

**VI-004 – MERCÚRIO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JUNDIAÍ – SP:
INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA****Enelton Fagnani⁽¹⁾**

Bacharel em Química e Mestre em Química Analítica pela Universidade Estadual Paulista – UNESP. Doutorando pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, área de concentração Saneamento e Ambiente, na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Guilherme Ítalo Hetesi

Graduando em Engenharia Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUCAMP.

Mariane Kurokawa Gomes Bizarra

Graduanda em Química Tecnológica pela Pontifícia Universidade Católica de Campinas – PUCAMP.

José Roberto Guimarães

Professor Livre docente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – FEC-UNICAMP.

Pedro Sérgio Fadini

Professor Doutor do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – DQ-UFSCar.

Endereço⁽¹⁾: Rua Albert Einstein, 951, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Distrito Barão Geraldo, Campinas-SP, Brasil - CEP 13083-852. Tel: +55 (19) 3521-2374. E-mail: enelton@fec.unicamp.br

RESUMO

No presente trabalho foi realizada uma avaliação dos teores de mercúrio total (HgT) e carbono orgânico dissolvido (COD) nas águas do Rio Jundiaí (Classe 4), bem como do Ribeirão Pirai (Classe 2), ambos pertencente à Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) Piracicaba/Capivari/Jundiaí do Estado de São Paulo. Foi feita uma comparação entre os dois corpos d'água, principalmente na correlação entre o teor de matéria orgânica dissolvida (MOD) e a concentração de mercúrio total em quatro pontos de amostragem. No Ribeirão Pirai, as concentrações de HgT e COD apresentaram uma correlação positiva (+0,577); já nas regiões do Distrito Industrial de Indaiatuba-SP e na cidade de Salto-SP (fz), a correlação entre essas duas variáveis se mostrou negativa (-0,338 e -0,352 respectivamente), mostrando que a matéria orgânica desempenha papéis diferentes e antagônicos nas águas dos mananciais em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: mercúrio, matéria orgânica dissolvida, Rio Jundiaí.

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um elemento com alto potencial tóxico, notadamente sob a forma orgânica. O seu ciclo biogeoquímico é bastante complexo e ainda não foi totalmente desvendado. É comprovada na literatura a sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação (Ravichandran, 2004). Nas águas, a matéria orgânica dissolvida (MOD) é a fase mais importante relacionada ao transporte de mercúrio. Sua capacidade de interação complexante se deve principalmente aos grupos funcionais de enxofre reduzido, como os tióis, presentes em quantidades minoritárias, mas que se liga fortemente ao metal (Haitzer, Aiken, Ryan, 2003).

A MOD é diretamente relacionada com a disponibilidade do mercúrio em sofrer transformações químicas, tanto na interface água-ar, quanto na interface água-sedimento. Mais do que a quantidade, é o tipo de MOD que governará os processos de especiação do metal. (Han *et al*, 2006).

A bacia hidrográfica do Rio Jundiaí é a menor e, ao mesmo tempo, uma das mais complexas unidades de gerenciamento de recursos hídricos do Estado de São Paulo. Há na região intensa industrialização, onde é possível destacar as modalidades alimentícia, de bebidas, têxtil, material de transporte, química e petroquímica, material elétrico e de comunicações, metal - mecânica, farmacêutica e perfumaria, borracha, embalagens, auto-peças, cerâmica, fósforos, calçados, produtoras de minerais não - metálicos, couro, fertilizantes, instrumentos musicais, bombas hidráulicas, fibras, papel, motor a diesel, automobilística, microtratores e celulose, reunindo características preocupantes para uma bacia hidrográfica. A médio e longo prazo, serão necessários mananciais alternativos, destinados à captação de água para fins de abastecimento, visando atender às cidades dessa região onde vivem cerca de 1.000.000 de pessoas, se forem mantidos os padrões atualmente observados de incremento na demanda de consumo. Nesse contexto, o Rio Jundiaí figura como um recurso hídrico estratégico que, no entanto, recebe inúmeros despejos de natureza industrial e



urbana, sem nenhum tipo de tratamento, sendo classificado em sua maior parte como Classe 4 pela Resolução CONAMA 357/05.

Um dos mais importantes afluentes do Rio Jundiá é o Ribeirão Pirai, pois suas águas são captadas para tratamento e potabilização objetivando o consumo humano (Fadini e colaboradores, 2004).

O objetivo do presente trabalho foi uma avaliação desses corpos aquáticos em termos da concentração de mercúrio total (HgT) e carbono orgânico dissolvido (COD), investigando a variação nos valores desses parâmetros nesses diferentes mananciais, inclusive de forma sazonal. Como são poucas as informações a respeito dessa importante região, a meta principal foi uma contribuição para um melhor entendimento do comportamento do mercúrio nas águas da bacia do Rio Jundiá.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidos quatro pontos de coleta, sendo três no Rio Jundiá e um no Ribeirão Pirai, usando como critério a diversidade de ocupação e conseqüente aporte de resíduos. Suas denominações foram PIRAI (Ribeirão Pirai), KRUPP (Rio Jundiá, à jusante da Indústria Siderúrgica Thyssenkrupp, no município de Campo Limpo Paulista-SP), DIST.IND (ponte sobre o Rio Jundiá no Distrito Industrial de Indaiatuba-SP) e J.SALTO (foz do Rio Jundiá, no município de Salto-SP). Foram utilizadas técnicas limpas de coleta, preservação, transporte e armazenamento, minimizando assim a possibilidade de contaminação das amostras. A amostragem foi quinzenal, abrangendo o período entre agosto/2007 e dezembro/2008, onde os parâmetros mercúrio total (HgT) e carbono orgânico dissolvido (COD) foram avaliados.

Análise de HgT

O HgT foi determinado por espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio de mercúrio (CVAFS), utilizando-se um equipamento marca Brooks Rand, modelo CVAFS III. As amostras foram coletadas em triplicata, em garrafas de polietileno tereftalato (PET), duplamente embaladas em sacos de polietileno e acondicionadas em caixa térmica. No laboratório de pesquisas do Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias (CEATEC) da Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUC-Campinas), foram tratadas com cloreto de bromo (BrCl) em banho de água a 40°C por uma hora. Neste procedimento, a matéria orgânica é oxidada e todo o mercúrio é convertido em seu íon Hg^{2+} . Em seguida, alíquotas da amostra foram transferidas para um frasco extrator onde era adicionado cloreto estânico ($SnCl_2$) para redução do Hg^{2+} a Hg^0 era aplicada uma purga com gás nitrogênio (N_2) por 15 minutos. O mercúrio gasoso liberado e arrastado a partir do frasco extrator foi amalgamado em uma coluna de quartzo preenchida com areia de quartzo recoberta com ouro. O metal pré-concentrado era liberado termicamente e arrastado por um fluxo de argônio até o detector. Curvas analíticas para calibração do método e ensaios de branco foram realizados, assegurando a qualidade analítica.

Análise de COD

As amostras foram coletadas em triplicata, acondicionadas em frascos de vidro âmbar e transportadas em caixa térmica até o Laboratório de Saneamento (LABSAN) da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade de Campinas (FEC-UNICAMP), onde foram deixadas em repouso para que os possíveis sólidos suspensos sedimentassem. A quantificação foi realizada em um analisador de carbono orgânico total marca Shimadzu, modelo TOC 5000A, que tem como princípio de funcionamento a combustão catalítica a 680°C. Curvas analíticas para calibração do método e ensaios de branco foram realizados, assegurando a qualidade analítica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Ribeirão Pirai foi o local que apresentou os menores teores de HgT, inclusive com uma menor amplitude na variação dos valores determinados. Esse comportamento é de suma importância já que o uso principal deste corpo hídrico é como manancial para fornecimento de água bruta para estações de tratamento de água destinadas ao abastecimento público, principalmente para os municípios de Cabreúva, Salto e Indaiatuba. O Ribeirão Pirai é classificado como Classe 2 pela Resolução CONAMA 357/05. Por outro lado, o Rio Jundiá apresentou valores de concentração significativamente maiores de HgT (Figura 1); em função de ser um corpo aquático bastante impactado e enquadrado como Classe 4 pela resolução CONAMA 357/05.

No período compreendido entre Janeiro e Abril de 2008, amostras de águas coletadas na região do Distrito Industrial de Indaiatuba apresentaram picos nos valores de HgT em duas oportunidades, caracterizando



descargas pontuais. O grupo de pesquisa responsável por esse trabalho conseguiu flagrar várias vezes o descarte de um efluente azulado, na altura do ponto de coleta do Distrito Industrial, identificado pela primeira vez em Abril de 2007. Foram feitas denúncias ao Ministério Público, que identificou os responsáveis pela instalação da tubulação irregular e cobrou deles uma adequação no lançamento deste resíduo, porém sem sucesso. Até o presente, o lançamento no Rio Jundiaí era mantido, inclusive com prejuízo físico das margens e cobertura vegetal ciliar. A exemplo deste, outros descartes à montante do ponto de coleta podem estar sendo realizados, ocasionando a ocorrência de eventuais valores anômalos, dentre aqueles detectados neste trabalho.

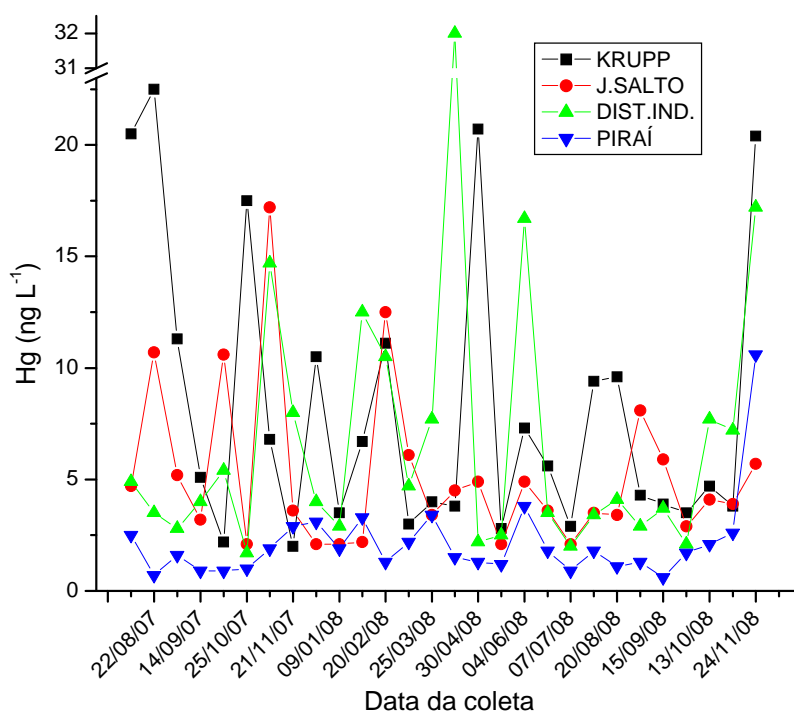


Figura 1: Mercúrio total (HgT) nos pontos de coleta.

Com relação ao carbono orgânico dissolvido (COD), os maiores valores de concentração são encontrados no Rio Jundiaí, próximo à foz no município de Salto-SP. Algumas indústrias situadas nessa região descartam os seus efluentes ricos em matéria orgânica (MO) nesse corpo aquático, evidentemente sem o devido tratamento. Os menores valores de COD são observados no Ribeirão Pirai, sendo que a flutuação nos valores dessa variável nos pontos PIRAI, KRUPP e DISTRITO INDUSTRIAL é muito mais amena do que os valores de HgT. Via de regra, tem-se em ordem crescente de concentração de COD: PIRAI < KRUPP < DIST. IND. < J. SALTO, independentemente da época do ano. Foram frequentes no período estudado os descartes pontuais de efluentes ricos em matéria orgânica (MO) na região de Salto, caracterizados por altos valores de COD. Nos demais pontos de coleta, a variação entre os valores medidos foi muito menor.

Na busca do entendimento de como o carbono orgânico dissolvido poderia interagir com o mercúrio total nas águas, construíram-se gráficos que relacionam essas duas variáveis, para cada ponto de coleta, durante todo o período de estudo, os quais podem ser vistos nas Figuras de 3 a 6.

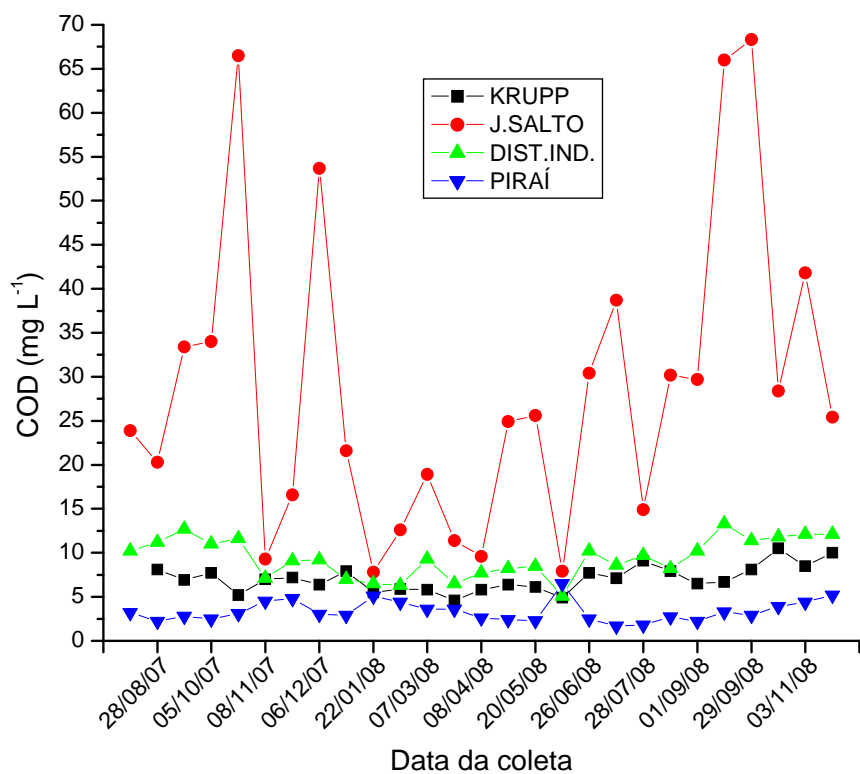


Figura 2: Carbono orgânico dissolvido (COD) nos pontos de coleta.

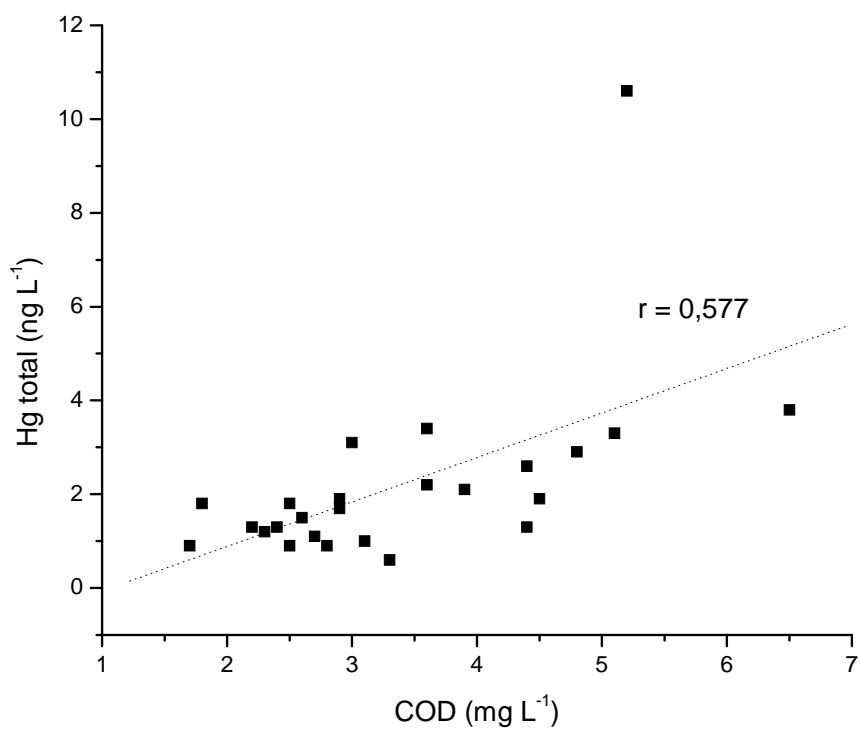


Figura 3: HgT em função de COD no ponto de coleta PIRAÍ.



Pelos resultados de monitoramento realizado no Rio Pirai, durante o período, pode-se observar uma nítida correlação positiva entre HgT e COD, ou seja, espera-se encontrar as maiores concentrações de HgT quando estiverem presentes altas concentrações de COD (Figura 3). As substâncias húmicas e fúlvicas, presentes predominantemente na MOD dos ambientes naturais, podem apresentar basicamente dois efeitos distintos sobre o HgT: complexação ou redução química (Ravichandran, 2004). Nota-se que no PIRAÍ, a matéria orgânica parece exercer o papel de complexante de mercúrio, ligando-o em seus sítios sulfurados, impedindo que este se precipite e se acumule nos sedimentos, tampouco se volatilize por redução química e/ou fotoquímica e migre para o compartimento atmosfera, na forma de Hg^0 gasoso. O mercúrio fica na coluna d'água, com alta mobilidade ao longo do curso do manancial.

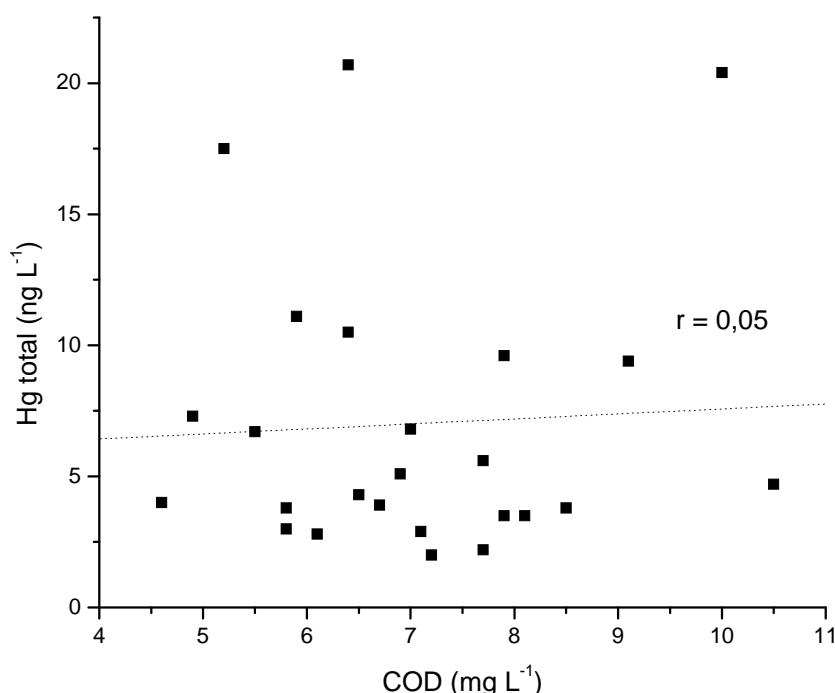


Figura 4: HgT em função de COD no ponto de coleta KRUPP.

Conforme pode ser visto pelos dados da Figura 4, o coeficiente de correlação relativo aos dados provenientes de amostras coletadas na região do ponto KRUPP, apresentou um valor ligeiramente positivo, praticamente nulo, sendo que a impressão que se tem é que a concentração de HgT não é influenciada de maneira sistemática pela concentração de COD. Essa fraca correlação entre HgT e COD se deve provavelmente a uma concorrência entre a ação redutora da MO de origem antrópica e da MO de origem natural, que pode se associar ao mercúrio e atuar de forma a facilitar o seu transporte.

Na região do Distrito Industrial de Indaiatuba são despejados vários tipos de resíduos industriais e domésticos no Rio Jundiá. O que se nota é uma relação inversa ao que se observa no Ribeirão Pirai: quanto maior o teor de MOD, menor é a quantidade de mercúrio encontrada. Analisando-se esses dados é possível sugerir que o tipo de matéria orgânica encontrada na região do Distrito Industrial é diferente daquele encontrado no Ribeirão Pirai, pois, ao invés de concentrar o mercúrio no compartimento água, está parece transferi-lo de fase, provavelmente para a atmosfera, na forma de Hg elementar (Hg^0) via redução dos cátions Hg^{2+} . Neste caso, o carbono orgânico exerce um papel predominantemente redutor, que suplanta sua capacidade complexante, muito provavelmente por haver mistura da matéria orgânica natural com substâncias de origem industrial, conferindo um comportamento diferenciado à coluna d'água. Neste caso, é nítido o predomínio da ação redutora.

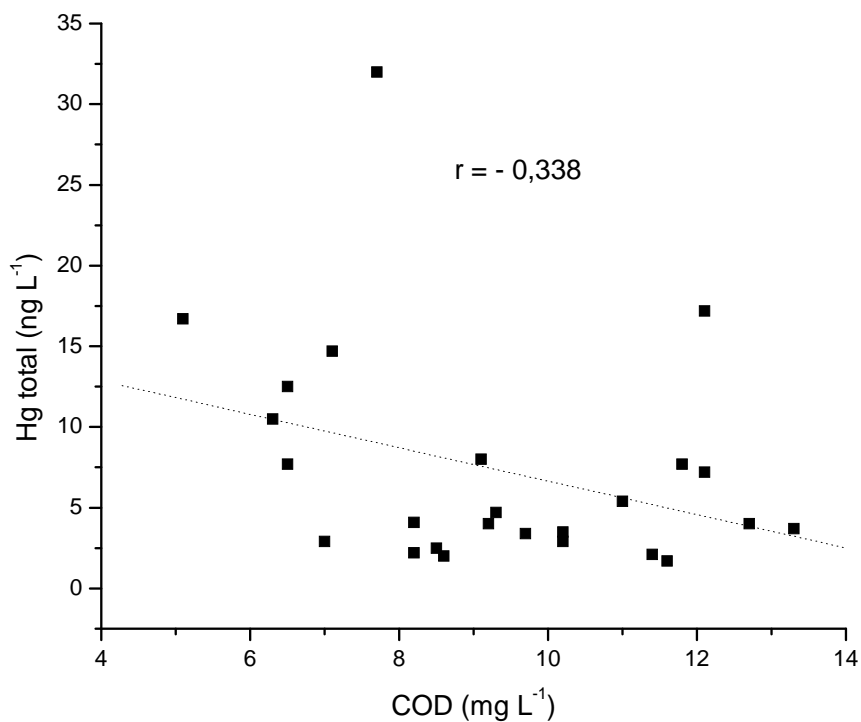


Figura 5: HgT em função de COD no ponto de coleta DIST.IND.

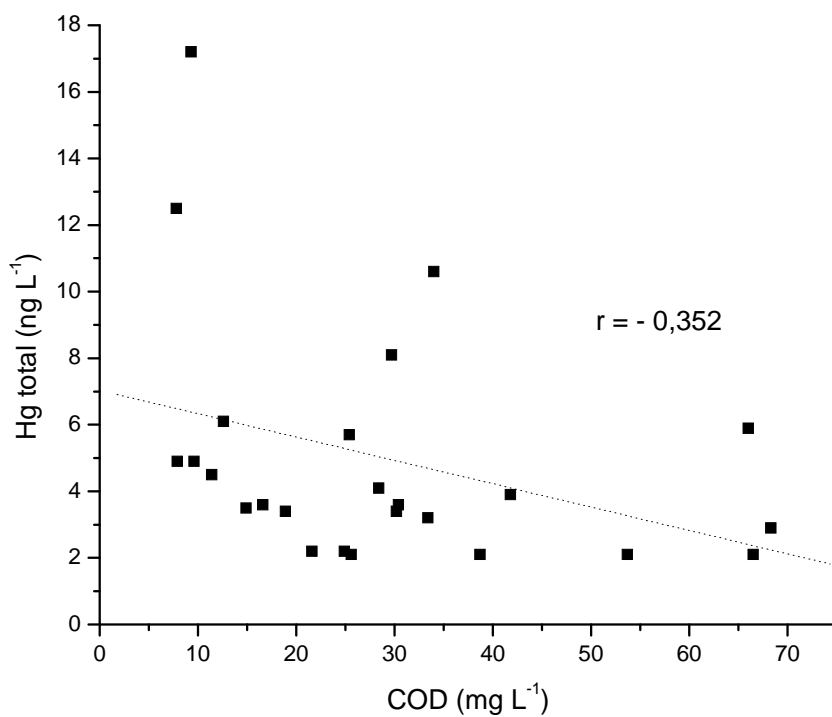


Figura 6: HgT em função de COD no ponto de coleta J.SALTO.



Analisando-se os resultados de monitoramento de amostras coletadas na foz do Rio Jundiá, no município de Salto, verifica-se uma dinâmica do mercúrio em presença de matéria orgânica muito análoga àquela encontrada no Distrito Industrial de Indaiatuba. Tal fato é um indicador de que a matéria orgânica desta região desempenha um papel similar àquela encontrada no Distrito Industrial, reduzindo quimicamente o mercúrio e transferindo-o para a atmosfera. A correlação entre as variáveis obedeceu à mesma lógica durante todo o estudo, ou seja, um aumento de COD correspondeu a uma menor concentração de HgT.

O conjunto dos dados obtidos com respeito às relações entre HgT e COD permite a construção da hipótese de que, em um ambiente praticamente não impactado como é o Ribeirão Pirai, a matéria orgânica se apresenta na forma de moléculas grandes, complexas e estáveis, os ácidos húmicos e fúlvicos, de origem natural e capazes de manter o mercúrio na coluna d'água; em locais sob forte influência antropogênica, principalmente fabril, como é o caso do Rio Jundiá no Distrito Industrial de Indaiatuba e em sua foz na cidade de Salto, a matéria orgânica deve ser mais lábil, com cadeias menores e propriedades redutoras, responsáveis por um papel fundamental no processo de transferência do mercúrio da coluna d'água para a atmosfera na forma do gás Hg(0).

Dentro do cenário de complexidade em que está inserido o ciclo biogeoquímico do mercúrio, as informações aqui apresentadas ressaltam o papel fundamental não só da MO em si, mas também e principalmente da sua origem. A MOD pode ser responsável pela manutenção ou não do mercúrio na coluna d'água, influenciando no ciclo global do metal, uma vez que se transferido para a atmosfera, o Hg(0) terá neste compartimento um tempo de residência médio da ordem de 1 ano e, conseqüentemente, será objeto de um transporte de caráter intercontinental.

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos no presente trabalho é possível concluir que o Ribeirão Pirai apresenta uma qualidade de suas águas muito superior a Rio Jundiá, esse último fortemente impactado por descartes de HgT e COD, via efluentes industriais e domésticos sem um adequado tratamento. Entende-se também que o grau de poluição a que cada manancial está sujeito reflete diretamente na especiação do mercúrio, notadamente ao que se refere a sua relação com o carbono orgânico dissolvido. No Ribeirão Pirai, dito como não impactado, a matéria orgânica interage com o mercúrio, provavelmente por associação de mecanismos de adsorção e complexação, retendo-o na coluna d'água, ao passo que no Rio Jundiá, verifica-se um comportamento de redução química dado pela matéria orgânica, fazendo com que o mercúrio ali presente se converta à forma elementar, volátil e pouco solúvel, deixando a coluna d'água em direção a atmosfera, num mecanismo fotomediado (Fadini, Lima, 2007). Desta forma, correlações negativas entre as concentrações de HgT e COD, podem ser um indicador de impacto antrópico em corpos aquáticos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo nº 484396/2006-4)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, Brasília-DF: Diário Oficial da União - Executivo, 18 mar 2005. p. 26.
2. FADINI, P.S., ALCIATI, J.C., BARROS, J.C.L., GUIMARÃES, J.R. Origin and fate of Hg total in the Jundiá City (Brazil) wastewater treatment plant. *RMZ Materials and Geoenvironment*, v. 51, p. 83-86, 2004.
3. FADINI, P.S., LIMA, F.A. Comportamento redox do mercúrio no Rio Jundiá – SP. XXIV Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2007. Anais. Belo Horizonte – MG, 2007.
4. HAITZER, M., AIKEN, G.R., RYAN, J.N. Binding of mercury (II) to aquatic humic substances: influence of pH and source of humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, v. 37, p. 2436-2441, 2003.
5. HAN, S. *et al.* Complexation of mercury by dissolved organic matter in surface waters of Galveston Bay, Texas. *Mar. Chem.*, v. 98, p. 156– 166, 2006.
6. RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. *Chemosphere*, v. 55, p. 319–331, 2004.