilidade de sofrer metilação em sedimentos formando os compostos organomercuriais, surgiu o interesse em verificar a presença de organomercuriais no sedimento. Foram coletadas amostras de sedimento para avaliação da quantidade de Hg total e orgânico. As amostras para análise de Hg total foram digeridas conforme o método 3051 da EPA e quantificado por CV AAS. Em seguida, adaptou-se uma metodologia da literatura para quantificação de Hg orgânico em sedimentos. Os resultados para Hg total oscilaram entre 1 a 71 mgkg<sup>-1</sup> e para Hg orgânico entre <10 e 47 µgkg<sup>-1</sup>

**PALAVRAS CHAVES:** *mercúrio, metilmercúrio, sedimento*

**INTRODUÇÃO:** O Reservatório Rio Grande, localizado na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), é um importante manancial de abastecimento de água dessa região, que fornece água para consumo humano a cerca de 1,7 milhões de pessoas. Além disto, é comum o hábito do consumo de peixes do reservatório na região. Ao longo dos anos, passou a ser detectado neste reservatório o elemento Mercúrio (Hg) em seu sedimento, oriundo de contribuição antrópica, principalmente em sua parte leste, próximo às cidades de Rio Grande da Serra e Ribeirão Pires (CETESB, 2005 – 2008).

Além de efeitos prejudiciais à biota, as altas concentrações de mercúrio reportadas levaram à preocupação quanto à presença de compostos organomercuriais no sedimento deste reservatório. O termo organomercurial engloba todos os compostos nos quais o átomo de mercúrio está ligado a radicais orgânicos. Os mais encontrados neste compartimento ambiental são o Metilmercúrio (H<sub>3</sub>C-Hg-X, onde X pode ser Cl<sup>-</sup>, S<sup>-2</sup>, OH<sup>-</sup> ou outro ligante) e o dimetilmercúrio (H<sub>3</sub>C-Hg-CH<sub>3</sub>), existindo ainda outras formas orgânicas. Dentre os compostos orgânicos, o metilmercúrio corresponde à cerca de 90% da forma orgânica de Hg em sedimentos, dependendo das características locais, e os organomercuriais correspondem de 0,1 a 1,5% do mercúrio total (Hg total) em sedimentos. Sabe-se que os organomercuriais são potencialmente muito mais tóxicos do que as formas metálicas e inorgânicas do mercúrio (BISINOTI & JARDIM 2004; HINTELMANN, 1999; ULLRICH et al., 2001; WHO, 1990). Devido a estes fatos surgiu a necessidade de se avaliar as concentrações de Hg orgânico no reservatório do Rio Grande através de um método mais prático e também avaliar as quantidades de Hg total em sedimentos superficiais neste reservatório.

**MATERIAL E MÉTODOS:** No presente estudo, foram analisadas amostras de sedimento coletadas nesse reservatório em 4 pontos, conforme indicado na Fig. 1 e descritos em Franklin et al.(2011). As amostras de sedimento coletadas foram quantificadas em relação à concentração de Hg total por CV AAS sendo as amostras previamente digeridas de acordo com o método 3051A da EPA.

O termo mercúrio orgânico (Hg orgânico) neste trabalho engloba todos os organomercuriais presente na amostra. Uma grande vantagem deste método reside na possibilidade de quantificação de todos os organomercuriais disponíveis, e não somente o metilmercúrio, além de permitir a quantificação deste grupo com técnicas mais simples, como CV AAS ou CV AFS, dispensando os métodos cromatográficos geralmente necessários para a quantificação de metilmercúrio.

O Hg orgânico é separado da amostra conforme adaptação de BISINOTI et al.(2006) e determinado por CV AAS.

Uma massa de 0,5 a 2,0 gramas da amostra é pesada em um frasco de vidro com tampa esmerilhada e tratada com 15,0 mL de HCl 2 molL<sup>-1</sup>, sendo depois mantida em ultra-som por 15 min. Em seguida adiciona-se 15,0 mL de diclorometano e coloca-se o sistema em agitação por 12 horas em mesa de agitação a 150 RPM. Separa-se a fase orgânica. Esta é colocada em um frasco lavador de gás com 30 mL água deionizada e 1 mL de HNO<sub>3</sub>. O excesso do diclorometano é removido pela passagem de N<sub>2</sub> ou Ar por 15 min. com aquecimento a 40°C. Posteriormente, transfere-se a amostra para balão volumétrico de 50 mL, adiciona-se 0,40 mL de BrCl para destruição do Hg orgânico, oxidando este para Hg inorgânico (bivalente). Após cerca de 30 minutos, adiciona-se 0,80 mL de cloridrato de hidroxilamina a 30% para eliminação do excesso de cloro. O Hg é determinado por CVAAS utilizando-se o SnCl<sub>2</sub> para redução do Hg<sup>+2</sup>.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A validação das metodologias, em termos de precisão e exatidão, foi realizada por meio da análise dos materiais de referência de sedimentos BCR CRM 580 e IAEA 405, com valores certificados para a concentração de Hg total e metilmercúrio. Tais materiais de referencia apresentaram recuperações médias de suas concentrações de Hg total e metilmercúrio (determinado como Hg orgânico) de 96,3% e 106,6% respectivamente para o IAEA 405, e 96,2% e 84,8% respectivamente para o BCR CRM 580. Estes resultados foram amplamente discutidos e validados em FRANKLIN et al. (2011)(2).

Em relação às quantificações de Hg total e orgânico, os resultados estão apresentados na Tabela 1, com suas respectivas incertezas. Verifica-se que nos pontos 1 e 2 o sedimento apresenta uma concentração de Hg total alta, diminuindo-se gradativamente nos pontos 3 e 4. Tais valores decrescem ao longo do eixo do reservatório, ou seja, no sentido da captação de água da SABESP (do ponto 1 para o ponto 4), mas ainda assim algumas vezes superior ao valor estabelecido para PEL pelo Ministério de Meio Ambiente do Canadá (CCME 2001) e resolução CONAMA 344 (BRASIL, 2004), que estabelecem o valor de 0,486 mg kg<sup>-1</sup> de Hg como limite para prováveis efeitos tóxicos para a biota.

Em relação às concentrações de Hg orgânico, estas também decrescem ao longo do eixo do reservatório, com comportamento similar ao Hg total. Não há no Brasil valores legais para avaliação de organomercuriais em sedimentos, entretanto a existência destes

compostos no reservatório do Rio Grande causa preocupação no sentido de que pode ocorrer biomagnificação destes compostos no ambiente e na cadeia alimentar.



Figura 1 - Localização dos pontos de amostragem

TABELA 1 – Concentrações de Hg total e orgânico no reservatório do Rio Grande.

Parâmetros	Campanhas			
	set. 2008	fev. 2009	jul. 2009	jan. 2010
	<b>Ponto 1</b>			
Hg total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	45,7 $\pm$ 1,0	68,3 $\pm$ 0,9	25,9 $\pm$ 1,0	43,4 $\pm$ 1,5
Hg orgânico ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	-----*	39,3 $\pm$ 3,8	35,2 $\pm$ 2,9	40,1 $\pm$ 3,5
	<b>Ponto 2</b>			
Hg total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	71,3 $\pm$ 1,2	61,5 $\pm$ 0,9	68,1 $\pm$ 0,9	57,6 $\pm$ 0,8
Hg orgânico ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	-----*	46,3 $\pm$ 3,2	38,0 $\pm$ 3,9	47,2 $\pm$ 3,9
	<b>Ponto 3</b>			
Hg total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1,9 $\pm$ 0,4	4,5 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,1	3,7 $\pm$ 0,2
Hg orgânico ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	-----*	16,7 $\pm$ 2,0	18,0 $\pm$ 2,1	19,4 $\pm$ 2,9
	<b>Ponto 4</b>			
Hg total ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	-----*	1,02 $\pm$ 0,09	1,8 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1
Hg orgânico ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	-----*	14,2 $\pm$ 2,1	<10,0	13,8 $\pm$ 12,3

-----\* = Não determinado

**CONCLUSÕES:** As altas concentrações tanto de Hg total quanto de Hg orgânico levam a preocupações no sentido destes compostos estarem bioacumulando e/ou biomagnificando no ambiente, principalmente na região dos pontos 1 e 2. Torna-se necessário dar continuidade ao monitoramento do reservatório em relação aos organomercuriais, visto este trabalho ser pioneiro na quantificação destes compostos neste reservatório. É interessante realizar a quantificação dos organomercuriais em matrizes biológicas, além de avaliar e interpretar os fatores que possam provocar a metilação ou desmetilação de Hg neste corpo hídrico.

**AGRADECIMENTOS:**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA:** BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. 2004 O comportamento do Metilmercúrio (MetilHg) no ambiente. Quím. Nova v27(4) p.593-600.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F.; BRITO JÚNIOR, J. L.; GUIMARÃES, J. R. 2006 Um novo método para quantificar mercúrio orgânico (Hg orgânico) empregando a espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio. *Quím. Nova*, v29(06), p.1169-1174.

BRASIL – Resolução CONAMA 344 de 25 de março de 2004. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml> Acesso em 10 de Fevereiro de 2008.

CCME Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables-2001. Disponível em <<http://www.ec.gc.ca/ceqg-rcqe/English/ceqg/sediment/default.cfm>> Acesso em 12 de novembro de 2007.

CETESB. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado De São Paulo 2004 – São Paulo, 2005.

CETESB. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado De São Paulo 2005 – São Paulo, 2006.

CETESB. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado De São Paulo 2006 – São Paulo, 2007.

CETESB. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado De São Paulo 2007 – São Paulo, 2008.

FRANKLIN, R. L.; FERREIRA, F.J.; FÁVARO, D.I.T, BEVILACQUA, J. E. 2011. Assessment of metals and trace elements in sediments from Rio Grande Reservoir, Brazil, by neutron activation analysis. *J Radioanal Nucl Chem*. DOI 10.1007/s10967-011-1239-z

FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D.I.T, BEVILACQUA, J. E. 2011. Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. *Química Nova (no prelo)*(2)

HINTELMANN, H. 1999. Comparison of different extraction techniques used for methylmercury analysis with respect to accidental formation of methylmercury during sample preparation. *Chemosphere*, v.39, p.1093-1105

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 101 – Methylmercury, Geneva, 1990.

ULLRICH, S. M.; TANTON, T. W.; ABDRAHITOVA, S. A. 2001 Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.31(3), p.241-293

Associação Brasileira de Química  
Av. Presidente Vargas, 633 sala 2208 - Centro Rio de Janeiro - RJ - Brasil  
Telefone:(21) 2224-4480 E-mail: [abqeventos@abq.org.br](mailto:abqeventos@abq.org.br)

Desenvolvido por JGI - Criação de Sites