

Geoquímica do Mercúrio na Baía de Sepetiba

Heloisa Helena Moreira Paraquetti
Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, UFF

Rozane Valente Marins
Orientadora, Química Industrial, M. Sc.

RESUMO

A determinação das espécies mercuriais e suas correlações geoquímicas em sedimentos e águas de rios, afluentes à Baía de Sepetiba, foi realizada utilizando-se a técnica de geração de vapor a frio para as medidas de mercúrio. Observou-se que as concentrações de mercúrio nos sedimentos estão acrescidas por um fator de 2 a 4 vezes as de *background* e estão sujeitas a processos de redução, por estarem fortemente associadas aos óxidos de ferro.

1. INTRODUÇÃO

Baías são áreas que, geralmente, tornam-se depositárias de esgotos e efluentes industriais, e a possibilidade desses lugares se tornarem reservatórios de metais pesados deve ser gerenciada (1).

A Baía de Sepetiba é uma laguna costeira separada do mar pela Restinga de Marambaia. A área total da Baía varia entre 447 km² na maré alta a 419 km² na maré baixa (2). Efluentes de cerca de 400 indústrias instaladas na região, através da criação do Pólo Industrial de Santa Cruz, são despejados na Baía. Simultaneamente ao desenvolvimento industrial, ocorrem atividades de turismo e pesca (3).

O principal grupo de contaminantes originados pelo parque industrial inclui os metais pesados (3).

Uma vez na Baía, o transporte de metais pesados ocorre principalmente associado ao material particulado em suspensão, que apresenta concentrações de metais geralmente superiores àquelas encontradas nos sedimentos de fundo da Baía (4).

Uma vez que as condições dominantes nas águas da Baía de Sepetiba são de grande oxigenação, devido ao tempo relativamente curto de renovação de suas águas (cerca de 100 horas), ampla ligação com o Oceano Atlântico, e cargas ainda pequenas de esgotos orgânicos, os metais pesados associam-se ao material particulado em suspensão adsorvidos a cargas de superfície ou co-precipitados com oxi-hidróxidos de Fe e Mn.

No caso do mercúrio, só recentemente foi demonstrada a contaminação da Baía por esse elemento (5, 6), mas são desconhecidos os mecanismos de transportes e deposição do mesmo, bem como as vias potenciais de contaminação da biota local.

2. OBJETIVO

Uma vez conhecida e caracterizada a contaminação da Baía por mercúrio, faz-se necessário o estudo do comportamento biogeoquímico deste metal. O objetivo do presente projeto de iniciação científica é:

- determinar as diferentes espécies mercuriais em sedimentos e água da Baía de Sepetiba, visando a determinação da disponibilidade potencial desse metal à biota.

3. METODOLOGIA

Foram coletadas amostras de sedimentos e água da Baía de Sepetiba e dos principais rios afluentes.

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas com um busca-fundo do tipo Van Veen e preservadas congeladas em sacos plásticos, até a análise.

A estocagem de todas as águas coletadas foi feita em garrafas de Teflon (7). O uso de garrafas de polietileno, utilizadas para estoque de água potável, foi testado e mostrou-se inadequado.

As amostras de água dos rios afluentes à Baía foram preservadas por adição de ácido nítrico. Esta preservação foi testada durante as campanhas de amostragem e verificou-se que as variações por adição do ácido não foram significativas (Tabela 1). As amostras não preservadas com ácido foram enviadas ao laboratório dentro

do limite máximo de 24 horas, entre o período de coleta e início das análises.

Em laboratório, as amostras de águas foram tratadas para determinação de mercúrio total (7) com cloreto de bromo, preparado a partir de uma mistura (1:1) de solução aquosa de 1,5% de bromato de potássio e ácido clorídrico a 50%, para a destruição dos derivados organo-mercuriais (8), e adicionado ácido ascórbico para a pré-redução do mercúrio (9).

Após a pré-redução, o mercúrio foi finalmente reduzido a Hg^0 , por tratamento com cloreto estanoso em meio ácido, preparado a partir da mistura de 30 g de $SnCl_2$ e 10 g de ácido ascórbico em 1 litro de solução de H_2SO_4 a 20%. A solução foi purificada por purga durante 20 minutos com ar isento de mercúrio.

A extração ácida com água-régia, seguida da redução com cloreto estanoso foi utilizada para a análise de sedimentos e também testada (Tabela 1) para as amostras de água de rio, uma vez que os principais rios da Baía de Sepetiba apresentam alta concentração de material em suspensão.

A análise das amostras de sedimentos foi acompanhada pela determinação de mercúrio em padrões internacionais. Os teores de ferro e de matéria orgânica nos sedimentos foram também determinados para avaliação dos mecanismos de retenção do mercúrio nos sedimentos.

A leitura final do teor de mercúrio foi realizada, após a liberação do Hg^0 da solução, através de borbulhamento de ar isento de mercúrio.

O mercúrio desprendido foi coletado em trap de ouro em um estágio e as medidas efetuadas por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se a técnica de geração de vapor frio (10). Os padrões foram preparados a partir de um padrão de 1000 ppm de $HgCl_2$, seguidos de sucessivas diluições.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do teste sobre a utilização de frascos de polietileno para preservação das amostras de água demonstraram que os teores de mercúrio variaram do primeiro ao nono dia, demonstrando a inadequação desses frascos.

A adição de ácido concentrado serve para prevenir perdas de mono metilmercúrio e transforma formas não-reativas de mercúrio em formas reativas de mercúrio (Hg^{+2}) (11, 12), os resultados do teste sobre essa adição às amostras e sobre as diferentes aberturas utilizadas estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que a adição de ácido não provocou diferenças significativas no teor de mercúrio total. Entretanto, há uma variabilidade significativa entre os resultados obtidos com abertura utilizando-se cloreto de bromo ou água-régia.

O uso de água-régia foi especificado para abertura de material em suspensão (13). Uma vez que os principais rios afluentes à Baía apresentam valores elevados de material em suspensão, sendo a entrada fluvial total de sedimentos estimada em $0,6 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ (3), provavelmente os resultados encontrados demonstram a participação do mercúrio associado ao material particulado.

Dessa forma, os teores de mercúrio total nos rios (dissolvido + particulado) são apresentados pela digestão utilizando água-régia, enquanto que os teores de mercúrio gerados pela abertura com cloreto de bromo representam a fração do mercúrio total disponível aos processos de oxi-redução (mercúrio complexado à matéria orgânica dissolvida e/ou adsorvido fracamente ao particulado em suspensão).

O mercúrio associado a fase redutível corresponde a <18% a 79% do mercúrio total presente nos sedimentos da Baía. Sendo os maiores percentuais observados, nos sedimentos dos rios Guandu e Ita, rios que recebem grandes cargas de esgoto orgânico (2), o que resulta em grandes quantidades de matéria orgânica dissolvida e, possivelmente, na presença de sulfetos.

Tabela 1 - Teor de mercúrio* nos principais rios da Baía de Sepetiba, segundo digestões diferenciadas das amostras e preservação com ou sem adição de ácido nítrico (H⁺) em campo.

Rios da Baía	Abertura com cloreto de bromo		Abertura com água -régia		% de Hg tot. disponível à oxi-redox
	Com H ⁺	Sem H ⁺	Com H ⁺	Sem H ⁺	
Rio Ita(2)			153	92	
Rio Ita (3)	22		28		79
R.Guarda(2)		20	66	57	32
R.Guarda(3)	13		51		25
R.Piraque(2)		13	105	111	12
R.Piraque(3)	16		42		38
R.Fransc.(2)		28	77	83	35
R.Fransc.(3)	14		50		28
R.Itimir.(2)	< 15	< 15	87	81	< 18
R.Itimir.(3)	11		40		27
R.Guandu(2)			51	73	
R.Guandu(3)	38		50		76

* em ppt

Os resultados de mercúrio total, ferro e matéria orgânica em sedimentos da Baía e suas correlações estão apresentados nas Figuras 1 e 2.

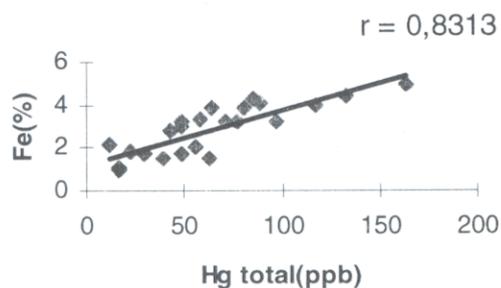


Figura 1 - Correlação entre Fe e Hg total em sedimentos

A alta correlação apresentada entre mercúrio e ferro demonstra que o mercúrio nos sedimentos da Baía não está predominantemente ligado à matéria orgânica, e sim como os demais metais pesados (4), o mercúrio nos sedimentos da Baía esta provavelmente co-precipitado com oxi-hidróxidos de ferro.

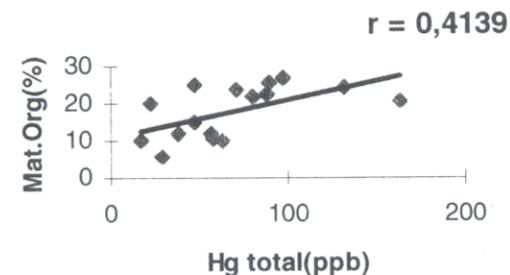


Figura 2 - Correlação entre matéria orgânica e Hg total em sedimentos da Baía de Sepetiba

5. CONCLUSÃO

Embora, como observado anteriormente (14), as contribuições de mercúrio para a Baía sejam principalmente de fontes difusas, estas são integradas pelos rios, de modo similar a outros metais - traço (4).

O mercúrio transportado e depositado nos sedimentos da Baía está sujeito a processos de remobilização que podem contribuir para a disponibilidade desse metal à biota local.

A análise do teor de mercúrio no tecido de peixes carnívoros, de alto nível trófico, será realizada na etapa final deste projeto.

BIBLIOGRAFIA

1. SALOMONS, W., PORSTNER, U. Metals In The Hydrocycle. Berlim: Springer-Verlag. 349pp.
2. WATTS, P. P. R. Entradas fluviais de metais pesados para a Baía de Sepetiba e seu comportamento na região estuarina. Tese (Mestrado) Dept. geoquímica, Univ. Fed. Fluminense, Niterói:UFF, 1990. 151p.
3. LACERDA, L.D., KOUDSTAAL, R., BLOWER, B. T. et al. The Sepetiba Bay management study. Ifias Research Program In Coastal Management. Brasil, 1988, 68p.
4. LACERDA, L.D, BARCELLOS, C. Cadmium and zinc pathway differentiation in coastal environments. Proc. Int. S. Persp. Env. Geoch. Trop. Count. Brasil, p.137-142. 1993.
5. MARINS, R.V., SILVA FILHO, E.V., LACERDA, L.D. Atmospheric deposition of mercury over Sepetiba Bay. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 7, n.3, p.177-180, 1996.
6. QUEVAUVILLER, P., DONARD, O. F., WASSERMAN, J. C. et al. Occurrence of methylated tin and dimethylmercury in a mangrove core from Sepetiba Bay, Brazil. *Appl. Org. Chem.*, v.6, p.221-228, 1992.
7. GILL, G.A., BRULAND, K.W. Mercury speciation in surface freshwater systems in California and other areas. *Environm. Sci. Tech.*, v. 24, p.1392-1400, 1990.
8. NELSON, L.A. Brominating solution for the preconcentration of mercury from natural waters. *Anal. Chem.*, v.51, p.2289-2290, 1979.
9. KROGMANN, D. Optimierung der ultraspurenanalytik für quecksilber in meerwasser. Msc. Th.. Fachhochschule, Hamburg, 1993.
10. GONÇALVES, G.O. Determinação de mercúrio total em amostras sólidas. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993. (IT 03/93).
11. COSSA, D . COURAU, P. An international intercomparison exercise for total mercury in seawater. *Appl. Org. Chem.* v. 4, p.49, 1990.
12. LINDQVIST, O., JERNELOV, A., JOHANSSON, K. et al. Mercury in the swedish environment: global and local sources. *National Swedish Evironm, Solna.* p.105, 1984.
13. COSSA, D ., FILEMAN, C. Mercury concentrations in surface waters of the english channel : A Cooperative study. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 22, p. 197 - 200, 1991.
14. MARINS, R.V., LACERDA, L.D., VILLAS BÔAS, R.C. Mercury emissions into Sepetiba Bay, SE Brazil; *Ciência & Cultura* (No Prelo).