

ECOLOGIA Forma mais tóxica do metal é produzida por microrganismos nas raízes de plantas aquáticas

Aguapé agrava contaminação por mercúrio

Até recentemente, acreditava-se que a produção do metilmercúrio – forma mais tóxica do mercúrio, que provoca sérios problemas de saúde – acontecia principalmente no sedimento do fundo de rios e lagos. Agora, estudos revelam que o processo é mais intenso em outro microambiente, formado por raízes de plantas aquáticas flutuantes e detritos, comum em ambientes aquáticos brasileiros.

Por **Jane B. Narvaez Mauro** e **Jean Remy D. Guimarães**, do *Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna-Franca*, da *Universidade Federal do Rio de Janeiro*, e **Ricardo Melamed**, do *Centro de Tecnologia Mineral do CNPq*.



FOTOS DE JANE B. N. MAURO

O aguapé (*Eichhornia crassipes*), macrófita muito comum em rios e lagos brasileiros, favorece a metilação do mercúrio

O mercúrio (Hg), um dos metais pesados mais tóxicos, ainda é lançado em grandes quantidades na natureza por atividades humanas. O emprego do metal em vários processos industriais acarreta perdas significativas para o ambiente. No Brasil, porém, o garimpo de ouro ainda é a maior fonte de emissão, embora a atividade tenha se reduzido muito na última década. No garimpo, o Hg é usado para separar o ouro, por amalgamação, de impurezas dos solos e sedimentos.

As conseqüências da contaminação ambiental e humana em Minamata, em 1956 (ver 'Minamata livre

de mercúrio', em *CH* n° 133), chamaram a atenção dos cientistas para o metal. Naquela baía japonesa, o metilmercúrio (MeHg), forma mais tóxica do metal, foi liberado no efluente líquido de uma indústria de cloreto de vinila e ácido acético e acumulou-se nos peixes, consumidos pela população local. Das 6 mil pessoas contaminadas, quase 900 morreram e mais de 2 mil adquiriram graves deficiências. Também lançado pela indústria, o Hg inorgânico era convertido em MeHg naturalmente, aumentando a concentração do composto.

A mais importante via de entrada de MeHg no cor-

Figura 2. A Lagoinha, que serviu de modelo de estudo, está situada na baixada de Jacarepaguá (RJ), no Parque Ecológico Chico Mendes



muns em ambientes tropicais. Várias evidências indicam a ampla metilação do Hg em sistemas invadidos por tais plantas. Suas raízes, que retêm partículas em suspensão na água e outros detritos, são colonizadas por microalgas e bactérias. Nesse microambiente, a intensa atividade microbiana e a produção de compostos húmicos e fúlvicos (que podem fornecer radicais metil) favorecem a metilação. Como muitos organismos aquáticos passam parte da vida nessas raízes, a bioacumulação do composto, mais disponível nesse ambiente que no sedimento de fundo, é facilitada.

A metilação junto às raízes das plantas aquáticas é uma das peculiaridades do ciclo do Hg em ambientes tropicais. Nos solos da Amazônia, em outra diferença em relação ao observado em regiões temperadas e frias, o mercúrio tem forte associação com a fração mineral do solo, em especial com óxidos de ferro e alumínio, enquanto o carbono da matéria orgânica, rapidamente reciclado, parece influenciar pouco o transporte vertical e horizontal do Hg.

Os riscos toxicológicos da presença de mercúrio no ambiente são relevantes no Brasil, em muitas áreas, porque existem as fontes humanas, além das naturais. No entanto, ainda é pouco conhecido o ciclo do metal em águas, solos e atmosfera tropicais. Como os resíduos do garimpo são lançados em áreas densamente colonizadas por macrófitas aquáticas, o estudo do potencial de metilação do Hg nesse microambiente torna-se mais importante.

Testes de metilação em aguapés

A influência de parâmetros físicos e químicos na formação do metilmercúrio em macrófitas aquáticas de áreas tropicais foi avaliada, em uma série de ensaios,

pelo Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna-Franca, junto com o Centro de Tecnologia Mineral. Os testes foram realizados com raízes de aguapé (*Eichhornia crassipes*), espécie dominante em vários rios e lagos brasileiros e muito usada para purificar efluentes domésticos e industriais.

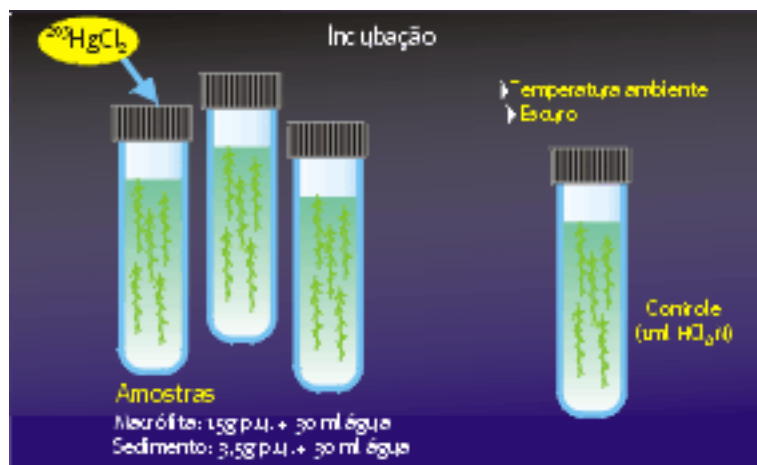
As plantas foram obtidas na Lagoinha, no Parque Ecológico Chico Mendes (figura 2), do município do Rio de Janeiro. Essa lagoa faz parte do complexo de Jacarepaguá, integrado ainda pelas lagoas de Jacarepaguá, Tijuca e Marapendi. Embora sem emissões artificiais de Hg, a Lagoinha mostra algumas características semelhantes às dos ambientes aquáticos poluídos pelos garimpos na Amazônia. Por isso, e pela facilidade de acesso, foi selecionada como modelo de estudo do processo de metilação de Hg em macrófitas aquáticas.

Os testes usaram uma técnica radioquímica que mede o MeHg produzido a partir da adição de $^{203}\text{HgCl}_2$ a amostras ambientais (figura 3). O uso desse isótopo ($^{203}\text{Hg}^{+2}$) permite acompanhar as transformações bioquímicas do mercúrio. Após a incubação (três dias), a fração de $^{203}\text{Hg}^{+2}$ transformada em Me^{203}Hg foi extraída por processos químicos e quantificada por radiometria (cintilação líquida). Mediu-se, então, o percentual de Me^{203}Hg formado

em três tipos de amostras: com raízes de *E. crassipes* e água, com sedimento de fundo e água e só com água da lagoa. Nos três casos, foram usadas amostras-controle com os mesmos componentes, mas acidificadas para evitar o crescimento de microrganismos.

A formação de MeHg foi muito superior em amostras com raízes de aguapé (de 15% a 27%) do que naquelas com sedimento (baixo ou indetectável) – outros estudos de metilação no sedimento, no Brasil e em países de clima temperado, obtiveram taxas de no

Figura 3. Os testes de metilação usaram amostras contendo raízes de aguapé (15 g) e água, contendo sedimento (3,5 g) e água, e contendo apenas água. Todas as amostras tinham 30 ml de água e foram incubadas no escuro, à temperatura ambiente (25°)



máximo 5%. A metilação também foi desprezível na amostra de água da Lagoinha.

A temperatura é importante na metilação, pois afeta a atividade microbiana: os ensaios mostraram que a formação de MeHg é mais rápida em torno dos 35°C e decresce se a temperatura é menor ou maior (figura 4). A maioria dos estudos sobre metilação de Hg em áreas de clima temperado constatou que o processo (no sedimento) é mais intenso no verão, com uma temperatura ótima em torno dos 35°C, sendo inibido por baixas temperaturas.

Em relação ao pH (potencial de formação de íons hidrogênio), a síntese de MeHg (em raízes de *E. crassipes*) cresce até pH 6 e 7, mas diminui em pH 8. O pH indica acidez ou alcalinidade de um ambiente e influencia a maioria dos processos químicos e biológicos, inclusive a metilação do Hg. Isso foi confirmado em lagos acidificados por chuvas ácidas no Canadá, Estados Unidos e Escandinávia. Em geral, o MeHg é gerado sob condições ácidas ou neutras, mas sob condições alcalinas há formação do dimetil-Hg.

A influência do pH na formação de metilmercúrio tem sido muito estudada, mas não existe consenso sobre como isso ocorre. Há várias hipóteses sobre os efeitos da acidificação: a metilação seria estimulada pela alteração da atividade microbiana, pelo aumento da disponibilidade do Hg e/ou pela maior difusão do MeHg do sedimento para a água. Modificações nas cadeias alimentares, como queda na taxa de crescimento (com redução da biomassa dos peixes), também podem aumentar a bioacumulação do metilmercúrio.

Outros testes revelaram que a metilação, em raízes de aguapé, cai à medida que a condutividade elétrica aumenta. As diferentes condições de condutividade foram obtidas com concentrações crescentes de cloreto de potássio (KCl), perclorato de potássio (KClO₄) e cloreto de cálcio (CaCl₂). Rios amazônicos de 'águas claras' (como o Madeira), que têm pH e concentrações de sais (e portanto condutividade) maiores, têm níveis de MeHg nos peixes menores que os rios de 'águas pretas' (como o Negro), com níveis de pH e condutividade mais baixos.

A metilação nas raízes de *E. crassipes* é basicamente biológica, pois não foi detectada em amostras esterilizadas. Os principais responsáveis, confirmando a literatura científica, parecem ser os microrganismos sulfato-redutores: a metilação aumentou em testes com sulfato de sódio (que estimula a sulfato-redução) e caiu quando foi usado molibdato de sódio (que

inibe o processo). Os ensaios revelaram ainda que 19% do MeHg formado é liberado de imediato, tornando-se disponível para organismos que vivem nas imediações das macrófitas. Testes semelhantes, com sedimentos, mostraram que o MeHg formado não foi liberado para a água.

Foram obtidos percentuais de metilação diferentes em amostras incubadas na própria lagoa (no local de coleta das plantas) e no laboratório, independente do tempo de coleta. Ensaios com amostras mantidas à temperatura ambiente (25°C) também produziram resultados distintos dos obtidos com amostras mantidas em câmara fria (5°C). Isso significa que ensaios ambientais de metilação do Hg devem ser realizados de preferência no local estudado, para evitar alterações nas condições físicas, químicas e biológicas das amostras.

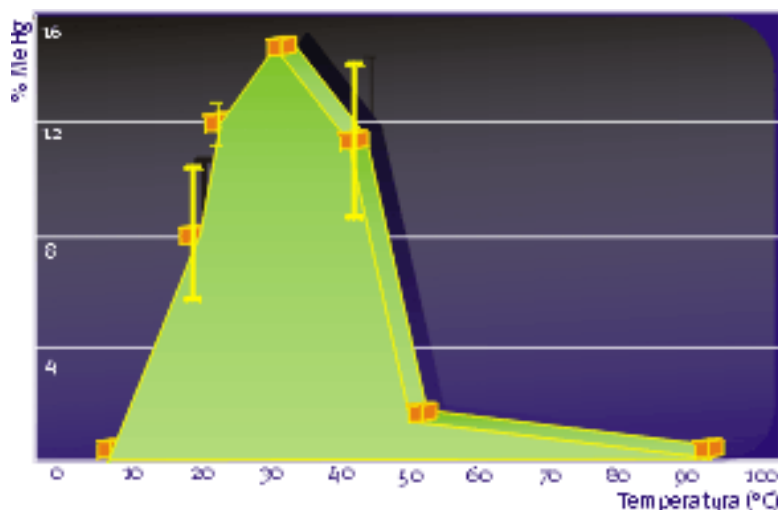


Figura 4. Metilação de mercúrio em raiz de aguapé em diferentes temperaturas – o percentual indica quanto do Hg adicionado à amostra foi transformado em MeHg e as barras verticais mostram a variação nas amostras

Contaminação exige mais estudos

Os resultados dos ensaios mostram ainda que o uso do aguapé para tratar rejeitos domésticos e industriais pode, no caso do mercúrio, reduzir a carga total do metal, pela retenção de material particulado nas raízes e bioacumulação nos tecidos da planta, mas aumenta a toxicidade do Hg residual por causa da maior proporção de MeHg.

O estudo do ciclo do mercúrio em sistemas aquáticos tropicais, ainda pouco conhecido, exige trabalhos multidisciplinares com técnicas e abordagens variadas. É preciso medir as concentrações naturais de Hg e MeHg, determinar os fluxos entre os variados compartimentos e compreender o processo de metilação desse metal. Nesse contexto, a técnica radioquímica permite avaliar como a metilação se comporta em diferentes condições e ajuda a esclarecer a dinâmica do processo. Isso ocorreu nos ensaios com raízes de aguapé: os altos percentuais de metilação obtidos evidenciaram a importância dessa planta, comum em sistemas aquáticos tropicais, nos estudos sobre a contaminação por metilmercúrio. ■