

## ANÁLISE DOS CRITÉRIOS METODOLÓGICOS APLICADOS À DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DE SANTOS

Gonçalves, C.<sup>1</sup>; Masutti, M. B.<sup>2</sup>; Pareschi, D. C.<sup>3</sup>; Fenili, L. H.<sup>4</sup>; Gaggini, C. H. L.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>CPEA, R: Henrique Monteiro, 90 – 13º andar – São Paulo-SP - cristina.goncalves@cpeanet.com

<sup>2</sup>CPEA, Pça Dom Idílio José Soares, 42 – cj. 101 – Santos-SP- mariana.masutti@cpeanet.com

<sup>3</sup>CPEA, Pça Dom Idílio José Soares, 42 – cj. 101 – Santos-SP – daniela.cambeses@cpeanet.com

<sup>4</sup>CPEA, Pça Dom Idílio José Soares, 42 – cj. 101 – Santos-SP- livia.fenili@cpeanet.com

<sup>5</sup>PUC-Campinas, Rodovia Dom Pedro I, Km 136 - Campinas-SP - camilagaggini@gmail.com

### RESUMO

Os impactos ambientais ocorridos no sistema estuarino de Santos motivaram a muitos pesquisadores a avaliarem a qualidade dos sedimentos da região. Por esta razão, há muitos dados disponíveis de concentração de mercúrio em sedimentos coletados no estuário de Santos. No entanto, quando o objeto de estudo é a dragagem do canal, muitos dos resultados disponíveis não podem ser usados, sem ressalvas, para classificar a qualidade do sedimento segundo diretrizes da Resolução CONAMA 344/04, pois as metodologias de preparação das amostras e de quantificação usadas podem não ser equivalentes aos critérios definidos nesta Resolução. Este trabalho tem como objetivo, a partir de levantamento de dados disponíveis de qualidade dos sedimentos em relação ao elemento mercúrio na região do sistema estuarino de Santos, avaliar se critérios adotados para realização destas caracterizações são compatíveis com premissas de qualidade estabelecidas pela Resolução CONAMA 344/04.

**Palavras chave:** fração granulométrica, metodologia analítica, dragagem

### INTRODUÇÃO

Sedimentos de fundo de áreas portuárias são comumente dragados para assegurar uma profundidade adequada dos canais, e assim, a navegação de embarcações de grande porte. O material sedimentar proveniente desta atividade é geralmente conduzido para o mar e despejado. No entanto, sedimentos dragados em estuários industrializados podem conter altas concentrações de contaminantes, os quais podem contribuir para ocasionar impactos ambientais ao local de despejo; dependendo das condições físico-químicas do ambiente aquático, as comunidades bentônicas que vivem no sedimento de fundo e se alimentam deste, podem incorporar o poluente, sendo este transferido para a trama trófica. Segundo KUDO e MORTIMER (1979), a concentração de um poluente, como o mercúrio, acumulada em peixes proveniente do sedimento pode ser nove vezes maior do que a proveniente da coluna d'água.

Devido aos possíveis impactos que uma atividade de dragagem pode ocasionar, para que esta seja viável, é necessário atender à Resolução CONAMA 344/04, a qual estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências.

A fim de orientar o gerenciamento da disposição no procedimento de licenciamento ambiental, o sedimento, neste caso, deve ser classificado de acordo com critérios de qualidade definidos na referida Resolução, fundamentados na comparação dos resultados da caracterização do sedimento com os valores orientadores previstos na Resolução.

Dentre os parâmetros avaliados, está o mercúrio, o mais perigoso poluente metálico. A grande preocupação com mercúrio é explicada pela sua elevada bioacumulação ao longo da trama trófica. Outro aspecto é que, à medida que a trama trófica aumenta, aumenta a transformação do mercúrio para a forma de metil-mercúrio, o grande responsável pelos grandes acidentes de contaminação ocorridos na história da humanidade. Enquanto que nas águas metil-mercúrio não ultrapassa 2%, em um peixe carnívoro adulto, mais de 90% do mercúrio está na forma metilada.

Mercúrio tem sido encontrado no sistema estuarino de Santos, na região metropolitana da Baixada Santista devido à poluição ocasionada pelas atividades industriais, portuárias, entre outros.

Dentro do planejamento do programa de dragagem do canal, é fundamental se realizar um levantamento histórico de dados de mercúrio na região para avaliação da qualidade dos

sedimentos de fundo. Há uma vasta bibliografia disponível quanto aos teores de mercúrio na região; no entanto, é necessário realizar uma análise crítica dos mesmos, pois os resultados apresentados podem não refletir os critérios definidos na Resolução CONAMA 344/04.

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo realizar uma análise dos métodos empregados em trabalhos já publicados no estuário de Santos visando seu uso como ferramenta de gerenciamento costeiro no tocante a dragagem.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Realizou-se levantamento histórico de caracterização de mercúrio em sedimentos coletados ao longo do Estuário Santista, comparando-se os critérios utilizados pelos autores para determinação do elemento com os definidos pela Resolução CONAMA 344/04 para determinação de mercúrio total, a saber: 1) análise na fração total (menor que 2mm), 2) metodologia analítica de extração dos metais baseada em ataque com ácido nítrico concentrado e aquecimento por microondas, ou metodologia similar a ser estabelecida pelo órgão ambiental competente, 3) validação e consistência dos dados, e 4) ensaios com amostras de sedimento certificadas, a fim de comprovar a exatidão dos resultados por meio de ensaios paralelos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma compilação de trabalhos resultados na baixada Santista, incluindo a fração granulométrica na qual foi realizada a determinação de mercúrio e metodologias analíticas empregadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Intervalos de concentração de mercúrio de estudos realizados na baixada Santista em função da fração de sedimento e técnica analítica empregada.

Referência	Concentração de Hg (mg/Kg)	Fração Granulométrica	Metodologia Analítica	
			Abertura	Quantificação
HORTELLANI et al, 2008	<0,03 a 0,92	<0,5 mm	Água régia e HClO <sub>4</sub>	FIA CV AAS
SIQUEIRA et al, 2005	0,050 a 1,000	<0,063 mm	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV ICP OES
ABESSA et al (2005)	0,03 a 0,18	<1 mm	Água régia e HClO <sub>4</sub>	FIA CV AAS
HYPOLITO et al, 2004	0,014 a 0,024	Total	HNO <sub>3</sub> e microondas	AAS
ABESSA (2002)	0,02 a 0,92	Total	Água régia e HClO <sub>4</sub>	FIA CV AAS
CETESB, 2001	0,005 a 0,97	Total	HNO <sub>3</sub> e microondas	ICP-MS
VIEIRA e PASSARELLI, 1996	0,5 a 5	< 0,074 mm	HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e KMnO <sub>4</sub>	CV AAS

Como pode ser observado na Tabela 1, muitos dos trabalhos realizados para caracterização da qualidade dos sedimentos em relação ao mercúrio, embora sejam de extrema relevância, não são baseados nos mesmos critérios da Resolução CONAMA 344/04; a principal diferença encontra-se na fração granulométrica adotada para quantificação do metal. Enquanto a Resolução define que a análise deve ser na fração total, na maioria dos trabalhos, a análise é feita na fração mais fina (silto-argilosa). Esta fração é comumente utilizada para quantificação dos poluentes metálicos por sua capacidade de concentrá-los em função da presença de argilo-minerais, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês em sua composição.

Desta forma, o uso dos dados disponíveis deve ser criteriosamente analisado em uma avaliação de caracterização para realização de atividade de dragagem. Como o mercúrio está concentrado na fração mais fina, os resultados obtidos nesta fração serão superiores aos esperados quando as análises são realizadas segundo os critérios da referida resolução.

Outro aspecto que merece destaque é o método de abertura. O método proposto pela Resolução (abertura com ácido nítrico e em microondas) propicia a dissolução de praticamente todos os elementos que são considerados ambientalmente disponíveis (SW 846 US EPA 3051a). No caso particular de mercúrio, o método de abertura está diretamente relacionado com o método de determinação. A abertura com ácido nítrico, em microondas, é adequada para análises por ICP-OES, ICP-MS e FAS (SW 846 US EPA 3051a; SW 846 US EPA 7474). Para a técnica de CV AAS, largamente empregada para determinação de mercúrio em sedimento, a US EPA recomenda a abertura com ácidos nítrico e clorídrico e soluções de

permanganato de potássio e persulfato de potássio (método SW 846 US EPA 7471b), para assegurar a oxidação de todas as formas de mercúrio orgânico, embora diversos autores realizem a abertura com água régia e ácido perclórico, conforme pode ser observado na Tabela 1. Independentemente dos reagentes utilizados, a abertura deve ser feita em sistema fechado, para evitar a volatilização do mercúrio. Ainda, em qualquer situação, é fundamental que seja levada em consideração a validação da metodologia analítica, com emprego de material de referência certificado, utilizando-se a mesma matriz das amostras de interesse.

Um cuidado que deve se tomar, ao aplicar o método de CV AAS em amostras de sedimento estuarino ou marinho, é que as mesmas contem altos teores de cloreto, o qual pode ser convertido a cloro livre, durante a oxidação da amostra; cloro livre absorve em 254 nm, comprimento de onda utilizado para quantificação do mercúrio, podendo ocasionar resultados falsos positivos nas concentrações de mercúrio obtidas. Desta forma, é fundamental garantir que todo o cloro livre tenha sido removido antes da redução do mercúrio para análise por geração de vapor frio.

Uma técnica que vem ganhando popularidade é conforme descrita por US EPA (SW 846 US EPA 7473). Trata-se da decomposição térmica da amostra, sendo que os produtos da decomposição são levados a um amalgamador, que retém o mercúrio. O amalgamador é aquecido, liberando o mercúrio vapor para quantificação por absorção atômica. Neste caso, a interferência ocasionada pelo cloreto não é observada.

## CONCLUSÕES

Embora haja muitos dados de mercúrio em sedimentos do estuário santista disponíveis, os mesmos devem ser previamente analisados quando o objetivo do estudo se tratar da caracterização da qualidade dos sedimentos visando a dragagem do canal. A Resolução CONAMA 344/04 estabelece como critério a análise na fração total (menor que 2 mm) e muitos estudos são feitos na fração mais fina, aonde o metal se concentra.

As técnicas analíticas empregadas também são uma fonte de erro, visto que estão susceptíveis a interferências, principalmente quando se trata da técnica de CV AAS. Assim sendo, é fundamental verificar o detalhamento da validação da metodologia antes de aplicar os dados ao uso pretendido.

## REFERÊNCIAS

- ABESSA, D.M.S.; CARR, R.S.; RACHID, B.R.F.; SOUSA, E.C.P.M.; HORTELANI, M.A.; SARKIS, J.E. 2005. Influence of a Brazilian sewage outfall in the toxicity and contamination of adjacent sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 50 (8), p. 875-885.
- ABESSA, D. M. S. 2002. Avaliação da qualidade de sedimentos do sistema estuarino de Santos, SP, Brasil. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. São Paulo, 120p.
- CETESB, 2001. PROCOP – Programa de Controle de Poluição/Programa de Assistência Técnica - Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. São Paulo, 183p.
- HORTELANI, M.A.; SARKIS, J.E.; ABESSA, D.M.S.; SOUSA, E.C.P.M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. *Química Nova*, 31 (1), p. 10-19.
- HYPOLITO, R.; FERRER, L.M.; NASCIMENTO, S.C. 2004. Comportamento de espécies de mercúrio no sistema sedimento-água do mangue no município de Cubatão, São Paulo. *Águas subterrâneas*, 19 (1), p.15-24.
- KUDO, A.; MORTIMER, D.C. 1979. Pathways of mercury uptake by fish from bad sediments. *Environmental Pollution*, 19 (3), p.239-245.
- SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; PEREIRA, S.F.P.; SILVA, E. 2005. Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no Estuário de Santos SP/Brasil *Rem: Rev. Esc. Minas*, 58 (4), Ouro Preto, p.309-316.
- VIEIRA, J. L. F.; PASSARELLI, M.M. 1996. Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão de corpos aquáticos por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor a frio. *Rev. Saúde Pública*, 30 (3), São Paulo, p.256-260.