

Determinação de mercúrio em águas sanitárias comercializadas em região do sudeste do Brasil

Determination of mercury content in bleaches sold in southeastern Brazil

Odaire Zenebon*, Franca Durante de Maio*, Alice M. Sakuma*, Eliani Rosa*

ZENEBOON, O. et al. Determinação de mercúrio em águas sanitárias comercializadas em região do sudeste do Brasil. *Rev. Saúde Pública*, 28: 127-30, 1994. Para determinação de mercúrio presente como contaminante nas águas sanitárias usadas para desinfecção de água e alimentos, foi proposto um tratamento de amostra com ácido clorídrico para eliminação do cloro. A técnica de espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor utilizada para quantificação do mercúrio apresentou uma recuperação de 103%. Foram analisadas 69 amostras de águas sanitárias de 35 diferentes marcas, comercializadas no Estado de São Paulo. Os valores obtidos para a mediana e nonagésimo percentil foram respectivamente: 15 e 67 µg/L. Pelas concentrações de mercúrio encontradas nas águas sanitárias, verificou-se que, usando as quantidades recomendadas para descontaminar água, frutas e hortaliças, o mercúrio residual não apresenta riscos à saúde, situando-se dentro dos valores estabelecidos pela legislação em vigor.

Descritores: Mercúrio, análise. Espectrofotometria de absorção atômica. Desinfetantes, análise.

Introdução

O cloro tem amplo uso como desinfetante químico para água de abastecimento público, onde a sua ação contínua tem a finalidade de assegurar a eliminação de patógenos responsáveis por toxinfecções, tais como: os responsáveis pela cólera, desintéria, febre tifóide, hepatite e outras, prevenindo epidemias que poderiam ser ocasionadas através da veiculação hídrica⁶. O Ministério da Saúde e as Secretarias de Saúde dos vários Estados brasileiros recomendam, pela simplicidade, baixo custo e eficácia, a utilização de soluções de hipoclorito para a desinfecção de água em regiões onde não existe saneamento básico, como medida preventiva no combate a essas doenças.

Das soluções de cloro, as mais conhecidas são as águas sanitárias comumente denominadas águas de lavadeira. Estes produtos disponíveis no comércio nada mais são que soluções diluídas de hipoclorito de sódio. A legislação em vigor estabelece um valor mínimo de 2,0% e máximo de 2,5% em cloro ativo nessas soluções⁵.

As soluções concentradas de hipoclorito de sódio são preparadas pelo borbulhamento de cloro gasoso em solução alcalina. A maior parte das indústrias de cloro utiliza o processo da eletrólise de solução de cloreto de sódio, empregando catodo de mercúrio elementar. Dependendo das condições técnicas durante sua preparação, o cloro poderá estar contaminado com mercúrio.

O mercúrio é um contaminante metálico que apresenta elevada toxicidade devido aos efeitos acumulativos no organismo humano⁸.

Os métodos mais utilizados para determinar mercúrio baseiam-se em espectrofotometria na região do visível, através de reações colorimétricas, e em espectrofotometria de absorção atômica sem chama⁹. Em ambas as técnicas, há necessidade da eliminação do cloro das amostras a serem analisadas. Os métodos colorimétricos fundamentam-se na medida do complexo colorido entre o mercúrio e a ditizona em meio ácido¹.

Com o advento da cólera no Brasil e com as recomendações das autoridades do setor saúde, o uso das águas sanitárias atingiu grande importância na desinfecção não só da água, mas também dos alimentos ingeridos crus, originando preocupação com a qualidade desses produtos com relação à contaminação por mercúrio. Fundamentados na necessidade de controlar as águas sanitárias, no presente trabalho propõe-se

* Seção de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz - São Paulo, SP - Brasil
Separatas/ Reprints: O. Zenebon - Av. Dr. Arnaldo, 355 - 01246-902 - São Paulo, SP - Brasil
Edição subvencionada pela FAPESP. Processo 94/0500-0

metodologia adequada para tratamento da amostra para verificar os níveis de mercúrio nas águas sanitárias comercializadas no Estado de São Paulo, usando o método da espectrofotometria de absorção atômica sem chama com gerador de vapor.

Material e Método

Material

Foram usados os seguintes *reagentes*:

- Solução de ácido clorídrico 1:1 - O ácido clorídrico isento de mercúrio foi diluído com água destilada e deionizada.
- Solução padrão estoque de mercúrio - 1.000 mg/L - 1.080 g de óxido de mercúrio (II) p.a. foram dissolvidos num mínimo volume de HCl 1:1 e o volume completado a 1.000 mL com HCl 1 M.
- Solução padrão intermediária de mercúrio - 25 mg/L em HCl 1 M, preparada mensalmente.
- Solução padrão de trabalho de mercúrio - 20 µg/L em HCl 1 M, preparada no momento de usar.
- Solução de cloreto estanoso 20% p/v - 20 g de SnCl₂ p.a. dissolvidos em 20 mL de HCl 1:1, foram aquecidos até completa dissolução e o volume completado a 100 mL com água.
- Tiras de papel indicador amido-iodetado
- Carvão ativo - 18 - 35 mesh
- Perclorato de magnésio granulado p.a.
- Lã de vidro
- Sílica com indicador de umidade

Todas as *vidrarias*, previamente lavadas com água e sabão e enxaguadas, foram descontaminadas, usando solução de ácido nítrico a 20% durante uma noite, e enxaguadas várias vezes com água destilada e desmineralizada.

O aparelho usado foi o espectrofotômetro de absorção atômica modelo 1.100 B, marca Perkin-Elmer, com lâmpada de mercúrio e equipado com gerador de vapor.

Foram analisadas 69 amostras de água sanitária, de 35 diferentes marcas, comercializadas no Estado de São Paulo, a fim de se determinar o teor de mercúrio.

Método

A 1,0 mL da amostra pipetado em frasco tipo DBO*, foram adicionados 5 mL de solução de ácido clorídrico. A mistura foi mantida em banho-maria a 60° C durante aproximadamente uma hora, agitando o frasco para agilizar a eliminação do cloro. Foi feito o teste com papel amido-iodetado para verificar se todo cloro foi eliminado; caso contrário, o aquecimento devia ser mantido até a sua completa eliminação. Após resfriamento, foi efetuada a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica. Procedimento idêntico foi efetuado com o branco preparado com todos os reagentes usados.

As *determinações de mercúrio* foram feitas de acordo com o método de Hatch e Ott⁷.

No frasco, contendo a amostra, foi colocado água até cobrir o borbulhador do aparelho gerador de vapor de mercúrio. Foi adicionado 1,0 mL de solução de cloreto estanoso e, após 20 segundos, foi efetuada a leitura no espectrofotômetro de absorção atômica. Para o cálculo da concentração de mercúrio na amostra foi utilizada a curva analítica.

Em frascos DBO, foram pipetadas alíquotas de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mL da solução padrão de trabalho. Após a adição de 5 mL de solução de ácido clorídrico, em cada um dos frascos, foi efetuado o mesmo procedimento de leitura das amostras. Foi estabelecida *curva de absorvância* em função da concentração. Esta curva deve ser refeita todas as vezes que o aparelho for desligado.

Resultados e Discussão

Teste de recuperação do método

Para garantir a confiabilidade analítica do método proposto foi utilizada a adição de pa-

* Demanda bioquímica de oxigênio.

Tabela 1. Teste de recuperação do mercúrio em Água sanitária*

Concentração de Hg na amostra ($\mu\text{g/L}$)	Hg adicionado ($\mu\text{g/L}$)	Total de Hg encontrado ($\mu\text{g/L}$)	% recuperação do Hg
39	20,0	62	107%
39	40,0	80	103%
39	60,0	100	103%

* Cada resultado da Tabela acima refere-se à média de três determinações.

drão, em razão da inexistência de padrões de referência em nível internacional.

A recuperação do mercúrio foi determinada pela adição de volumes adequados da solução padrão de trabalho a 1,0 mL da amostra contendo 39 $\mu\text{g/L}$ de mercúrio. Essas amostras foram tratadas usando o mesmo procedimento do método proposto. Os resultados obtidos estão na Tabela 1.

Análise das amostras

Os resultados das determinações de Hg nas amostras de água sanitária encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Teores de mercúrio ($\mu\text{g/L}$) em águas sanitárias comercializadas no Estado de São Paulo*

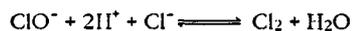
Mínimo	Máximo	Mediana	Nonagésimo percentil
5	146	15	67

* Número de amostras analisadas: 69

Pelas concentrações de mercúrio encontradas nas águas sanitárias analisadas, foi verificado que se usando as quantidades de hipoclorito recomendadas pelas autoridades sanitárias⁴ para descontaminar hortaliças e frutas (uma colher de sopa, 15 mL, para cada litro de água) e água (duas gotas por litro de água), o mercúrio residual não apresenta riscos à saúde, já que a quantidade ingerida é menor do que os limites máximos recomendados pelas legislações em vigor^{2,3} que estabelecem, respectivamente

para água e alimentos, 0,001 mg/L e 0,01 $\mu\text{g/kg}$. Considerando o valor máximo de mercúrio encontrado nas amostras (146 $\mu\text{g/L}$) e conforme diluição recomendada para água potável, o teor de mercúrio residual é de 0,01 $\mu\text{g/L}$.

Para a determinação de mercúrio em água sanitária por espectrofotometria de absorção atômica há necessidade de se eliminar o cloro pois se observa uma interferência espectral. Neste caso, foram testadas soluções de ácido nítrico e ácido clorídrico. Foi observado que o HCl é mais eficiente e rápido que o HNO_3 , pois facilita a formação e eliminação de cloro em função da seguinte reação de oxidação-redução:



Além disso, a utilização do HNO_3 apresenta o inconveniente da formação de NO_2 que também absorve no comprimento de onda do Hg, causando uma interferência espectral que leva a resultados maiores que os esperados.

O mercúrio a baixas concentrações é facilmente absorvido pelas paredes dos frascos usados para a preparação da amostra. A utilização do ácido clorídrico minimiza este tipo de perda devido à formação de complexos de cloro com o mercúrio (HgCl_3^- e HgCl_4^{2-})¹⁰, o que justifica a utilização do ácido clorídrico ao invés do ácido nítrico.

Pelo método de adição de padrão verificou-se que a matriz da água sanitária tratada não apresenta problemas de interferências, e padrões aquosos poderão ser usados para cálculo da concentração.

O limite de determinação do método é de 5 mg/L.

O método proposto para determinação de mercúrio apresentou um desvio-padrão de $\pm 2,5$ $\mu\text{g/L}$ e um C.V. de 6,4% para uma amostra com teor de Hg de 40 $\mu\text{g/L}$.

Conclusões

O método proposto para tratamento de amostras de água sanitária é simples, rápido e eficiente, não apresentando perdas do mercúrio por volatilização.

As amostras de águas sanitárias, quando usadas na desinfecção de frutas, hortaliças e água, nas diluições recomendadas pelas autoridades sanitárias, não apresentam riscos à saúde com relação ao teor de mercúrio residual.

ZENEBO, O. et al. [Determination of mercury content in bleaches sold in southeastern Brazil]. Rev. Saúde Pública, 28: 127 - 30, 1994. In order to determine the mercury content present as a contaminant in samples of bleach used in water and food disinfection, a method for sample treatment using chloridric acid to eliminate the chlorine was proposed. The technique of cold vapour atomic absorption spectrophotometry, used to quantify the mercury, showed a recovery of 103%. Sixty nine samples of bleach were analysed and the values found for the median and 90th percentil were respectively, 15 and 67 $\mu\text{g/L}$. According to the values of residual mercury found and using the quantities of bleach recommended by the Brazilian Sanitary Authorities, the use of these disinfectants offers no risk to human health.

Keywords: Mercury, analysis. Spectrophotometry, atomic absorption. Disinfectants, analysis.

Referências Bibliográficas

1. ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. The determination of small amounts of mercury in organic matter. *Analyst*, 90: 515-530, 1965.
2. BRASIL, Leis, etc. Resolução nº 18/75 do Ministério da Saúde. *Diário Oficial da União*, Brasília, 9 dez. 1975, Sec. I. p. 16378.
3. BRASIL, Leis, etc. Portaria nº 36/90 do Ministério da Saúde. *Diário Oficial da União*, Brasília, 23 jan. 1990, Sec I, p. 1651-3.
4. BRASIL, Leis, etc. Comunicado CVS - 1/91 da Secretaria de Estado da Saúde. *Diário Oficial do Estado de São Paulo*, São Paulo, 11 maio 1991, Sec I. p. 17-8
5. BRASIL, Leis, etc. Portaria nº 134/92 do Ministério da Saúde. *Diário Oficial da União*, Brasília, 28 set. 1992, Sec. I, p. 13512.
6. DYCIIDALA, G.R. Chlorine and chlorine compounds. In: Block, S.S., ed. Disinfection, sterilization and preservation. 2nd ed. Philadelphia, Lea & Fibiger, 1977. p. 189.
7. HATCII, W.R. & OTT, W.L. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 40: 2085-7, 1968.
8. LARINI, L. Toxicologia. São Paulo, Manole, 1987.
9. LAU, O.; HION, P.; CHIEUNG, C.; CHIAU, M. Determination of mercury in chinese medicinal pills by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 110: 483-5, 1985.
10. LOUIE, H.W.; GO, D.; FEDCZINA, M.; JUDO, K.; DALLINS, J. Digestion of food samples for total mercury determination. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 68: 891-3, 1985.

Recebido para publicação em 12.7.1993

Reapresentado em 28.12.1993

Aprovado para publicação em 31.1.1994