

## DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA COSTA BRASILEIRA

Jayanne M. B. de Farias<sup>1</sup>; Nathália V. F. Pereira<sup>1</sup>; Luciana M. H. Silva<sup>1</sup>; Elvis J. De França<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Comissão Nacional de Energia Nuclear

**Palavras-Chave:** CVAAS, Biomagnificação, Vapor Frio

### Introdução

Mercúrio (Hg) é um elemento químico altamente tóxico, mesmo em baixas concentrações nos compartimentos ambientais (atmosfera, água e solo), pois apresenta capacidade de magnificação trófica (SUIDEK et al., 2011). É liberado tanto de forma natural pelo intemperismo e desgaseificação da crosta terrestre quanto em decorrência de atividades antropogênicas (DASH & DAS, 2012). No mundo, são liberadas aproximadamente 125.000 toneladas/ano de Hg, dos quais 95% do mercúrio ainda persiste no solo (EHC 86, 1989; GRAZZIOTIN, 2015). No Brasil, segundo o relatório final do projeto Minamata de 2024, há entradas de 940,108 kg/ano de Hg, dos quais o solo retém 59% (MMA, 2024).

Considerando-se a relevância desse metal no ambiente e as possíveis modificações químicas em ambientes estuarinos e marinhos, torna-se necessária a determinação das concentrações de HgT (mercúrio total) em amostras ambientais. No ambiente, o mercúrio está sempre associado a outros elementos químicos, sendo os principais o enxofre - S, onde forma cinábrio (HgS), e o grupo metil - CH<sub>3</sub>, que forma o metilmercúrio (MeHg), a forma mais tóxica do composto, presente principalmente em corpos hídricos devido a ação de microrganismos sulfato-redutores na metilação do composto (BASTA et al., 2023).

O elemento químico tem alto risco de contaminação para fauna e flora, principalmente para a sua forma metil (MeHg), por isso, foi estabelecido uma regulação nacional que indica os valores mínimos de consumo diário não devem ultrapassar 0,1 µg/kg de MeHg peso corporal/dia (U.S. EPA, 2001; ANVISA, RDC n° 42/2013), no intuito de minimizar os efeitos neurotóxicos nos organismos. Mercúrio tende a se fixar em proteínas, glóbulos vermelhos e órgãos essenciais, como rins e cérebro, causando uma deterioração lenta ou prolongada e podendo levar a óbito (BASTA et al., 2023; FARIAS et al., 2009; SARAIVA et al., 2009; PASSOS; MERGLER, 2008; GHAEDI et al., 2006).

Dentre os métodos para determinação de Hg, destaca-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS), devido à alta sensibilidade, ao baixo custo e à rápida resposta analítica. A seletividade da técnica é combinada com as propriedades intrínsecas do metal, visto que é um dos únicos elementos químicos de transição existentes, cuja forma atômica apresenta-se na fase de vapor, mesmo à temperatura ambiente. Sua determinação total é realizada por meio da redução do composto iônico à sua fase elementar a partir de reagentes redutores, como o cloreto estanhoso (SnCl<sub>2</sub>) ou o borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) que, posteriormente, é levado por um gás de arraste inerte à cela para a medição (MASSÁNYI, et al., 2020; MARTINIS, et al., 2019; AKAGI; NISHIMURA, 1991; AGILENT, 2012).

Diante disto, há necessidade de investigar a problemática relacionada com a concentração de Hg em sedimentos de fundo na Costa Brasileira, por isso este estudo tem como objetivo avaliar a metodologia proposta por Akagi; Nishimura (1991) para

determinação de HgT em amostras de sedimentos de fundo de um perfil de sedimento amostrado na Costa Brasileira ambientais, aplicando-se a técnica de CVAAS.

## Material e Métodos

As amostras de sedimentos de fundo foram gentilmente cedidas pelo Projeto de Monitoração de Sedimentos da Costa Brasileira, formado pela atuação de diversas instituições internacionais (Suécia e Austrália) e o Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE. O testemunho utilizado nesse estudo possui 100 cm de comprimento e foi fracionado em 13 camadas de 2-5 cm de espessura. Porções de 0,5 g das amostras foram transferidas para balões volumétricos, e submetidas a tratamento químico ácido nítrico PA (HNO<sub>3</sub>), ácido clorídrico PA (HClO<sub>4</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e água ultrapura. Porções do material de referência SRM 2709 San Joaquin Soil foram analisadas, assim como brancos analíticos.

Após, foram submetidas a aquecimento por 4 h em diferentes temperaturas e transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL, avolumados com água ultrapura e colocados na centrífuga (Elektra 2200 g), por um ciclo de 10 minutos a 3200 rpm. Por fim, o sobrenadante foi descartado e a solução transferida para novos tubos, que foram armazenada sob refrigeração. Para a curva analítica, foram preparados padrões internos as concentrações de 0, 0,3, 2, 6 e 10 µg/L. As amostras e padrões precisaram ser submetidas a uma mudança de meio, que ocorreu com a adição de uma solução de cloridrato de hidroxilamina - 30% v/v (agente redutor - retira o excesso de ácido nítrico da solução) e de ácido clorídrico PA - HCl concentrado (mantém a estabilidade do meio ácido).

No procedimento analítico, foi utilizado Argônio, de grau analítico 5.0, como gás de arraste, com uma lâmpada de Hg com 253,7 nm de comprimento de onda, abertura no *slit* de 2 nm e um tempo de pré-limpeza com água ultrapura, de 75 segundos, foi empregado o Espectrômetro Agilent AA 220 FS com o acessório de geração de vapor frio (VGA 77) acoplado.

## Resultados e Discussão

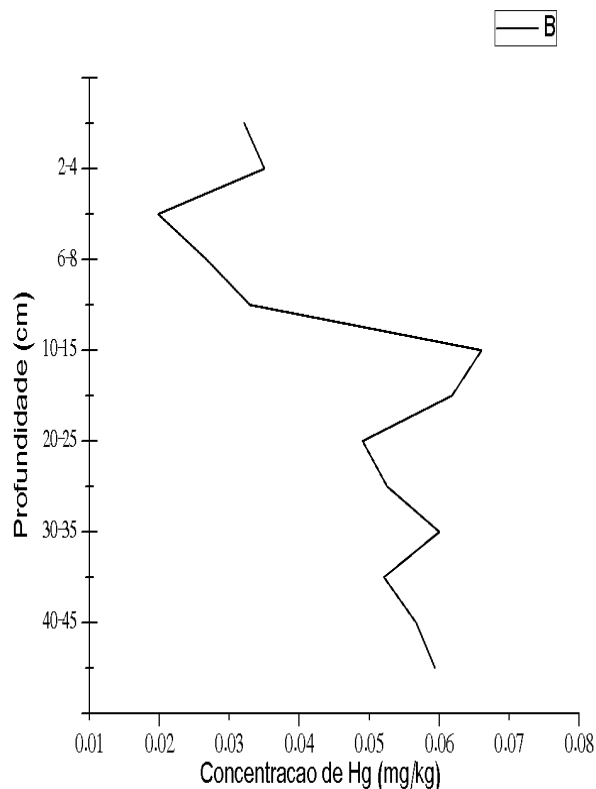
Os valores obtidos e de referências para o material certificado SRM 2709 Soil de San Joaquin, estão na Tabela 1, em que foi possível verificar que o tratamento químico não solubilizou completamente nas amostras-testes, devido a recuperação de 69,70%.

**Tabela 1.** Concentração de Mercúrio nas amostras-teste

Amostras-testes	Valor obtido	Valor de referência	Recuperação
SRM 2709 (n=2)	0,98±0,1	0,80±0,1	69,70%

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas em diferentes profundidades ao longo do perfil (Figura 1). Analisando o comportamento de Hg nas camadas de 0-2 cm de 0,0322 mg/kg, uma redução brusca na profundidade de 4-6 cm de 0,0198 mg/kg, sendo avaliado um pico na profundidade de 10-15 cm teve maior valor de 0,0661 mg/kg. À medida que a profundidade aumentou entre 15-20 e 45-50 cm, observou-se uma redução na concentração de Hg.

Figura 1: Concentrações de Mercúrio para os solos da Costa Brasileira.



Para sedimentos de fundo, a United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA, 2003) considera que os sedimentos com valores inferiores a  $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ , não são poluídos. Enquanto, o Ministério de Meio Ambiente de Ontário (Canadá) indica valor de referência de  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (SIQUEIRA, 2003).

## Conclusões

Há necessidade de melhorias com relação ao método de digestão das amostras, possivelmente relacionado com tempo de digestão. A técnica é interessante para monitoração de Hg em sedimentos de fundo pois, em condições propícias, pequenas quantidades de Hg podem transformassem em MeHg, que ocasiona alta toxicidade, mesmo em pequenas concentrações.

## Agradecimentos

A CNPq e CNEN pela concessão de bolsas aos pesquisadores desse projeto.

## Referências

- AGILENT. Flame Atomic Absorption Spectrometry Analytical Methods. Tenth edition. Agilent Technologies, 2012.
- AKAGI, H. & NISHIMURA, H. Speciation of Mercury in the Environment. In: Suzuki, T., Imura, N., Clarkson, T.W., Eds., *Advances in Mercury Toxicology*, Springer, Boston, MA. p. 53-63, 1991.
- BASTA, P. C.; de VASCONCELLOS, A. C. S.; HALLWASS, G.; YOKOTA, D.; PINTO, D. d.O. d.R.; de AGUIAR, D. S.; de SOUZA, C. C. & OLIVEIRA-DA-COSTA, M. Risk Assessment of Mercury-Contaminated Fish Consumption in the Brazilian Amazon: An Ecological Study. *Toxics*. v. 11, n. 9, 800, 2023.



BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 29 ago. 2013.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 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. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 30 dez. 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. Relatório final - Projeto avaliação inicial da Convenção Minamata sobre Mercúrio. Brasília, DF, 2024.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013. 17f, 2013. Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

DASH, H. R & DAS, S. Bioremediation of mercury and the importance of bacteria mer genes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 75, p. 207-213, 2012.

FARIAS, L. A.; FÁVARO, D. I. T. & VASCONCELLOS; M. B. A. Determinação de mercúrio e metilmercúrio em amostras de cabelo e peixes. *Revista do Instituto Adolfo Lutz.*, v. 68, n. 3, p. 451-60, 2009.

GHAEDI, M.; FATHI, M. R.; SHOKROLLAHI, A. & SHAJARAT, F. Highly Selective and Sensitive Preconcentration of Mercury Ion and Determination by Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy. *Analytical Letters.*, v. 39, n. 6, p. 1171–1185, 2006.

GRAZZIOTIN, P. G. Caracterização de bactérias resistentes ao mercúrio e estratégias para biorremediação de ambientes contaminados. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências Básicas da Saúde, Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente, 2015.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY - NIST. Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711. Addendum Issue Date: 18 July 2003.

MARTINIS, E. M.; BERTÓN, P.; OLSINA, R. A.; ALTAMIRANO, J. C. & WUILLOUD, R. G. Trace mercury determination in drinking and natural water samples by room temperature ionic liquid based-preconcentration and flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2019. v. 167, n. 1–3, p. 475-481.

MASSÁNYI, P.; MASSÁNYI, M., MADEDDU, R.; STAWARZ, R. & LUKÁČ, N. Effects of Cadmium, Lead, and Mercury on the Structure and Function of Reproductive Organs. *Toxics*, v. 8, 94, 2020.

PASSOS, C. J. S. & MERGLER, D. Human mercury exposure and adverse health effects in the Amazon: a review. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 24, p. 503–520, 2008.

SARAIVA, V. K.; do NASCIMENTO, M. R. L.; PALMIERI, H. E. L. & JACOMINO, V. M. F. Avaliação da qualidade de sedimentos - Estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. *Química Nova*, v. 32, n. 8, 2009.

SIUDEK, P.; FALKOWSKA, L. & URBA, A. Temporal variability of particule mercury in the air over the urbanized zone of the southern Baltic. *atmospheric Pollution Research*, v. 2, n.4, p. 484-491, 1. 2011.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Methylmercury. Washington, DC: U.S. EPA, 2001.

SIQUEIRA, G.W. 2003. Estudos dos teores de metais e outros elementos em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos (Baixada Santista – São Paulo) e da plataforma continental do Amazonas (margem continental Norte). Doctoral Thesis, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 327p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 86. Mercury - Environmental Aspects. Geneva: W.H.O., p.26-86, 1989.