



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE UMA ATIVIDADE GARIMPEIRA
NO MUNICÍPIO DE CACHOEIRA DO PIRIÁ,
ESTADO DO PARÁ**

ANA PAULA DE SOUZA LIMA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

São Paulo
2005



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES**

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

***AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE UMA ATIVIDADE GARIMPEIRA NO
MUNICÍPIO DE CACHOEIRA DO PIRIÁ, ESTADO DO PARÁ***

Ana Paula de Souza Lima



Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Doutor em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

**SÃO PAULO
2005**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida que me tem concedido e por mais esta conquista.

A minha família em Belém, pelo consolo em minhas aflições e toda sustentação para a minha realização profissional e pessoal.

Ao meu companheiro, Ivan Almeida, por todo amor, compreensão e principalmente por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis de minha vida.

Ao meu filho, Ian Gabriel, que vivenciou todos os sentimentos ao meu lado e por ter sido a fonte de inspiração para a conclusão de mais esta etapa em minha vida.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela viabilização deste trabalho.

Ao Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis pela orientação e confiança na elaboração desta tese.

A CAPES pela bolsa fornecida.

Aos amigos Maurício, João, Márcia e Alder pela amizade, apoio nas discussões deste trabalho e por me proporcionar um agradável ambiente de trabalho durante minha passagem pelo laboratório.

Aos amigos Elisa, Miho, Mônica, Irene e Manuel, pela amizade, apoio e encorajamento na conclusão deste trabalho.

Ao amigo Marcos Hortellani pela amizade e especialmente pela colaboração nos cálculos de incertezas apresentados neste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica, Luís Fernando e Leila, pela amizade e colaboração durante o tratamento das amostras estudadas.

À amiga Sandra Gabas por sua paciência em me ajudar nas inúmeras dúvidas sobre a geoquímica dos solos.

À M. Sc. Vera Lúcia Ribeiro Salvador do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA/IPEN) pelas análises em solos por Fluorescência de raios X.

Ao Dr. Reginaldo Muccilo do Departamento de Materiais do IPEN pelas análises em solos por Difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Gian Carlo do Instituto de Física /USP, pela colaboração durante a interpretação dos difratogramas obtidos para as amostras de solos.

À amiga Sandra Cunha pelo seu gesto de bondade e solidariedade ao me acolher humildemente em sua casa.

A todos, colegas e funcionários do IPEN, que de alguma forma, me incentivaram neste desafio tão significativo em minha vida.

A minha mãe adotiva, Joana Nogueira (Daída), que através de seu exemplo de vida me ensinou que dignidade, respeito ao próximo como a si mesmo e perseverança são essenciais à formação moral e espiritual do ser humano.

*“Embora ninguém possa voltar atrás e
fazer um novo começo, qualquer um pode
começar agora e fazer um novo fim”.*

Chico Xavier

RESUMO

AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE UMA ATIVIDADE GARIMPEIRA EM UM CENTRO URBANO NO ESTADO DO PARÁ

Ana Paula de Souza Lima

Nos últimos anos a região Amazônica tem sido alvo de grandes discussões por parte de pesquisas nacionais e internacionais em virtude de desmatamento, conflitos de terras e inúmeras agressões em seu ecossistema. Considerando as atividades extrativistas realizadas nesta região, o garimpo ainda se apresenta como um grande vilão. Durante esta atividade, grande parte do mercúrio, que é utilizado para formar amálgama com o metal precioso (Hg-Au), é lançado em diversos compartimentos ambientais (atmosfera, rios, solos, sedimentos e vegetação), podendo atingir altos níveis de contaminação na biota aquática e conseqüentemente afetando a saúde humana através do consumo de alimentos. Portanto, a determinação dos teores de mercúrio no meio ambiente é importante devido a sua alta toxicidade, principalmente por seus compostos orgânicos, como metilmercúrio, os quais podem sofrer processos de biomagnificação e bioacumulação na biota.

Neste trabalho, foram avaliados os teores de mercúrio total em amostras de solos urbanos e agrícolas e alimentos coletados em Cachoeira do Piriá, no Estado do Pará, visando verificar a extensão do impacto causado por uma atividade garimpeira desenvolvida nas vizinhanças de uma área urbana com alto

crescimento populacional. Foi constatado tanto para as amostras de solos urbanos e agrícolas ($0,061-18,885 \mu\text{g g}^{-1}$) como para as amostras de alimentos estudadas ($0,036-0,530 \mu\text{g g}^{-1}$), que os teores de mercúrio encontrados são restritos às proximidades da fonte de emissão. Além disso, com base no acompanhamento realizado na região de estudo durante as expedições de campo, foi observado que a presença de mercúrio e a construção de novas moradias em áreas de garimpo abandonado estão dentre os principais fatores de risco para a população.

Embora a maioria das amostras de tubérculos cultivadas nas áreas agrícolas, ter apresentado concentração de mercúrio em suas cascas independentes dos teores obtidos em seus respectivos solos de cultivo, as amostras de gramíneas e de outros alimentos da região apresentaram teores relativamente baixos ($<0,100 \mu\text{g g}^{-1}$), com exceção às amostras de mandiocas ($0,530 \pm 0,002 \mu\text{g g}^{-1}$), as quais haviam sido cultivadas em solos de antiga cava de garimpo. Para as espécies de peixes, em geral, os teores médios de mercúrio apresentaram-se de acordo com os valores encontrados para outras regiões da Amazônia ($0,14 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ para as espécies não carnívoras e $0,82 \pm 0,53 \mu\text{g g}^{-1}$ para as carnívoras).

ABSTRACT

EVALUATION OF THE IMPACT OF A GOLD MINING ACTIVITY IN THE AN URBAN CENTER FROM PARA STATE

Ana Paula de Souza Lima

During the last years, the Amazon region has been the target of large discussion by national and international researches due to the deforestation, serious land conflicts and several damages in the ecosystem. Considering the exploitive activities accomplished in this region, the gold mining is still a big villain. During this activity, part of the mercury, which is used to form amalgam with the precious metal (Hg-Au), is released in different environmental compartments (atmosphere, rivers, soils, sediments and vegetation). It could reach high levels of contamination in the aquatic biota and, consequently, affecting the human health through the food consumption. Therefore, the determination of the mercury contents in the environment it is important, due to its high toxicity, mainly for its organic compounds, like methylmercury, which can undergo biomagnification and bioaccumulation processes in the biota.

In this work, the total mercury contents were evaluated in the samples of urban and agricultural soils and some foods collected in the Cachoeira do Piriá Municipality, Pará State. The main aim is to verify the impact of an anthropogenic activity developed in the surroundings of an urban area with high population growth. It was identified that, not only for the urban and agricultural soils samples

(0.061-18.885 $\mu\text{g g}^{-1}$) as well as for the food samples studied (0.036-0.530 $\mu\text{g g}^{-1}$), the mercury contents are limited to the proximity of the emission sources. Besides, according to a campaign conducted in the studied region, during the field practical work, it was observed that the presence of mercury and the building of new residences in the abandoned gold mining areas are among the principal factors of risk for the inhabitants of the region.

Although the majority of the tuber samples have presented mercury contents in their peel, independent by the contents found in the respective cultivated soils, the samples of local vegetation and other foods from region presented relatively low metal contents ($<0.100 \mu\text{g g}^{-1}$), except for the manioc samples ($0.530 \pm 0.002 \mu\text{g g}^{-1}$) grown in soils of old gold mining sites. For the fish species, in general, the mean contents presented according to the values found for other Amazon regions ($0.14 \pm 0.09 \mu\text{g g}^{-1}$ for the non carnivorous species and $0.82 \pm 0.53 \mu\text{g g}^{-1}$ for the carnivorous).

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	9
1. Objetivo Geral.....	9
2. Objetivos Específicos	9
ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO	10
ÁREA DE ESTUDO (ASPECTOS GERAIS).....	11
O GARIMPO NA REGIÃO AMAZÔNICA	14
1. A Mineração e as Políticas Públicas Adotadas na Região Amazônica ..	17
CARACTERÍSTICAS GERAIS DO MERCÚRIO.....	19
1. Usos e Ocorrência.....	19
2. Toxicologia do Mercúrio.....	21
3. Mercúrio e o Ecossistema	23
3.1. Mercúrio no Solo	24
3.2. Mercúrio em Alimentos e Pastagem da Região Amazônica.....	26
3.2.1. Hortaliças, frutas e pastagem (capim e grama).....	26
3.2.2. Peixes.....	30

PARTE EXPERIMENTAL	32
1. Materiais (Vidrarias e Acessórios).....	32
2. Reagentes	33
2.1. Material de Referência Certificado (Padrões Utilizados).....	33
3. Equipamentos.....	34
4. Amostragem	35
5. Tratamento Prévio das Amostras Coletadas em Cachoeira do Piriá.....	40
5.1. Amostras de Solos.....	40
5.2. Amostras de Alimentos e Vegetação	41
6. Procedimento para Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Solos, Alimentos e Vegetação Rasteira dos Locais de Amostragem.....	42
7. Validação da Metodologia Analítica para a Determinação de Mercúrio nas amostras estudadas.....	45
7.1. Limite de detecção (LD).....	45
7.2. Limite de quantificação (LQ) ou de Determinação	46
7.3. Exatidão.....	46
7.4. Precisão.....	47
7.5. Linearidade e Sensibilidade.....	48
7.6. Estimativas de Incertezas Globais Associadas aos Ensaio Analíticos.....	48
8. Metodologias Adotadas para Determinação dos Parâmetros Físico-químicos nas Amostras de Solos.....	49
RESULTADOS E DISCUSSOES.....	51
1. Avaliação das Metodologias Analíticas Utilizadas para a Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Solos, Alimentos e Vegetação Rasteira do Município de Cachoeira do Piriá.....	51

1.1. Estudo das figuras analíticas de méritos para a validação do método analítico nas amostras estudadas.....	51
1.2. Avaliação Periódica do Sistema Operacional-Gráfico de Controle (Rastreabilidade).....	55
1.3. Avaliação da Estimativa de Incertezas Globais Associadas à Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Solos e de Alimentos.....	57
2. Avaliação da Concentração de Mercúrio Total em Amostras de Solos dos Locais de Amostragem em Cachoeira do Piriá.....	63
2.1. Avaliação dos Parâmetros Físico-químicos nas Amostras de Solos dos Locais de Amostragem	75
2.3. Considerações Sobre o Teor de Mercúrio Total Encontrado nas Amostras de Solos.....	80
3. Avaliação da Concentração de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Alimentos e Vegetação Rasteira do Município de Cachoeira do Piriá.....	82
3.1. Avaliação da Concentração de Mercúrio em Amostras de Peixes dos Locais de Amostragem de Cachoeira do Piriá.....	90
3.3. Considerações Finais sobre o Teor de Mercúrio Total nos Alimentos. ..	94
CONCLUSÕES GERAIS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXOS	110
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE FIGURAS	VI

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Concentração de Mercúrio Encontrada em Diversos Compartimentos Ambientais da Região Amazônica.....	2
TABELA 2. Concentração de Mercúrio Encontrada em Solos da Região Amazônica com a Presença de Atividade Garimpeira.....	3
TABELA 3. Concentração de Mercúrio Encontrada em Solos da Região Amazônica sem a Influência de Atividade Garimpeira.....	4
TABELA 4. Localização dos pontos de Amostragem para as Amostras de Solos, Pastos e Alimentos Coletados em Cachoeira do Piriá.....	38
TABELA 5. Figuras analíticas de mérito obtidas para o procedimento de determinação de mercúrio em amostra de solos (N=7).....	52
TABELA 6. Figuras analíticas de mérito obtidas para os procedimentos de determinação de mercúrio em amostras de alimentos e vegetação (N=7). ..	53
TABELA 7. Valores de Absorbância Obtidos para três determinações das cinco Concentrações da Solução Padrão Mercúrio.....	58
TABELA 8. Resultados Obtidos para as Variáveis (<i>Co</i> , <i>Ma</i> , <i>Vf</i> e <i>Ri</i>), suas incertezas padrão e incertezas padrão relativa.....	60
TABELA 9. Concentração Média de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Solos da Região e as Incertezas Expandidas (Primeira amostragem).....	64
TABELA 10. Concentração Média de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Solos da Região e as Incertezas Expandidas (Segunda amostragem).....	65

TABELA 11. Concentração Média de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Solos da Região e as Incertezas Expandidas (Terceira amostragem).....	66
TABELA 12. Resultados Obtidos para Matéria Orgânica (MO), pH e Eh das Amostras de Solos (N=44).	77
TABELA 13. Resultados Obtidos para os Minerais Predominantes (%) nas Amostras de Solos (N=44).	79
TABELA 14. Concentração de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Vegetais Coletadas em Cachoeira do Piriá (Primeira Amostragem).....	83
TABELA 15. Concentração de Mercúrio Total Obtida na Vegetação Rasteira de Cachoeira do Piriá (Segunda Amostragem).....	84
TABELA 16. Concentração de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Alimentos de Cachoeira do Piriá (Segunda Amostragem).....	86
TABELA 17. Concentração de Mercúrio Total em Peixes Carnívoros e Não Carnívoros Coletados no Município de Cachoeira do Piriá.....	91

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Mapa de Localização do Município de Cachoeira do Piriá, Estado do Pará, Brasil (DNPM-PA).....	13
FIGURA 2. Exemplo do Desmonte e “Cobra-fumando” no Principal Garimpo em Cachoeira do Piriá (Primeira Amostragem-Maio/2001)	16
FIGURA 3. Esquema Geral de Intoxicação por Mercúrio.....	22
FIGURA 4. Ciclo Global do Mercúrio no Ambiente.....	25
FIGURA 5. Diagrama Esquemático e Geral dos Pontos de Amostragem na	39
FIGURA 6. Procedimentos Analíticos Adotados para Determinação de Mercúrio em Amostras de Alimentos e Vegetação (fluxograma 1) e em Amostras de Solos (fluxograma 2).	44
FIGURA 7. Curva Analítica de Hg Total por FIA-CV-AAS.....	54
FIGURA 8. Gráfico de Controle do Laboratório.....	55
FIGURA 9. Localização dos Pontos de Amostragem dos Solos na Área Urbana da Cidade de Cachoeira do Piriá.....	68
FIGURA 10. Localização dos Pontos de Amostragem dos Solos na Área de Cultivo de Hortaliças.	70
FIGURA 11. Localização dos Pontos de Amostragem dos Solos na Região do Principal Garimpo em Atividade no Município.....	71
FIGURA 12. Distribuição da concentração de mercúrio nos solos durante a primeira amostragem (Maio/2001).	74

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 13. Distribuição da concentração de mercúrio nos solos durante a segunda amostragem (Junho/2002).....	74
FIGURA 14. Distribuição dos Teores de Mercúrio, Matéria Orgânica, pH, Eh dos Pontos de Amostragem dos Solos.	78
FIGURA 15. Teores de Mercúrio Obtidos em Tubérculos e seus Respective Solos de Cultivo	88
FIGURA 16. Correlação entre a Concentração de Mercúrio e o Peso Total para a Espécie Traíra. <i>Hoplias malabaricus</i>	93

INTRODUÇÃO

Todos os dias, milhares de toneladas de contaminantes são lançados na atmosfera devido às atividades humanas e/ou naturais. Uma vez presentes no meio ambiente, estes contaminantes podem espalhar-se afetando o ecossistema e conseqüentemente a saúde humana. Dessa forma, o controle dessas emissões e a identificação de suas origens têm sido as maiores preocupações do Homem.

Quanto à contaminação ambiental por metais, o mercúrio, arsênio, cádmio, cobre e chumbo são aqueles mais estudados devido aos seus efeitos tóxicos e sua relação direta com as atividades de indústrias e de mineração (McLaughlin et al., 1999).

Dentre estes, o mercúrio se destaca por apresentar uma grande utilização mundial em diversos campos de atividades tais como: agricultura, indústrias para produção de soda cáustica, lâmpadas fluorescentes, termômetros, manômetros, instrumentos e amálgamas dentários, entre outros (Machado, 1999).

O mercúrio, quando lançado no meio ambiente, pode apresentar sérios riscos ao ambiente aquático, solos, vegetais e animais que se alimentam da vegetação, tais como gado, porcos, galinhas e outros animais domésticos. Além disso, pode trazer conseqüências nocivas à saúde humana, quer por exposição ocupacional (inalação por vapores), quer por exposição ambiental (ingestão de alimentos contaminados por mercúrio).

Este fato torna-se mais grave considerando que os compostos de mercúrio, principalmente o metilmercúrio (forma mais tóxica do mercúrio), apresentam alta estabilidade em lipídios, levando a um aumento do tempo de residência nos organismos. Portanto, o metilmercúrio uma vez absorvido de forma contínua pelo corpo humano, principalmente através da ingestão de alimentos contaminados, poderá sofrer um processo de bioacumulação atingindo rapidamente concentrações tóxicas, especialmente nos músculos, cérebro e no sistema nervoso central (CVRD, 1988; Lacerda, 1997).

Os indivíduos apresentando níveis tóxicos de mercúrio podem desenvolver a doença conhecida por mercurialismo, a qual é caracterizada por sintomas como tremores, fadiga, distúrbios visuais, entre outros, que podem levar a morte (Bidone et al., 1997; Lacerda et al., 1994).

Particularmente na região Amazônica, o mercúrio é amplamente utilizado para amalgamar o ouro no processo de extração. Esta atividade tem sido considerada como a principal fonte de contaminação por mercúrio no Brasil. Segundo Lacerda, durante as últimas três décadas, a atividade garimpeira tem contribuído com taxas de lançamento anual médio no meio ambiente de aproximadamente 100 toneladas de mercúrio (Lacerda et al., 2004).

Vários estudos têm sido realizados na região revelando a presença deste metal em diferentes compartimentos ambientais, independente da influência de atividade antropogênica (TAB. 1).

TABELA 1. Concentração de Mercúrio Encontrada em Diversos Compartimentos Ambientais da Região Amazônica.

Amostras	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Referência
Solos	0,05-4,10	Rodrigues Filho e Maddock, 1997
Plantas aquáticas	0,91-1,04	Martinelli et al., 1988
Atmosfera	0,10-14,8 ng m^{-3}	Artaxo et al., 2000
Peixes Carnívoros	0,63*	Santos et al., 2000
Águas de rios	4,5* ng L^{-1}	Fadini e Jardim, 2001
Sedimentos	0,96-11,72	Figueiredo, 2001

Nota: * valor médio informado pelos autores.

No que diz respeito aos solos da região, a presença do mercúrio pode ser atribuída, especialmente por vários fatores: a presença natural nos solos, uso de pesticidas na agricultura, ocorrência de queimadas e atividades garimpeiras (Artaxo et al., 2000). Dentre estes, sabe-se que a presença da atividade

garimpeira tem contribuído com consideráveis aumentos nos níveis de mercúrio nos solos da região.

Na TAB. 2 são apresentados os teores de mercúrio obtidos em alguns estudos realizados para amostras de solos de diferentes locais da região Amazônica, nos quais foi identificada a influência de atividade antropogênica.

TABELA 2. Concentração de Mercúrio Encontrada em Solos da Região Amazônica com a Presença de Atividade Garimpeira.

Local de Estudo	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Referências	Fração estudada
Alta Floresta-MT	0,05-4,10	Rodrigues Filho e Maddock, 1997	< 75 μm
Poconé-MT	0,02-0,03	Lacerda et al., <i>apud</i> Gonçalves et al., 2000	NI
Rio Madeira, Amazônia	0,05-2,62	Pfeiffer et al., <i>apud</i> Gonçalves et al., 2000	NI
Rio Madeira, Porto Velho	0,24-0,44	Lechler et al., 2000	NI
Rio Vila Nova, Amapá	0,18-26,70	Gonçalves et al., 2000	< 63 μm
Cachoeira do Piriá, Pará	0,03-11,02	Figueiredo, 2001	< 75 μm

Nota: NI= Não informado pelos autores.

Estudos (TAB. 3), entretanto, demonstram que mesmo em áreas não afetadas diretamente pelo garimpo, o mercúrio aparece como componente natural do solo.

TABELA 3. Concentração de Mercúrio Encontrada em Solos da Região Amazônica sem a Influência de Atividade Garimpeira.

Local de Estudo	Faixa de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fração estudada (μm)	Referência
Alter-do-Chão, Pará	0,09-0,21	< 63	Roulet et al., 1998
Serra do Navio, Amapá	0,30 \pm 0,06*	NI	Fostier et al., 2000
Igarapé da pedra Preta, Amapá	0,09-0,38	< 63	Gonçalves et al., 2000
Rio Negro, Amazônia	0,17*	NI	Fadini e Jardim, 2001
Serra do Navio, Amapá	0,10-0,30	< 2mm	Oliveira et al. 2001
Estado do Acre	0,02-0,13	< 75	Brabo et al., 2003
Manaus, Amazonas	0,05-6,76	< 53	Valle et al., 2005

Nota: * valor médio informado pelos autores; NI= Não informado pelos autores.

Observando os dados apresentados nas tabelas anteriores, verifica-se claramente que a presença do metal não segue um padrão de distribuição, ou seja, apresenta-se em amplas faixas de concentração que, muitas vezes, são contraditórias. Por exemplo, altos teores de mercúrio encontrados nos solos coletados no Rio Madeira, Porto Velho (Rodrigues Filho e Maddock, 1997), área considerada impactada por atividades garimpeiras, estão em níveis inferiores àqueles encontrados em Manaus por Valle et al. (2005), sem a ocorrência destas atividades.

A presença deste elemento em altos níveis em áreas consideradas livres de atividades antropogênicas pode ser compreendida em função da ocorrência destas atividades de forma clandestina, muito comum na região Amazônica, ou mesmo, pelo transporte atmosférico de regiões mais distantes às fontes de emissão (Artaxo et al., 2000). Enquanto que, baixos teores em áreas de mineração podem ser atribuídos a não utilização deste metal nos processos de extração. Portanto, uma das questões a ser compreendida é: como interpretar estes dados?

Uma vez confirmada a presença de mercúrio nos solos, principalmente em regiões com atividades garimpeiras, faz-se necessário avaliar a sua influência ao meio ambiente nas áreas circunvizinhas. Alguns trabalhos demonstram que esta contaminação pode estar influenciando apenas uma área circunscrita à atividade em questão (Lechler et al., 2000).

Marins et al., 1990, avaliando a contaminação atmosférica por mercúrio devido às casas de comercialização de ouro realizadas em uma área urbana de Poconé, no Estado de Mato Grosso, encontraram teores de mercúrio crescente quanto à proximidade da fonte antropogênica. Foram obtidos teores variando de $0,14-1,68\mu\text{g m}^{-3}$ a 100m de distância das casas de compra de ouro. Entretanto, a uma distância de 450m estes valores encontraram-se na ordem de $0,17\mu\text{g m}^{-3}$.

Malm et al., 1991 estudando a distribuição do mercúrio devido às emissões atmosféricas da mesma atividade citada por Marins et al., (1990), encontraram em amostras de solos de uma área urbana em Porto Velho, concentrações de mercúrio variando de $6,0-27\mu\text{g g}^{-1}$ a 100m de distância das fontes, $0,5-4\mu\text{g g}^{-1}$ entre 100-300m e menores que $0,5\mu\text{g g}^{-1}$ a 300m. Horvat et al., (2003), estudando o nível de contaminação por mercúrio em solos da China, registraram que a contaminação era muito alta ($156\pm 0,01\mu\text{g g}^{-1}$) próxima à fonte de emissão, mas alcançava níveis basais à medida que se afastasse da mesma a uma distância de 1000m.

Dessa forma, os indícios levantados pelos autores citados sugerem que os riscos de exposição à população das regiões estudadas são limitados às vizinhanças dos locais de emissão. Portanto, com base nestas informações, há necessidade de uma avaliação criteriosa ao se caracterizar uma área contaminada por mercúrio, evitando as generalizações.

Particularmente para a região Amazônica, esta generalização pode trazer vários problemas econômicos e sociais às comunidades indígenas, agrícolas e ribeirinhas da região, que dependem da pesca e agricultura para sua subsistência e, que muitas vezes são prejudicadas por viverem nestas áreas consideradas impactadas. Este fato ainda pode ser mais agravante, especialmente quando

atividades, garimpo e/ou casas de queima de ouro, são realizadas em centros urbanos e agrícolas de uma determinada região.

Como exemplo, podemos citar os estudos de Palheta & Taylor (1995), que estudando o acúmulo de mercúrio em amostras ambientais (peixes) e amostras biológicas (cabelos humanos e de pêlos de animais domésticos) junto aos rios Piriá e Gurupi, no Estado do Pará, encontraram teores de mercúrio de 0,04-0,61 $\mu\text{g g}^{-1}$ nos peixes, 0,1-1,28 $\mu\text{g g}^{-1}$ nos pêlos dos animais (gado, carneiro e porcos) e 0,8-4,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de cabelos da população local. Dentre os animais estudados, os porcos devido ao seu característico hábito de vida, acumularam mais mercúrio do que os demais. Segundo os autores, a provável contaminação por mercúrio deve-se às águas dos rios, onde os animais tinham acesso. Porém seus resultados não foram conclusivos, sugerindo um estudo mais detalhado quanto à origem desta contaminação no ambiente, animais e futuramente aos habitantes da região.

Anos depois, estudos realizados nesta área, pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM/PA), não revelaram quantidades significativas deste metal nas amostras de água (Souza, 2000). Segundo os moradores locais, o fato mais agravante ainda foi que a revelação da presença de mercúrio no meio ambiente deste município causou danos às atividades agrícolas e comerciais da região.

Outra questão a ser considerada, principalmente devido a sua relação com os possíveis perigos à saúde da população, é: uma vez presente no meio ambiente estaria o mercúrio afetando os alimentos (tubérculos, verduras e frutas tropicais) cultivados na região?

De acordo com a literatura, metais traços quando presentes em solos podem ser absorvidos pelas plantas cultivadas nos mesmos. Fávoro et al, (1996), encontraram teores de mercúrio na faixa de 0,08 a 0,15 $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de plantas na região da Serra do Navio e Martinelli et al., (1988) encontraram altos teores de mercúrio (0,91 e 1,04 $\mu\text{g g}^{-1}$) em amostras de *Victoria amazonica* e *Eichornia crassipes*, respectivamente, ao longo do Rio Madeira. Segundo estes autores, as plantas aquáticas mostram ser bioacumuladores de mercúrio.

Segundo Brooks (1987) a maioria das espécies de plantas cultivadas em solos que contêm naturalmente altos níveis de metais, podem conter elevadas concentrações desses metais em seus tecidos e, Borovik (1990) descreveu que plantas que acumulam metais como Hg, Ni, Pb, Cu, são consideradas tóxicas, mesmo em doses relativamente baixas. Este acúmulo de metais tem sido sugerido por diversos autores, mas raramente tem sido verificado experimentalmente (Boyd e Martens, 1998).

Com relação aos alimentos (hortaliças e frutas tropicais) cultivados em solos contaminados por mercúrio, não foram encontrados estudos detalhados na literatura para a região Amazônica. Por outro lado, existe um grande número de estudos sobre o teor de mercúrio para diferentes espécies de peixes da região. Desta forma, é preciso levar em consideração que o peixe por representar uma das principais fontes de proteínas na dieta da população pode levar a sérias conseqüências à saúde humana, quando contaminado por mercúrio.

Vários estudos têm demonstrado a presença de mercúrio em peixes, provenientes do ecossistema Amazônico, que sugerem a possibilidade de estar havendo um processo natural de bioacumulação. Foram observados altos teores do metal em indivíduos capturados em regiões aonde não se identificam atividades garimpeiras (Bidone et al., 1995, Lima, 1999; Malm, 1997).

A correlação entre o consumo de peixes e a presença do mercúrio em cabelos das comunidades tem sido avaliada por vários autores. Malm et al., (1995), estudando amostras de cabelos de pessoas residentes em áreas de atividade garimpeira na bacia do rio Tapajós, encontraram teores médios de mercúrio de $25\mu\text{g g}^{-1}$ para moradores de Jacareacanga, $26\mu\text{g g}^{-1}$ para Brasília Legal e $2,7\mu\text{g g}^{-1}$ para Santarém, os quais foram atribuídos pelos autores, ao alto consumo diário de peixes, com exceção para os moradores de Santarém que possuem fontes de alimentação mais diversificadas.

Boischio e Henshel (1996), com base na concentração de mercúrio em cabelos de moradores próximos do rio Madeira, mulheres e crianças, observaram que aproximadamente 95% das crianças estavam sob o risco de absorver este

metal através da placenta e/ou pela ingestão de leite durante a amamentação e/ou pelo consumo de peixe.

Campos et al., (2002) encontraram teores de mercúrio ($1,41-11,7 \mu\text{g g}^{-1}$) em amostras de cabelos de índios, Pacaás Novos do Estado de Rondônia. Segundo estes autores, a presença deste metal pode estar relacionada ao consumo de peixes, especialmente por não haver relatos de atividades garimpeiras próximas à comunidade estudada e que algumas crianças apresentaram concentrações de mercúrio maiores do que os adultos.

Portanto, a identificação da presença do mercúrio em amostras de solos e nos principais alimentos consumidos pelos habitantes locais representa um fator importante para a avaliação do risco às populações, agrícolas e urbanas, devido às atividades garimpeiras realizadas nesta região.

OBJETIVOS

1. Objetivo Geral

⇒ O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a influência de uma atividade garimpeira (garimpo) em amostras de solos circunvizinhas à área de extração, assim como a presença de mercúrio nos alimentos produzidos no Município de Cachoeira do Piriá.

2. Objetivos Específicos

⇒ Avaliar a influência da distância do garimpo presente na região quanto aos níveis de contaminação por mercúrio nas amostras de solos coletadas em Piriá;

⇒ Verificar a presença de mercúrio em amostras de alimentos de maior importância à população deste município (verduras, tubérculos, frutas e peixes) e amostras da vegetação rasteira, a qual é utilizada como pastos (gramas e capins) aos animais domésticos;

⇒ A implantação de metodologias para a determinação de mercúrio total em amostras de solos e vegetais (tubérculos, verduras, frutas e capim) assim como o tratamento prévio para as amostras de vegetais e peixes por meio do processo de liofilização.

ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO

O processo de extração do ouro na região Amazônica tem sido considerado como a principal fonte de contaminação por mercúrio no Brasil. Além disso, estudos demonstram que este metal está naturalmente presente nos solos e plantas da região. Dessa forma, a presença do metal no ecossistema da região Amazônica, em especial ao Município de Cachoeira do Piriá, precisa ser avaliada assim como suas conseqüências nocivas à saúde humana, principalmente através da ingestão de alimentos contaminados por este metal.

Estudos ainda revelam que a partir de uma fonte de emissão antropogênica, a área impactada pela presença do mercúrio está restrita quanto à proximidade desta fonte. Dessa forma, se faz necessário uma avaliação criteriosa ao se caracterizar uma área contaminada pelo mercúrio em virtude de que existam comunidades que dependem do ecossistema para sua subsistência e que são geralmente, prejudicadas por viverem nestas áreas, originando problemas econômicos e sociais para as mesmas.

Não foram encontradas, na literatura, informações relativas à influência de garimpo realizada em área urbana assim como em alimentos plantados em áreas agrícolas da região Amazônica. Portanto, este trabalho traz uma contribuição para a compreensão dos problemas da mineração realizada às circunvizinhanças de centros urbanos e subsidiar futuro estudo de impacto ambiental em área agrícola da região.

ÁREA DE ESTUDO (ASPECTOS GERAIS)

O município de Cachoeira do Piriá (FIG. 1), com uma população de 19mil habitantes (IBGE, 2004), está localizado na mesorregião do nordeste do Estado do Pará e se distancia de Belém, capital do Estado do Pará, aproximadamente a 250 km e 500 km de São Luís-MA pela BR 316.

No Estado do Pará, a economia é diversificada e baseada no extrativismo (mineral e vegetal), agricultura, pecuária e também na indústria, predominando as indústrias alimentícias, madeireiras e de mineração. Entre os produtos agrícolas de maior destaque, encontram-se a pimenta-do-reino, mandioca, frutas silvestres, palmito e coco dendê. Na pecuária predomina a criação de galináceos, seguidos pelos bovinos, suínos, eqüinos e ainda os bubalinos e na área de mineração destacam-se a exploração de ferro, bauxita, manganês, calcário, ouro e do estanho (IBGE, 2005).

Em meados de 1980, no município de Cachoeira do Piriá houve uma grande exploração garimpeira resultando em uma área extremamente devastada. Atualmente as jazidas estão restritas às empresas de mineração. Porém a presença de atividades como pecuária, pesca e agricultura de subsistência nas áreas de garimpo desativadas, podem estar refletindo em altos índices de contaminação por mercúrio em tecidos (pêlos) de animais (gado, carneiros e porcos) como foi sugerido por Palheta & Taylor (1995). De acordo com estes autores, este município assim como outros (Santarém e Acre) não impactados diretamente pela atividade garimpeira, podem estar sofrendo o processo de bioacumulação deste metal, trazendo conseqüências nocivas às populações destas regiões.

No município de Cachoeira do Piriá caracteriza-se a vegetação rasteira mostrando sinais da exploração garimpeira predominando as gramíneas e, outras áreas desmatadas devido ao desenvolvimento de atividades como a pecuária.

ÁREA DE ESTUDO (ASPECTOS GERAIS)

A temperatura média anual na região é de 28 °C e o índice pluviométrico é elevado, com umidade relativa do ar variando de 85 a 95%. O clima predominante é equatorial úmido apresentando duas estações: inverno (período das chuvas de dezembro a maio) e verão (junho a novembro).

A atividade econômica deste município está distribuída em atividades de agricultura e em indústrias madeireiras situadas na vila ou próximas dela. Quanto ao hábito alimentar, cerca de 60% da população consome peixes com frequência (mais do que 4 vezes mensais). Além disso, é importante citar que uma parcela da população compra o pescado nas feiras livres do município, enquanto que a população mais carente consome peixes de lagoas formadas pelo acúmulo de água de chuvas nas cavas de garimpo desativadas (Figueiredo, 2001).

O GARIMPO NA REGIÃO AMAZÔNICA

As primeiras notícias sobre a existência de ouro no Brasil são de 1552, porém as maiores jazidas só vieram a ser descoberta no final do século XVII. As principais regiões produtoras estavam localizadas nos Estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e São Paulo. A partir dos anos 60, a atividade garimpeira migrou para a Região Amazônica, que se tornou uma grande produtora. Com esta atividade podem ser destacados os garimpos de Tapajós, Poconé, Rio Madeira, Gurupi, Alta Floresta, Peixoto de Azevedo e Serra Pelada (Farias, 2002).

Dos anos 80 até 90, a queda no preço do ouro e o esgotamento das jazidas têm causado uma diminuição considerável da atividade garimpeira na Amazônia. Apesar de que esta queda na produção possa representar um decréscimo nas taxas de emissão atmosférica de mercúrio, estima-se que durante esta última corrida do ouro, a quantidade de mercúrio lançada no ambiente Amazônico tenha ultrapassado as duas mil toneladas e que a atividade garimpeira tenha deixado marcas de destruição da cobertura vegetal e a desestruturação do solo com conseqüente eliminação da camada orgânica (Wasserman et al., 2001).

Na atividade produtiva de ouro no Brasil, destacam-se duas formas bem distintas: Produção industrial (formal) realizada por empresas legalmente estruturadas com uma produção de 70% registrada em 1997, e a produção rudimentar (informal) desempenhada por garimpeiros, representando 10% da produção total no mesmo ano de acordo com os dados do DNPM (1997).

Em geral, a atividade garimpeira na Amazônia ocorre a céu aberto, no meio das florestas ou às margens de rios. Primeiramente, se inicia um processo de descoberta de depósitos auríferos com conseqüente concorrência aos melhores pontos. Em seguida, é realizada a limpeza do local através de desmatamento, com retirada de gravetos e raízes de árvores e pequenas moradias com armação

de barracas são improvisadas sem qualquer infra-estrutura e condições adequadas de saúde.

Existem basicamente três tipos de garimpo (Figueiredo, 2001) na região:

1. Baixão - manuais ou com bico de jato, quando o processo de extração do ouro é realizado em áreas próximas às margens de pequenos rios e igarapés;
2. Dragas ou balsas - quando o ouro é encontrado nos sedimentos dos rios;
3. Veio ou de moinhos - quando o ouro se encontra em rochas.

Entretanto, no município de Cachoeira do Piriá, toda operação consiste em alguns módulos: no primeiro são realizados o desmonte e desagregação do barranco utilizando um motor acoplado a uma bomba d'água expelindo a água sob pressão através de "bico-jato", o segundo passo consiste na sucção da polpa do fundo transportando-a até a caixa concentradora; "cobra-fumando", a qual é forrada atualmente com "carpete" contendo mercúrio (FIG. 2). Em seguida, o material acumulado neste carpete da "cobra-fumando" é retirado e lavado em caixa manual, na qual é misturado com mercúrio, formando o amálgama, Au-Hg. A última etapa constitui-se na queima do amálgama a céu aberto, geralmente através do uso de maçaricos ou fogão de cozinha, sendo o mercúrio volatilizado e liberado ao ambiente atmosférico.

No passado, o mercúrio costumava ser empregado apenas na concentração final do minério - o bateamento. Hoje, é muito comum utilizá-lo na "cobra-fumando" e algumas vezes, jogando-o diretamente no barranco, antes de iniciar a extração (Rodrigues et al., 1994). Conseqüentemente, o desmonte e a concentração do minério causam várias alterações no meio biótico: o aumento das cargas em suspensão, interferindo e modificando a cor, turbidez e outras características organolépticas das águas; modificam os sistemas de drenagem natural; geram a poluição da água e do ar com mercúrio, como conseqüências: a contaminação e intoxicação da biota podem atingir o homem diretamente pela intoxicação ocupacional.

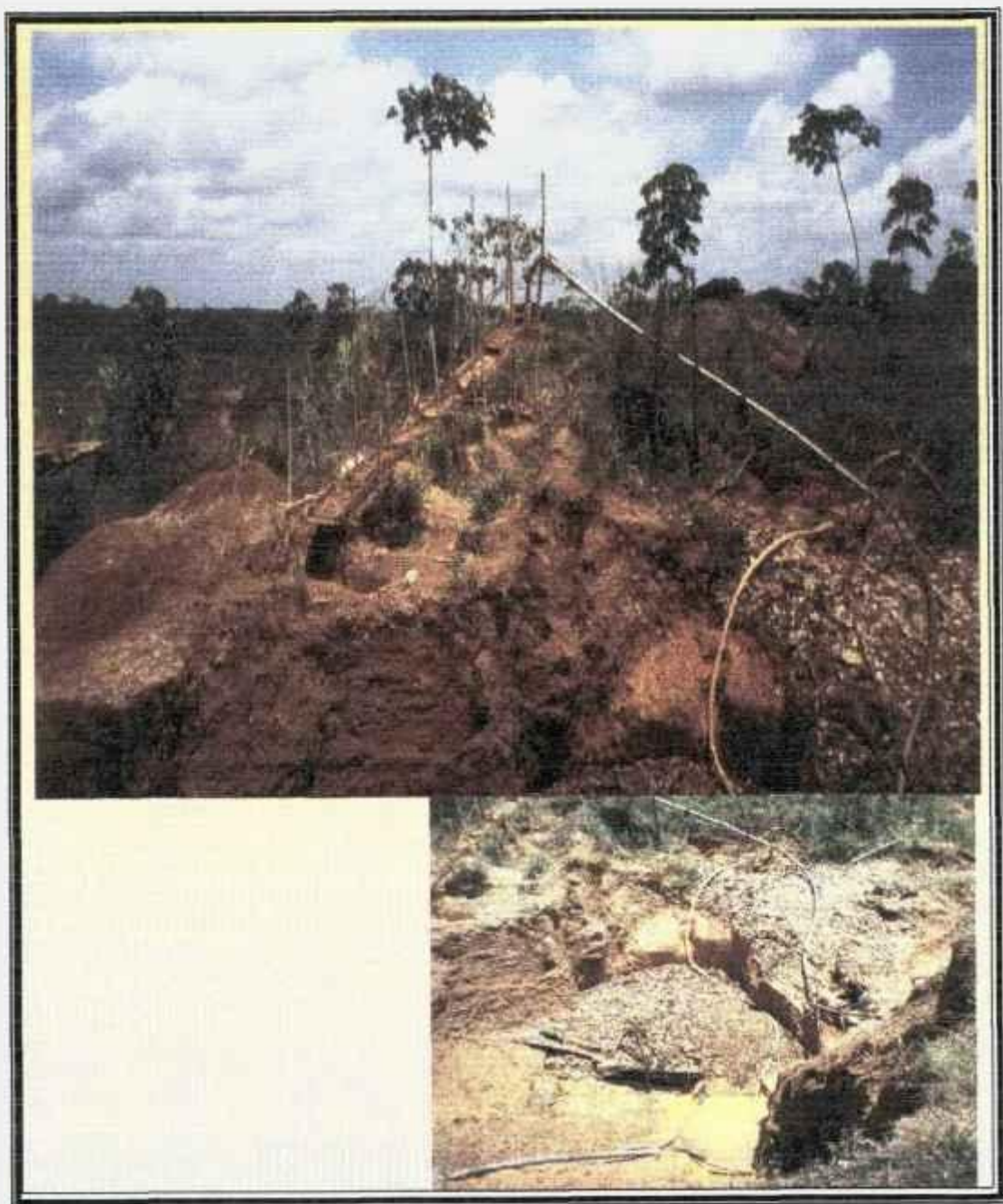


FIGURA 2. Exemplo do Desmorte e “Cobra-fumando” no Principal Garimpo em Cachoeira do Piriá (Primeira Amostragem-Maio/2001)

1. A Mineração e as Políticas Públicas Adotadas na Região Amazônica

A mineração é um dos setores básicos da economia do país, sendo fundamental para o desenvolvimento de uma sociedade equilibrada, desde que seja operada com responsabilidade social, estando sempre presentes os preceitos do desenvolvimento sustentável. De um modo geral, no Brasil, esta atividade está submetida a um conjunto de regulamentações, onde os três níveis de poder estatal possuem atribuições com relação à mineração e o meio ambiente.

Existem vários órgãos federais que têm a responsabilidade de definir as diretrizes e regulamentações, bem como atuar na concessão, fiscalização e cumprimento da legislação mineral e ambiental para o aproveitamento dos recursos minerais, dentre eles podem ser citados: Ministério do Meio Ambiente (MMA), Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Serviço Geológico do Brasil (CPRM-Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais) e Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

No Brasil, os principais problemas oriundos da mineração podem ser englobados em poluição da água, ar, solo e a poluição sonora. Além disso, os impactos causados pela mineração, associados à competição pelo uso e ocupação do solo, geram conflitos sócio-ambientais pela falta de metodologias de intervenção, que reconheçam a pluralidade dos interesses envolvidos. Os conflitos gerados pela mineração, inclusive em várias regiões metropolitanas no Brasil, devido à expansão desordenada e sem controle dos loteamentos nas áreas limítrofes, exigem uma constante evolução na condução desta atividade para evitar situações de impasse.

Particularmente na região Amazônica, com todos os impactos ambientais significativos ocorridos, tem-se ainda o registro da falta de cumprimento quanto às obrigações de recuperação das áreas degradadas, as quais são exigências legais de qualquer minerador (Rodrigues et al., 1994). Além disso, apesar de todas as portarias estabelecidas e todos os esforços de órgãos competentes para

a exploração dos recursos não renováveis de forma não predatória e de recuperar as áreas afetadas pelas atividades de lavra na região Amazônica, observa-se que estas atividades continuam sendo essencialmente ilegais.

A ilegalidade da mineração artesanal do ouro foi parcialmente resolvida pela legislação com a Permissão de Lavra Garimpeira (lei nº 7.805 de 18/07/1989) e com a criação das "reservas garimpeiras" (Rodrigues et al., 1994). Todavia deve-se reconhecer que o garimpo é um problema muito mais amplo do que a simples ação policial poderia resolver à medida que envolve dezenas de milhares de trabalhadores e dependentes, e grandes interesses econômicos, apesar dos impactos ambientais e riscos a que submete a população.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DO MERCÚRIO

O mercúrio é um metal encontrado na forma líquida em condições de temperatura e pressão normais, e derivado da denominação latina "Hidrargirium". Este elemento representado pelo símbolo químico Hg na tabela periódica apresenta número atômico 80, massa atômica igual a 200,59, ponto de ebulição 356,6 °C, peso específico de 13,534 g mL a 25 °C, e um bom condutor de eletricidade (Vogel, 1981). Sua alta volatilidade que aumenta com a temperatura gera vapores incolores e inodores na atmosfera, sendo extremamente tóxicos ao ser humano (Boening, 2000).

1. Usos e Ocorrência

O mercúrio tem sido utilizado pelo homem nos últimos 3500 anos. Os egípcios tinham conhecimento quanto ao uso deste metal em amálgamas. Os chineses utilizavam este metal na medicina e os gregos já tinham familiaridade com técnicas de extração de mercúrio nos minérios e com aplicações medicinais (Alloway, 1995).

O mercúrio pode ocorrer em mais de 20 minerais conhecidos na natureza, entretanto a produção comercial do mercúrio é realizada quase inteiramente de Cinábrio (HgS), mineral mais conhecido de mercúrio, sulfeto de mercúrio, de cor vermelha. O mercúrio na forma natural surge da degradação da crosta terrestre a partir de atividades vulcânicas e, provavelmente pela evaporação dos oceanos. No entanto, as fontes antropogênicas de mercúrio são mais diversificadas do que as naturais (Carvalho, 2001). Podem ocorrer ainda na crosta terrestre como sulfetos complexos com metais, ferro, zinco e outros, mas em pequena extensão como metal nativo.

Dentre as atividades que utilizam o mercúrio mundialmente, podem ser citadas: pesticidas na agricultura, odontologia, lâmpadas fluorescentes, indústrias farmacêuticas e tintas, aparelhos de laboratório. Embora, recentemente, o uso industrial do mercúrio tenha sofrido reduções, devido a um controle mais efetivo, altas concentrações ainda estão presentes nos sedimentos associados a aplicações industriais deste metal (Boening, 2000).

No Brasil, as atividades de maior importância são indústrias de cloro-soda e a atividade garimpeira, sendo esta última a mais importante quanto à contribuição para poluição por mercúrio na região Amazônica (Lacerda e Marins, 1997).

O Brasil não é produtor de mercúrio e todas as suas necessidades do metal são supridas por meio de importações. Durante a década de 80, houve uma importação global de mercúrio de 2500 toneladas e apenas 21% estaria potencialmente disponível para ser utilizado nos garimpos (Rodrigues et al., 1994).

No garimpo, o mercúrio é utilizado para aglutinar partículas de ouro através do processo de amalgamação (Hg-Au). Com base nos dados de produção oficial de ouro (700 t), estima-se que 1400 t de mercúrio tenham sido lançados no ambiente Amazônico, pois para cada 1 g de ouro produzido na região sejam necessários de 1,3 a 2 g de mercúrio para extração (Figueiredo, 2001). Entretanto, estes resultados podem ser mais elevados (2000-4000 toneladas de mercúrio) considerando os dados não oficiais de produção de ouro de 1000-2000 toneladas (Figueiredo, 2001).

2. Toxicologia do Mercúrio

O mercúrio não apresenta função metabólica conhecida no organismo humano. Porém, mesmo em baixas concentrações pode ser considerado potencialmente nocivo ao homem. Sua toxicidade e seus processos cinéticos são dependentes da forma química a qual o homem está exposto, da via de acesso e da intensidade de exposição (dose e tempo).

Do ponto de vista para a saúde humana, as formas mais danosas são: o mercúrio elementar no estado de vapor (Hg^0), os sais de mercúrio e os derivados de alquilmercúrio. Dentre as suas formas orgânicas, o metilmercúrio é o mais estável e a ingestão de peixes e seus derivados contaminados por este representa uma importante via de intoxicação para o organismo humano (Azevedo, 2003).

Um exemplo típico de intoxicação por mercúrio via consumo de peixes é a doença de Minamata, ocorrida no Japão durante os anos de 50-60, sendo considerado um dos maiores desastres ambientais envolvendo a intoxicação de populações humanas por metais traços, além do acidente ocorrido no Iraque com grãos utilizados em massa de pães, tratados com fungicidas a base de mercúrio (Wasserman et al., 2001).

Uma característica importante da toxicologia do metilmercúrio é sua seletividade pelo sistema nervoso central e em particular, pelas estruturas mais recentemente evoluídas, as áreas corticais do cérebro. A difusão do metal pelas diversas barreiras biológicas do organismo é tão rápida que praticamente 95% da dose ingerida é absorvida pela corrente sanguínea e o metilmercúrio pode atravessar as barreiras do cérebro, placenta e do feto (Lacerda, 1997).

Outras importantes vias de exposição, dependendo das concentrações de mercúrio, podem ser o ar e a água (FIG. 3). Entretanto, os níveis de exposição dos indivíduos de uma comunidade são diferenciados em função principalmente das características de sua ocupação profissional, local de residência, hábitos alimentares e o uso de determinados produtos e medicamentos.

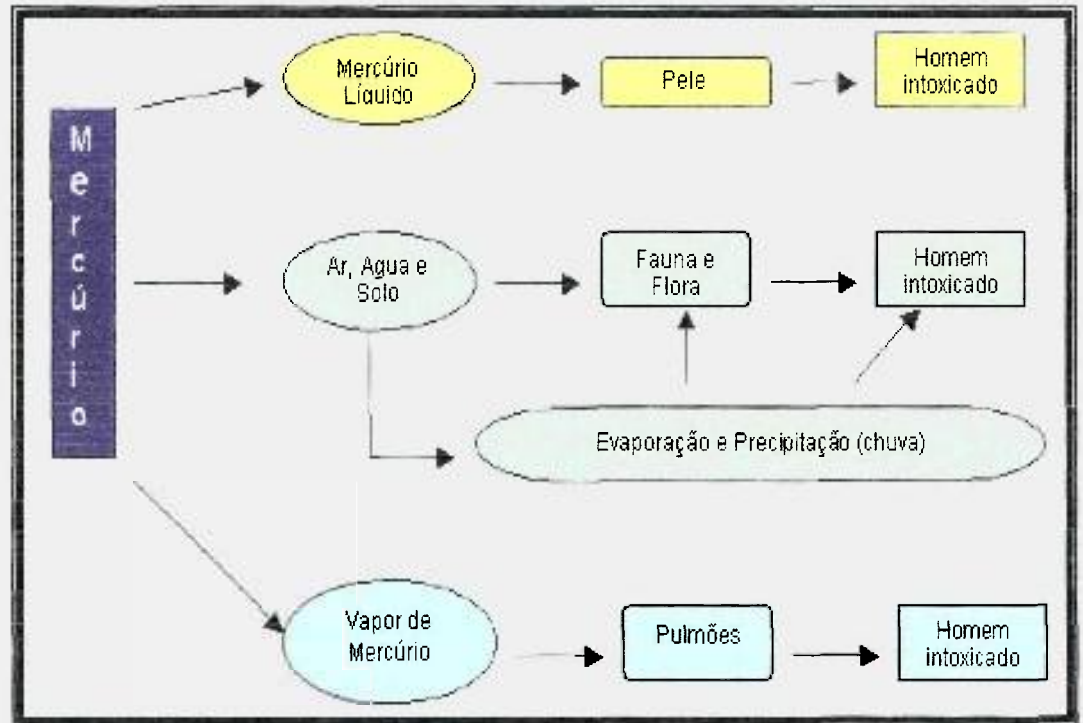


FIGURA 3. Esquema Geral de Intoxicação por Mercúrio.

Do ponto de vista ocupacional, a exposição diária de vapores de mercúrio representa um risco potencial para a saúde humana na região Amazônica. Esta exposição atinge principalmente trabalhadores nas áreas do garimpo e nos centros urbanos de comercialização do ouro. O amálgama Au-Hg obtido no garimpo contendo ainda cerca de 40% de mercúrio é aquecido com o auxílio de um maçarico ou fogão de cozinha a fim de obter ouro com 3 a 5% de mercúrio.

Em seguida, o metal precioso é levado ao centro urbano e aquecido novamente nas casas de queima a fim de obter ouro com alto grau de pureza (Lacerda e Salomons 1992), na qual é realizado sem equipamentos de proteção individual (máscaras e luvas) e sem exaustores adequados como capela. Durante estas etapas, os trabalhadores tanto do garimpo como dos centros de comércio do ouro estão expostos aos vapores de mercúrio, os quais podem ser absorvidos pelos pulmões, ocasionando danos futuros à saúde.

Apesar do alto nível de exposição, casos de mercurialismo não têm sido identificados e comprovados na região Amazônica, principalmente pelas dificuldades no diagnóstico da intoxicação por mercúrio sem exames laboratoriais e testes específicos para a caracterização deste quadro clínico. Uma vez que os sintomas desta doença são similares às diversas doenças ocorridas na região. Sabe-se que casos de malária (90%) são registrados e as áreas garimpeiras são as maiores transmissoras da malária e outras doenças (Rodrigues et al., 1994; Wasserman et al., 2001).

3. Mercúrio e o Ecossistema

É sabido que o mercúrio não apresenta funções biológicas nos organismos e quando liberado ao meio ambiente, entra em um ciclo que provavelmente varia dentro dos ecossistemas. Além disso, este elemento torna-se um problema toxicológico devido aos fenômenos de bioacumulação e biomagnificação (USGS, 1997). O primeiro é o processo pelo qual os organismos, incluindo os seres humanos, absorvem os contaminantes mais rapidamente do que seus corpos podem eliminá-los, e o processo de biomagnificação é o aumento em concentração deste contaminante nos organismos.

Nos próximos itens, será descrita a presença de mercúrio nos principais compartimentos (solos, vegetais e peixes) de interesse neste trabalho.

3.1. Mercúrio no Solo

A presença e o comportamento de metais traços em solos são geralmente estudados por duas razões importantes: disponibilidade às plantas, uma vez que alguns metais são considerados nutrientes, e os perigos relacionados com a poluição no ambiente.

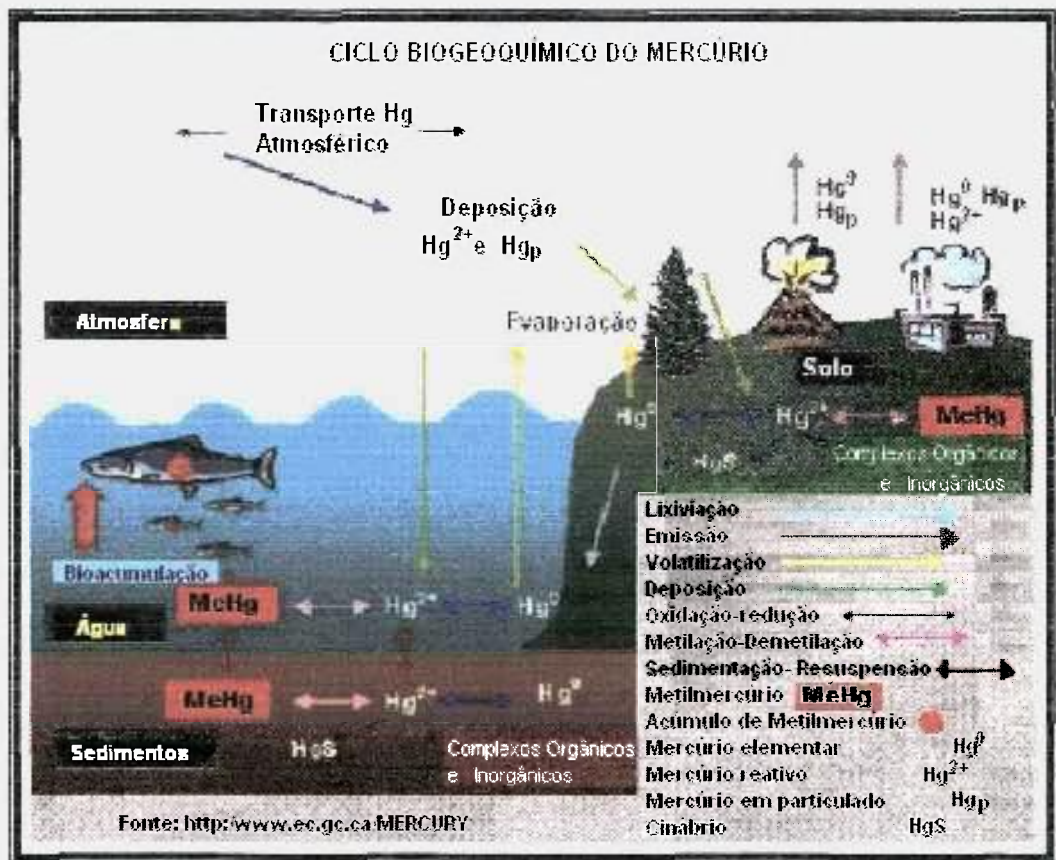
Particularmente na Amazônia, o solo é considerado como um reservatório para as emissões antropogênicas de mercúrio em virtude de atividades como indústrias de cloro-soda e por fonte garimpeira. Entretanto, o mercúrio está presente nos solos, mesmo em áreas sem a influência do garimpo (Lacerda et al., 2004).

O mercúrio que é utilizado nos garimpos é lançado nos compartimentos ambientais (solo, água e ar) podendo sofrer diversos processos. A retenção e transformação do mercúrio no solo dependem de suas propriedades físicas, químicas e biológicas (De Gregori et al., 1996). No processo de adsorção, a retenção de espécies de mercúrio no solo é dependente de diversos fatores: a forma do mercúrio introduzido, a granulometria do solo, a natureza e quantidade de colóides inorgânicos e orgânicos do solo, pH e potencial de oxi-redução do solo (Machado, 1999).

Uma vez presente nos solos, o mercúrio pode ser transformado em espécies voláteis, como Hg^0 , sendo emitido à atmosfera possuindo um tempo de retenção na atmosfera de no máximo 1 ano. Entretanto, o mercúrio pode retornar ao ambiente terrestre através das chuvas e mesmo que toda a emissão de mercúrio fosse interrompida, a lixiviação dos solos continuaria e a poluição permaneceria ainda por muitos anos (Wasserman et al., 2001).

Cerca de 97% do mercúrio presente nos solos está na forma de complexos de Hg^{2+} , enquanto o metilmercúrio produzido por microorganismos, representa apenas de 1-3% do mercúrio total nas camadas superficiais do solo. Estas formas químicas têm grande afinidade por grupamentos contendo enxofre formando complexos, sendo um fator limitante na mobilidade do mercúrio no solo (Revis et al., apud Figueiredo, 2001).

Na figura 4 pode ser visualizado o ciclo global do mercúrio no meio ambiente, embora quando liberado ao meio ambiente, o mercúrio entra em um ciclo ainda desconhecido e que provavelmente varia dentro dos ecossistemas.



Fonte: <http://www.ec.gc.ca/Mercury>

FIGURA 4. Ciclo Global do Mercúrio no Ambiente.

3.2. Mercúrio em Alimentos e Pastagem da Região Amazônica

3.2.1. Hortaliças, frutas e pastagem (capim e grama)

A contaminação por mercúrio tornou-se um problema de grande interesse como consequência da poluição em escala global. Consideráveis quantidades de mercúrio podem ser adicionadas aos solos de agricultura a partir do uso de pesticidas, calagem e resíduos de carvão (Patra e Sharma, 2000).

Vários estudos têm sido realizados sobre a distribuição de elementos traços como mercúrio, no sistema solo e planta. Horvat et al., (2003) encontraram altos teores de mercúrio ($0.57 \mu\text{g g}^{-1}$) em amostras de grãos de arroz cultivados em solos de área de garimpo na China.

Por esta razão, é de grande importância uma avaliação quanto aos níveis de mercúrio presentes em vegetais cultivados em ambientes afetados diretamente por este elemento.

De modo geral, Tiririca (*Cyperus rotundus* L.), Grama de São Carlos e Capim gordura (*Melinis minutiflora*) são predominantes de regiões tropicais e subtropicais, com alta capacidade reprodutiva e que muitas vezes, acarretam problemas aos pequenos produtores agrícolas (Paixão et al., 1995). Desta forma, estas são facilmente adaptadas aos solos de baixa fertilidade, condição que prevalece em vastas áreas da região Amazônica.

Dentre estas espécies de vegetação, a Tiririca por ser considerada como uma planta invasora bastante agressiva e uma das mais problemáticas plantas daninhas existentes, tem sido verificado que sua presença pode prejudicar o desenvolvimento de vários tipos de cultivares como algodão, mandioca, cana-de-açúcar e abacaxi (Paixão et al., 1995).

Para as plantas alimentares (hortaliças), sabe-se que como qualquer planta, para ter seu ciclo de vida normal, fase vegetativa e reprodutiva, é preciso que as condições ambientais sejam aquelas de seu local de origem. Na região Amazônica, basicamente existem duas modalidades de cultivo de hortaliças, hortas caseiras (individuais ou comunitárias) e as hortas comerciais, as quais visam lucro com a venda das hortaliças. Dentre as hortaliças de maior produção pelos olericultores amazônicos podem ser citadas as seguintes hortaliças e que são agrupadas de acordo com a parte mais utilizada na alimentação:

- a. Tubérculos - macaxeira, cará e batata;
- b. Folhas – couve, caruru, cebolinha, salsa, cheiro verde e taioba;
- c. Frutos – maxixe, quiabo, chuchu e pimenta-de-cheiro.

A batata, *Solanum tuberosum* L., é a terceira fonte alimentar mais importante do mundo, sendo superada apenas pelo arroz e o trigo. No Brasil, dentre as hortaliças, a batata é a mais importante sob o ponto de vista econômico, com uma produção estimada em 2,7 milhões de toneladas. É um alimento saudável, nutritivo, excelente fonte de vitamina C e de sais minerais, e rico em fibras. A cultura da batata exige solos ricos em nutrientes, sendo cultivado preferencialmente em solos areno-argilosos e com pH entre 5,5 a 6,0 (Tavares et al., 2002). Adapta-se bem nas condições climáticas amazônicas e a maioria das raízes se desenvolve nos primeiros 10 cm do solo (Pimentel, 1985).

A mandioca apresenta-se dentre os vegetais de maior importância à dieta da população de baixa renda na região Amazônica. A raiz da mandioca é rica em carboidratos digeríveis (Teles, 1972), os quais são as suas principais fontes de calorías. Tanto raízes quanto folhas são utilizadas na alimentação humana, sendo que aproximadamente 30% da raiz são aproveitadas (Teles, 1995).

A mandioca ou macaxeira pertence a uma única espécie, *Manihot esculenta*. As características morfológicas da planta são muito semelhantes, residindo na maior ou menor concentração de ácido cianídrico (HCN) a diferença fundamental entre as duas formas.

Entre algumas de suas características importantes podemos citar:

- a. Outros nomes populares: aipi, aipim, castelinha, macaxeira, maniva, maniveira, pão-de-pobre. Mandioca e yuca (espanhol), manioc (francês), cassava (inglês), manioca (italiano);
- b. Constituintes químicos: acetona, ácido hidrocianico, ácido oxálico, amido, glucosídeos, linamarina, óleo essencial, proteínas, saponinas, sais minerais, triptofano, vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina, niacina), C;
- c. Parte utilizada: raízes, folhas;
- d. Contra-indicações e cuidados: a mandioca brava tem que passar por um tratamento especial (choque térmico ou mecânico) para a retirada do veneno;
- e. Efeitos colaterais: algumas substâncias da mandioca brava causam intoxicação, dependendo da concentração presente na planta. A linamarina pode levar à morte;
- f. Modo de usar: - folhas: maniçoba (prato típico do Estado do Pará); - raiz na alimentação: cozida, frita, paçoca, farinha, purê, bolinhos, pudins, sopas, suflês, pães, bolos, biscoitos, bolinhos de goma, mingau; - raiz da mandioca brava: fécula, farinha, tapioca, polvilho (ou goma).

As folhas alimentares estudadas neste trabalho foram:

Couve (*Brassica oleracea*) - é uma hortaliça folhosa amplamente consumida por todas as camadas sociais da população amazônica e quando consumida crua fornece mais vitamina C do que as frutas cítricas. Além disso, pode ser empregada em uso medicinal (laxante, no combate a asma, bronquite e outros).

As variedades cultivadas na região são adaptadas à temperatura elevada e não são tão exigentes quanto ao tipo de solo, podendo ser obtidos rendimentos satisfatórios tanto em solos de textura média como nos de textura argilosa (Pimentel, 1985).

Cebolinha (*Allium schoenoprasum*) - é uma hortaliça condimentar, sua importância reside em acrescentar ou realçar o sabor dos alimentos e não propriamente no seu valor alimentício. Embora seja uma planta de clima temperado, existem variedades adaptadas ao trópico e têm sido cultivadas com

sucesso na grande maioria dos solos de terra-firme com desenvolvimento foliar abundante e viçoso (Pimentel, 1985).

Cheiro verde (*Coriandrum sativum*) - por ser considerada uma erva aromática, sua utilização consiste em melhorar ou acrescentar sabor aos alimentos. Assim como a cebolinha e salsa, o cheiro verde não tolera transporte à longa distância, sendo cultivada próximo ao mercado consumidor. Portanto, Belém e outras capitais amazônicas são abastecidas por cultivos em sua própria área e nos municípios vizinhos (Pimentel, 1985).

Taioba (*Colocasia esculenta*) - As folhas comestíveis de taioba possuem maior capacidade nutricional do que as suas próprias raízes (rizomas), chegando a ser mais nutritiva do que a couve em algumas regiões do Brasil. Apesar da facilidade de cultivo, o consumo das folhas é praticamente restrito a colônia japonesa da Amazônia e os solos preferidos pela maioria dos cultivares são aqueles de textura média, ricos em matéria orgânica e com acidez de 5,5 a 6,5 (Pimentel, 1985).

Para as hortaliças consideradas como frutos podemos descrever as seguintes: Maxixe (*Cucumis anguria* L.) - é uma planta de clima quente, suportando temperatura e pluviosidade elevada. Esta se adapta a quase todos os tipos de solo, preferindo, porém aqueles profundos, leves e areno-argilosos com pH de 5,5 a 6,5. É um alimento basicamente energético, sendo uma fonte valiosa de vitaminas e sais minerais. No Brasil, foi introduzido há cerca de 300 anos, por ocasião do tráfico de escravos africanos, e a maior área de produção ocorre nas regiões brasileiras de forte influência da cultura africana, como o norte, nordeste e sudeste do país (Modolo e Costa, 2003).

Quiabo (*Abelmoschus esculentus*) - Como a grande maioria das hortaliças-frutos, o quiabo apresenta pequenas quantidades de açúcares, proteínas e gorduras e ainda ampla utilização medicinal. É uma das hortaliças mais tradicionais da região Amazônica, sendo uma planta de clima tropical e não exigente quanto às condições físicas e químicas do solo, podendo ser cultivada em solos que vão de textura média a argilosa (Pimentel, 1985).

Neste trabalho, ainda será comentada a importância que algumas frutas tropicais representam na produção agrícola da região Amazônica. De acordo com a literatura, consumo destas frutas (laranjas, bananas, cupuaçu, açaí, muruci, jambo, entre outras), pode estar relacionado com o baixo teor de mercúrio encontrado em amostras de cabelo da população (Passos et al., 2003). Desse modo, foi avaliada a presença de mercúrio em algumas amostras de frutas (laranjas, bananas e coco) selecionadas em função ao consumo e importância na dieta da população na região estudada. No próximo item será apresentada uma descrição quanto à importância de estudos apresentados na literatura para outros tipos de alimentos (peixes), os quais são altamente consumidos pelas comunidades mais carentes da região Amazônica.

3.2.2. Peixes

Na região Amazônica, como mencionado anteriormente, os peixes são considerados como a principal fonte de alimentação às comunidades que vivem distantes e isoladas, como os ribeirinhos e indígenas, e conseqüentemente, a principal via de intoxicação por mercúrio através de peixes contaminados (Akagi et al., 1995; Bidoné et al., 1995; Castilhos et al., 1998).

Vários estudos realizados sobre a contaminação por mercúrio em peixes, têm relatado que este metal entra na cadeia trófica, o qual pode sofrer processos como bioconcentração e bioacumulação, principalmente na forma mais tóxica, metilmercúrio. É especialmente perigoso considerando que esta forma metilada representa 73-98% do mercúrio total contido em peixes (Barbosa et al., 1998; Maurice-Bourgoin et al., 2000) e que a população da região Amazônica tem um consumo diário de aproximadamente 200g de peixe (Malm, 1998).

Dentre as espécies de peixes estudadas na região, os peixes carnívoros são mais comumente encontrados na dieta da população. Estes por ocuparem o alto nível trófico da cadeia alimentar, normalmente apresentam os maiores teores de mercúrio em seu tecido muscular em relação às espécies de outros hábitos alimentares, não carnívoras (Brabo et al., 1999; Maurice-Bourgoin et al., 2000).

Recentes estudos têm demonstrado que peixes de vários ecossistemas podem reter concentrações de mercúrio de preocupação toxicológica mesmo em áreas consideradas sem a influência de fontes antropogênicas, como atividades garimpeiras. Em ambos os casos, áreas com ou sem influência de garimpo, as concentrações de mercúrio encontradas em vários peixes de águas doce, excederam o limite máximo de mercúrio estabelecido para consumo humano segundo a organização mundial de saúde, $0,50\mu\text{g g}^{-1}$ (WHO, 1990; Brasil, 1975).

PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiais (Vidrarias e Acessórios)

Balões volumétricos de 100mL (não calibrados), 500 e 1000mL;
Provetas de 100mL;
Erlenmeyers de 250mL;
Beckers de 50 e 400mL;
Pipetas volumétricas de 10 e 20mL;
Micropipetas de 1mL e reguláveis de 2-10mL (marca: Ependorff);
Bureta de 100mL;
Espátulas descartáveis;
Tesouras cirúrgicas em aço inoxidável;
Luvas cirúrgicas e de látex;
Barra magnética;
Papel de filtro Whatman 41;
Placas de Petri;
Suporte universal com garra;
Célula de absorção de quartzo;
Suporte para a célula de absorção;
Termômetro de escala mínima até 100 °C;
Bastão de vidro;
Peneiras de nylon de 2 mm;
Jogo de Peneiras (Bertel) de >300, >150, >75 e <75 μm ;
Copos descartáveis de café;
Tábua de carne em plástico;
Faca grande em aço inoxidável.

2. Reagentes

Todos os reagentes utilizados para análise de mercúrio por FIA-CVAAS foram específicos e de baixos teores de Hg (<0.00005%).

Ácido Nítrico - 65%, PA (Merck SA);

Ácido Clorídrico, fumegante, 70 %, PA (Merck SA);

Ácido Perclórico, 70%, PA, (Merck SA);

Ácido Sulfúrico – 95-97%, PA, (Merck SA);

Bohidreto de Sódio-NaBH₄ PA, (Merck SA);

Cloreto de Estanho PA-SnCl₂, 2H₂O (Synth);

Hidróxido de Sódio-NaOH PA, (Merck SA);

Ácido sulfâmico- NH₂SO₃H - PA (Carlo Erba);

Detergente Alcalino EXTRAN 5% (Merck AS);

Dicromato de Potássio PA, (Merck SA);

Permanganato de Potássio-KMnO₄ PA (Merck SA);

Gás argônio, 5.0 analítico (gás inerte sob alta pressão- White Martins).

2.1. Material de Referência Certificado (Padrões Utilizados)

Solos - Montana Soil 2710 (32,6±1,8 mg Hg kg⁻¹) - National Institute of Standards and Technology (NIST);

Peixes - Dorm2-Dogfish muscle (4,64±0,26 mg Hg kg⁻¹) - National Research Council Canada;

Folhas - Spinach Leaves (0,030±0,003 mg Hg Kg⁻¹) - National Institute of Standards and Technology (NIST).

3. Equipamentos

Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo 220 FS fabricado pela VARIAN, utilizando corrente de lâmpada de 4mA e comprimento de onda de 253,7 nm;

Sistema com geração de vapor a frio em injeção em fluxo, composto de bomba peristáltica, tubos de tygon para bomba peristáltica, válvula de injeção com alça de amostragem de capacidade de 500 μ L, sistema de tubulações de entrada no separador de fases, tubulação que conecta a saída do separador de fases à célula de absorção; separador de fases de vidro com esferas de vidro;

Espectrômetro de Fluorescência Atômica de Raios X, modelo EDX-900 fabricado pela Shimadzu;

Sistema de Difractometria de Raios X, modelo D/MAX-2000;

Ultra-som;

Rotâmetro;

pH-metro de marca METRONAL, E-120;

Chapa aquecedora QUIMIS;

Balança eletrônica BG400 GEHAKA, (400 \pm +0,001);

Aparelho de GPS (Global Positioning System), modelo: GPS Garmin ETrex;

Liofilizador, modelo MLW-tipo LGA 05 (60Hz- 1200W).

4. Amostragem

Os procedimentos realizados desde a amostragem, estocagem e o tratamento prévio das amostras foram realizados segundo as normas estabelecidas para o controle de qualidade em amostras de solos e alimentos (Ure, 1994; CETESB, 1999).

Foram realizadas três campanhas de amostragens em Cachoeira do Piriá (Maio/2001, Junho/2002 e Junho/2004). As amostras de solos, alimentos (hortaliças e frutas) e da vegetação utilizada como pastos da região, foram armazenadas em sacos plásticos de polietileno, transportadas para o laboratório do Grupo de Caracterização Química e Isotópica (GCQI-IPEN/SP) e mantidas em freezer à temperatura de -4°C . Este método é utilizado para garantir a estabilidade da amostra e minimizar as mudanças microbianas durante o armazenamento (CETESB, 1999).

Neste trabalho, o plano de amostragem do solo seguiu os seguintes fatores (CETESB, 1999):

- Distribuição dos pontos de amostragem;
- Número de pontos de amostragem;
- Profundidade de amostragem

Inicialmente, foi estabelecido um esquema de distribuição dos pontos de amostragem simples. Neste tipo de amostragem, a locação dos pontos é realizada de acordo com o conhecimento já existente das prováveis fontes de contaminação na área de estudo (CETESB, 1999). Os pontos de amostragem foram selecionados em função da presença de atividades agrícolas de subsistência e de garimpo na região assim como a disponibilidade e acesso às amostras estudadas (solos, alimentos e pastos).

As amostras de solos foram coletadas a partir do principal garimpo da região em direção às áreas urbanas e agrícolas de subsistência, compreendendo a área de garimpo, área urbana da cidade e locais de antiga cava de garimpo, os quais são utilizados para plantio de hortaliças. Para isso, foi utilizado um aparelho

de sistema de posicionamento global (GPS-Global Positioning System) registrando as distâncias dos locais de amostragem com maior precisão.

Em cada ponto de amostragem foram coletadas três subamostras de solo, aproximadamente 50 cm de distância entre um ponto e outro, formando a amostra composta de aproximadamente 2 kg de amostra total. Esta amostragem foi realizada pelo emprego de pás, sendo removida a camada superior do solo utilizando-se uma enxada ou instrumento similar. Em seguida, fez-se um corte de 50 cm no terreno e coletou-se o solo com uma pequena pá de aço inoxidável até a profundidade desejada (20 cm), perfil comum de áreas agrícolas. De acordo com a CETESB (1999), este método é considerado o mais simples e direto, sendo empregado para todos os tipos de solos existentes e, viável apenas para solos superficiais (1,50 m de profundidades).

Na primeira amostragem (Maio/2001), os solos foram coletados a uma distância de 3 km do principal garimpo em direção norte da cidade de Cachoeira do Piriá. Enquanto que, na segunda amostragem (Junho/2002), uma maior distribuição das amostras de solos foi realizada em relação à referência, o principal garimpo, abrangendo distâncias de 3, 1 e 0,5km nas áreas agrícolas de subsistência, urbanas e de garimpo. Neste período, o aparecimento de novo garimpo na área urbana e a presença de antiga cava de garimpo na área agrícola da região foram registrados na cidade. No anexo 1 é apresentada uma foto de antiga cava, atualmente quintal de morador utilizado para cultivo de tubérculos.

Finalmente, durante a terceira amostragem (junho/2004) foi constatado que o garimpo utilizado como referência nas amostragens anteriores, estava desativado e em expansão para outras áreas. Além disso, novas moradias estavam sendo construídas sobre o local do garimpo desativado (anexo 2). Na foto apresentada no anexo 3 pode-se visualizar as diferenças identificadas na cava do principal garimpo registrada na primeira e terceira amostragens.

Além das amostras de solos, algumas amostras da vegetação rasteira local como grama e capim, foram coletadas visando avaliar a presença de mercúrio, uma vez que, durante as campanhas, foi registrado o consumo das mesmas por certos animais domésticos (porcos, galinhas e cabritos) da região.

Várias amostras de alimentos como couve, cebolinha, cheiro-verde e alguns tubérculos (mandiocas e batatas), foram coletadas em áreas utilizadas de plantio (áreas agrícolas da região), a fim de avaliar a correlação entre os teores de mercúrio encontrados nos alimentos e em seus respectivos solos. Ainda nesta área, foram coletadas também algumas amostras de frutas (coco, laranjas e bananas), as quais estão dentre as mais consumidas pela comunidade deste município.

Dentre as amostras de alimentos de maior importância para a comunidade local, foram coletadas também amostras de peixes provenientes de rios e lagoas artificiais (antigas cavas de garimpo). A amostragem destes alimentos foi realizada no período de chuvas (novembro/2002), sendo que as lagoas ainda estavam cheias e amplamente utilizadas para pesca local. Estas amostras foram armazenadas em sacos plásticos e congeladas, ainda no local, para o transporte, e posterior caracterização científica das espécies.

Os pontos de amostragens com suas respectivas coordenadas obtidas por GPS e as amostras (solos, pastos e alimentos) coletadas em Cachoeira do Piriá são apresentadas na TAB. 4. e um diagrama esquemático destes pontos de coleta pode ser visualizado na FIG. 5, considerando a partir do principal garimpo (S) em direção à área urbana e agrícola nos sentidos N e NO.

TABELA 4. Localização dos pontos de Amostragem para as Amostras de Solos, Pastos e Alimentos Coletados em Cachoeira do Piria.

Coordenadas	Local de coleta	Amostras (N)					
		Solos	Pastos (folhas)	Frutas	Peixes	Verduras	Tubérculos
01 44' 36,1" s 046 32' 16,1" w	3km distantes ao principal garimpo	(9)					Mandioca (2) Batata (2) Macaxeira (2)
01 44' 43,8" s 046 32' 26,2" w	2,5km e próximo ao novo garimpo	(5)					Mandioca (3)
01 45' 34,8" s 046 32' 21,7" w	1,3km (principal área agrícola)	(17)	Capim-gordura Tiririca	Coco (2) Laranjas (3) Bananas (10)		Couve (maço) Cheiro verde (maço) Maxixe (4) Quiabo (10)	Mandioca (6) Macaxeira (2) Mandioca vermelha (2) Batata doce (2) Mandioca (14) Batata doce (6)
01 45' 37,4" s 046 32' 22,2" w	800m (Estrada BR316)	(4)					
01 45' 45,2" s 046 32' 27,7" w	Rua de acesso ao garimpo (500km)	(2)	Capim-gordura Gramma de São Carlos			Taioba (3)	Mandioca (3) Batata doce (2) Macaxeira (2)
01 46' 01,6" s 046 32' 24,1" w	30m do principal garimpo	(8)					
01 46' 02" s 046 32' 23,3" w	Garimpo Principal	(11)	Capim-gordura				
01 46' 11,9" s 046 32' 21,9" w	Lagoas ao redor do Garimpo				95		

Nota: N= Número de amostras analisadas.

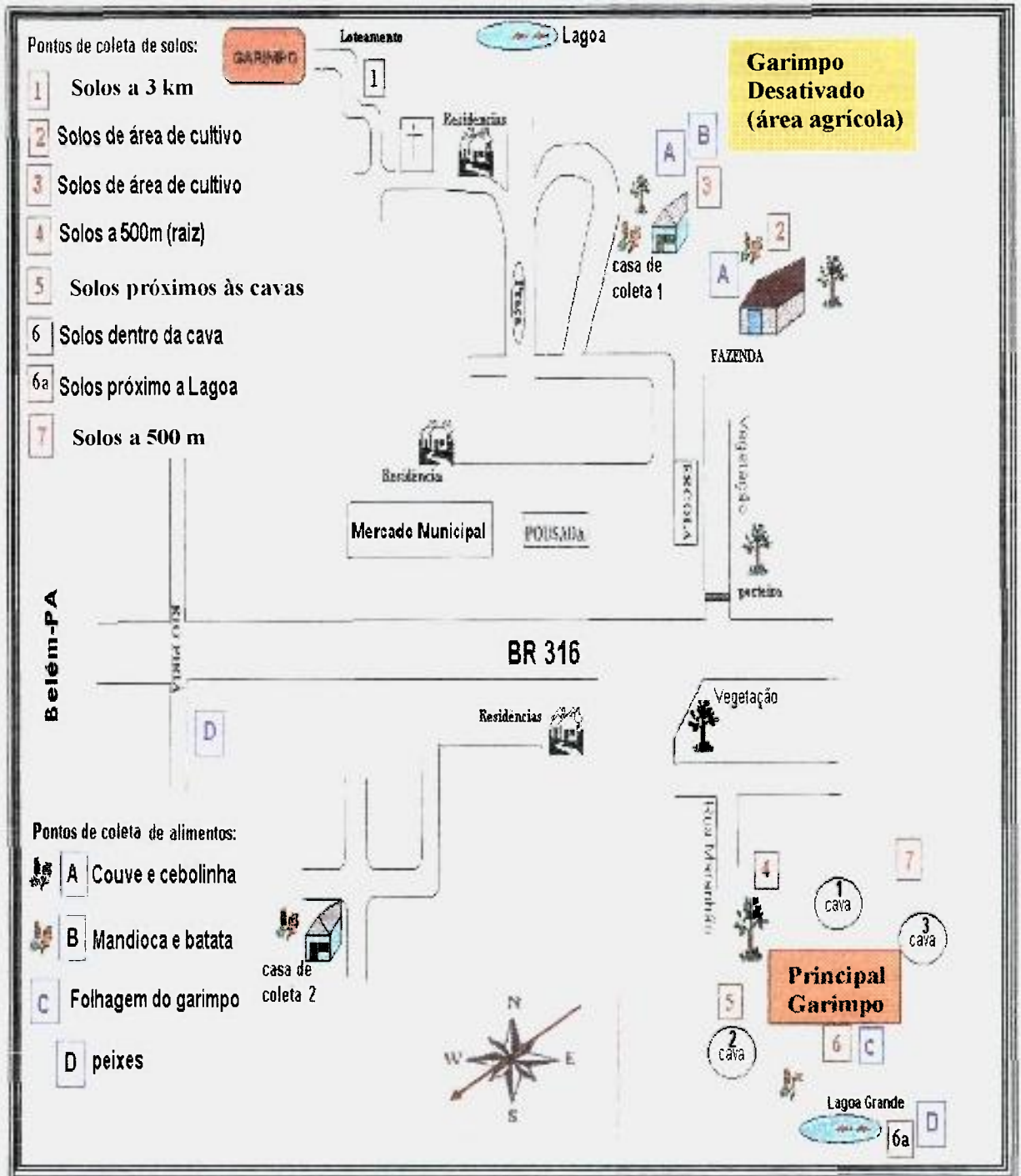


FIGURA 5. Diagrama Esquemático e Geral dos Pontos de Amostragem na Cidade de Cachoeira do Piriá (a partir do principal garimpo (S) em direção à área urbana e agrícola, sentidos N e NO).

5. Tratamento Prévio das Amostras Coletadas em Cachoeira do Piriá

5.1. Amostras de Solos

As amostras de solos após a coleta foram secas à temperatura ambiente levando em média 48 horas para secagem, evitando assim perdas de mercúrio por volatilização (Gonçalves et al., 1998). O procedimento adotado recomenda secagem à temperatura ambiente espalhando as amostras, em camadas de até 15 mm, em locais que não absorvam umidade, evitando contaminação e a incidência direta da luz solar.

Os fragmentos como raízes, gravetos de madeira foram removidos através de uma peneira de 2 mm. Em seguida, as amostras foram peneiradas para classificação granulométrica em peneiras de aço inoxidável. As frações obtidas foram as seguintes: areia média ($>0,300\text{mm}$ e $<2\text{ mm}$), areia fina ($<0,300\text{mm}$ e $>0,150\text{mm}$) e silte ($<0,075\text{mm}$), classificação adotada pela norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (ABNT, 2004).

De acordo com a literatura, a fração $<0,075\text{mm}$ representa a parte mais significativa das interações entre metais traços e os solos em virtude da maior área de contato existente (De Gregori et al., 1996; Rodrigues Filho e Maddock, 1997). Além disso, vários autores têm demonstrado que os maiores teores destes metais, especialmente o mercúrio, são encontrados na fração mais fina (Roulet e Lucotte, 1995; Valle et al., 2005).

Devido à grande utilização do solo nesta região (agricultura, exploração garimpeira e atividade urbana), a determinação de mercúrio total foi realizada na fração granulométrica mais fina ($<0,075\text{ mm}$) visando padronizar a fração das amostras de solos em estudo. Estas frações foram homogeneizadas em cadinho e pistilo de ágata, uma vez que instrumentos metálicos possibilitam contaminações das amostras, e posteriormente pesadas e armazenadas em sacos plásticos de polietileno para serem analisadas.

5.2. Amostras de Alimentos e Vegetação

Para as amostras de alimentos (hortaliças, frutas e peixes) e vegetação rasteira (capim e grama), dois procedimentos foram adotados visando avaliar qual o método mais eficiente para armazenagem das amostras e análise de metais, os quais são descritos a seguir:

A) As amostras foram lavadas e secas em estufa a uma temperatura de 40 °C e após a secagem foram picotadas com uma faca de aço inoxidável para facilitar o procedimento de moagem das mesmas;

B) As amostras foram lavadas, picotadas, congeladas e liofilizadas. Após este processo de liofilização, estas foram homogeneizadas em cadinho de porcelana e armazenadas em frascos de polietileno previamente descontaminados. Entretanto, no tratamento dos peixes, estes foram pesados e separados os filés das vísceras, antes da liofilização.

O processo de liofilização (B) apresenta como objetivos:

- Minimizar as possíveis perdas do analito de interesse em diferentes tipos de amostras ocorrida durante a secagem em estufa;
- Conservação de amostras ambientais e biológicas por um maior período de tempo;
- Garantir maior homogeneidade das amostras.

As condições experimentais otimizadas no laboratório para a operação do liofilizador foram: temperatura igual a -5 °C, sistema de vácuo com pressão de trabalho estável entre 10-100 Pa, aquecimento das placas de 0,5 A de corrente para cada placa e tempo de duração do processo de aproximadamente 24h. Uma vez estabelecido o procedimento de liofilização, foi realizado um estudo de adição de padrão a fim de avaliar a recuperação do analito em interesse nas condições instrumentais otimizadas.

Os ensaios de adição de padrão adotados no procedimento de liofilização foram realizados com adição de 2,20 µg g⁻¹ de mercúrio em uma amostra de

mandioca priori a liofilização, seguindo o procedimento B citado acima. Após a liofilização, foi obtido um teor médio de umidade de 50%, o qual está consistente com Hoover (2001) que encontrou teor de umidade em amostras de tubérculos variando de 45-70%. Após a liofilização, a amostra de mandioca foi homogeneizada em cadinho de porcelana para futuras análises de mercúrio total.

A partir da determinação de mercúrio total na amostra de mandioca liofilizada utilizada de teste, foi obtida uma taxa de recuperação (R) do analito de 101%, não sendo observadas perdas ou contaminações indesejáveis do elemento em interesse.

A liofilização, apesar de aumentar o tempo de preparo das amostras, é um processo conveniente por fornecer amostras secas. Por meio deste processo, pode-se garantir a homogeneidade das amostras, armazenagem por um longo período de tempo e podendo ser de fácil manuseio durante a pesagem. Este procedimento também foi aplicado para as amostras restantes de alimentos (frutas, verduras e peixes) e pastagens (gramas e capins) coletadas durante as amostragens, nos quais foram obtidos teores médios de umidade de 40% para verduras e pastagens, 50% para as frutas estudadas e 80% para as amostras de peixes, após o processo de liofilização. De acordo com os excelentes resultados obtidos neste estudo, o processo de liofilização para amostras de alimentos está sendo adotado no laboratório do GCQI no IPEN.

6. Procedimento para Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Solos, Alimentos e Vegetação Rasteira dos Locais de Amostragem.

Neste trabalho diferentes metodologias foram utilizadas levando em consideração a matriz estudada e o elemento de interesse. Para isso, padrões de referência de solos (Montana Soil 2710), peixes (Dorm-2) e vegetais (Spinach Leaves) foram utilizados para o estudo de validação das metodologias aplicadas.

As determinações de mercúrio total nas amostras de solos, alimentos e da vegetação rasteira da região foram realizadas por meio da técnica Espectrofotometria de Absorção Atômica com geração de vapor frio em sistema

de injeção em fluxo (FIA-CV-AAS). Esta técnica apresenta-se como uma das técnicas analíticas bastante difundidas para a determinação de Hg, com boa sensibilidade, exatidão e limite de quantificação de $0,03\mu\text{g g}^{-1}$ para amostras de cabelos (Campos, 2001). Para estas análises, foi utilizado como agente redutor, solução de cloreto estânico (SnCl_2 a 25% em meio ácido-HCl a 25%), para promover a redução do mercúrio na forma de Hg^{2+} para o mercúrio no estado de vapor.

Os procedimentos analíticos para a determinação de mercúrio total em amostras de solos basearam-se no método de Hortellani, (2003) e para alimentos e vegetação no método de Ulrich et al., (2003), os quais são descritas nos fluxogramas 1 e 2, respectivamente (FIG. 6). Estes procedimentos são adotados no laboratório do GCQI-IPEN/SP, no qual tem sido implantado, desde 1987, o programa de qualidade em todas atividades de rotina e pesquisa, seguindo as normas de orientação do INMETRO (2003) para a validação dos mesmos e a estimativa das incertezas associadas (Ulrich et al., 2003).

É importante ressaltar a necessidade de atenção e cuidados quanto ao manuseio com ácidos concentrados citados nos procedimentos. É preciso considerar a periculosidade dos mesmos, evitando a ocorrência de graves acidentes de trabalho. Desta forma, os ácidos devem ser adicionados à amostra utilizando os equipamentos de proteção individual (EPI) em intervalos de tempo adequados às suas especificações.

TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

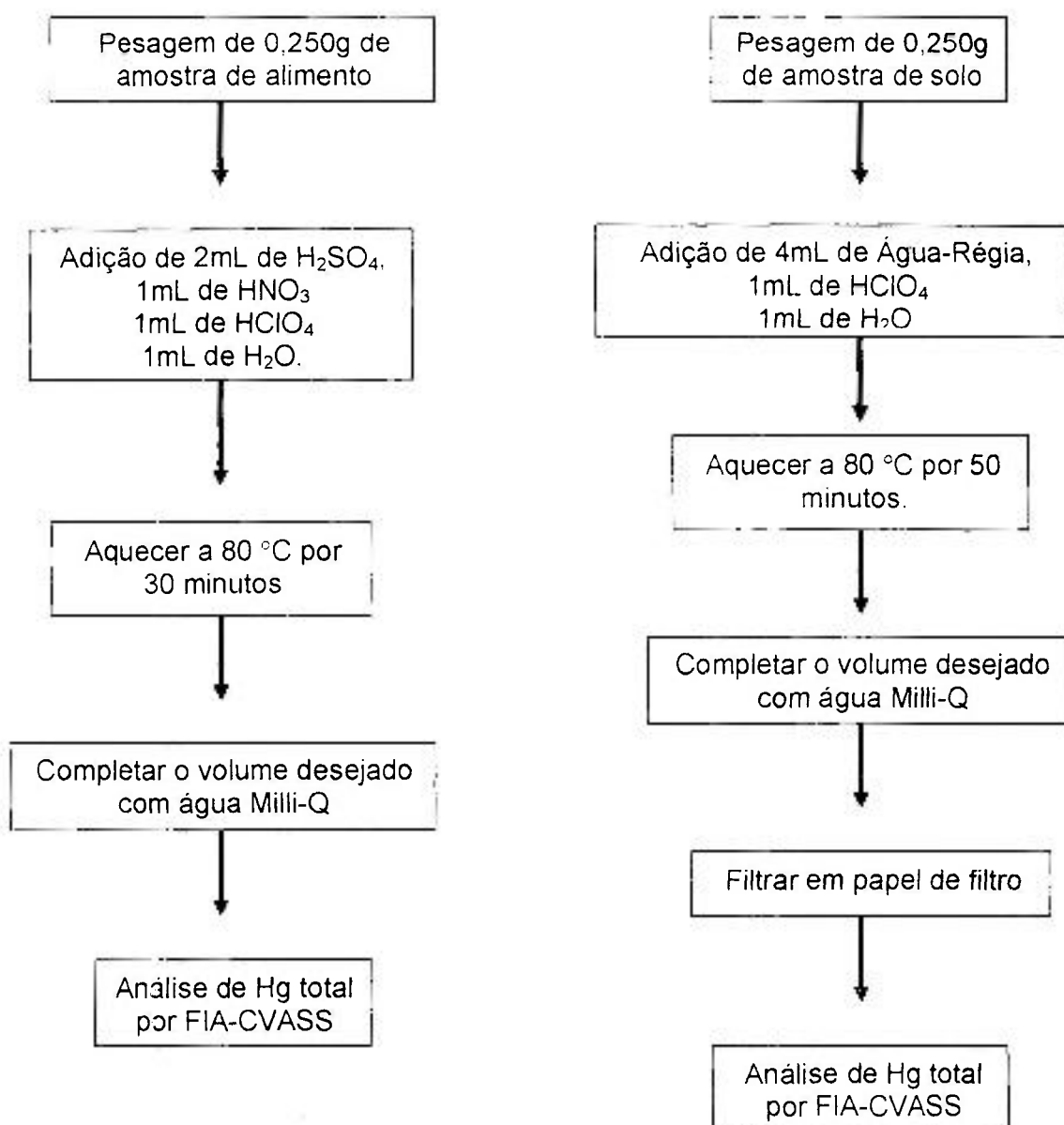


FIGURA 6. Procedimentos Analíticos Adotados para Determinação de Mercúrio em Amostras de Alimentos e Vegetação (fluxograma 1) e em Amostras de Solos (fluxograma 2).

7. Validação da Metodologia Analítica para a Determinação de Mercúrio nas amostras estudadas.

A validação é a comprovação, através dos critérios definidos pelo laboratório na avaliação de um método analítico, no qual conduz a resultados confiáveis, rastreáveis e interpretáveis adequados à qualidade pretendida (Ribani et al., 2004).

A ANVISA (2003) define o termo validação como *A validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados.*

Neste trabalho, para a validação das metodologias utilizadas na determinação de mercúrio total, foram realizados ensaios utilizando critérios (figuras analíticas de mérito) recomendados de acordo com as orientações do documento DOQ-CGCRE-008, adotados pelo INMETRO (2003). Estes, também conhecidos por parâmetros de desempenho analítico, foram estabelecidos pelo laboratório, os quais são descritos abaixo: limite de detecção, limite de determinação, precisão e exatidão, reprodutibilidade, repetibilidade, sensibilidade e linearidade, e as incertezas associadas.

7.1. Limite de detecção (LD)

É definido como a concentração mínima declarada com 95 ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. Este pode ser determinado a partir de valores da média e desvio padrão de 7 replicatas da solução branco da amostra, de acordo com a equação 1

$$LD = \bar{X} + ts \quad (1)$$

Onde: \bar{X} = média dos valores

s = desvio padrão

$t = 3,143$ (99% de confiança)

7.2. Limite de quantificação (LQ) ou de Determinação

É a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade. Este pode ser calculado a partir da equação (1), com valor de t entre 6 a 10.

É importante comentar que a determinação do LQ representa um compromisso entre a concentração, a precisão e a exatidão exigidas, o que significa que, quando decresce o nível de concentração do LQ, a medição torna-se menos precisa. Portanto, se houver necessidade de maior precisão, uma concentração maior deve ser registrada para o LQ (Ribani et al., 2004).

7.3. Exatidão

Representa o grau de concordância entre o resultado encontrado em um determinado ensaio e o valor de referência aceito como verdadeiro. Para a comparação destes valores podem ser utilizados materiais de referência, comparação de métodos, ensaios de recuperação do analito (R) e adição padrão. O número de ensaios varia segundo a legislação ou diretriz adotada e também com as características da pesquisa a ser realizada, por exemplo, no caso da ANVISA (2003) são adotados ensaios em triplicata.

Quando as interações com a matriz são significativas e quando houver dificuldade de encontrar um padrão adequado ou uma matriz isenta da substância de interesse, se faz necessário utilizar o método de adição de padrão. Neste método, quantidades conhecidas da substância são adicionadas em diferentes níveis numa matriz da amostra, antes do procedimento de preparo da amostra (Ribani et al., 2004).

Para o cálculo da taxa de recuperação do analito no material certificado de referência e no método de adição de padrão, são utilizadas as equações 2a e 2b, respectivamente:

$$R(\%) = \frac{\text{valor obtido experimentalmente}}{\text{Valor verdadeiro}} \times 100 \quad (2a)$$

$$R(\%) = \frac{(\text{valor obtido experimentalmente} - \text{valor inicial})}{\text{Valor adicionado}} \times 100 \quad (2b)$$

Além da taxa de recuperação, outra forma de avaliar a exatidão é através do erro relativo (ER), o qual é expresso em porcentagem e dado pela seguinte equação:

$$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde: X_{lab} é o valor obtido experimentalmente

X_v é o valor aceito como verdadeiro (valor certificado)

7.4. Precisão

É utilizada para avaliar a dispersão dos resultados entre ensaios independentes em condições definidas repetidos de uma mesma amostra ou padrões. Esta é expressa, geralmente, como desvio padrão relativo (termo em inglês: RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV), dos resultados obtidos.

Normalmente, em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20% e uma maneira simples de melhorar a precisão é aumentar o número de replicatas. Além disso, os métodos de quantificação não têm regras ou guias, exceto que o método final selecionado deve fornecer a melhor exatidão possível e um alto nível de precisão (Ribani et al., 2004).

7.5. Linearidade e Sensibilidade

A linearidade de um método analítico consiste na habilidade em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma determinada faixa de concentração. Enquanto que a sensibilidade de um método demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito, podendo ser expressa pela inclinação da curva de regressão linear de calibração.

A linearidade pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração ou calculada a partir da equação da regressão linear. Para isso, utiliza-se frequentemente o coeficiente de correlação linear (r). Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (Ribani et al., 2004).

7.6. Estimativas de Incertezas Globais Associadas aos Ensaio Analíticos

A incerteza de uma medida pode ser definida como um parâmetro associado com o resultado da medida, a qual caracteriza a dispersão dos valores atribuídos ao mensurando (EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000). Este parâmetro engloba todas as flutuações apresentadas pela medida considerando as influências individuais específicas de cada etapa do procedimento analítico. Dessa forma, todos os fatores envolvidos nas etapas intermediárias devem ser considerados: calibração de balança (incerteza da massa), material volumétrico (incerteza de volume e alíquotas), calibração e curvas analíticas (incertezas nos valores de referência) e o equipamento utilizado (variações randômicas).

Neste trabalho, as incertezas globais associadas aos ensaios analíticos para a determinação de mercúrio nas amostras estudadas foram calculadas de acordo com as normas adotadas por EURACHEM/CITAC GUIDE (2000) e as equações utilizadas para os cálculos de incertezas estão descritas no anexo 4 deste trabalho.

8. Metodologias Adotadas para Determinação dos Parâmetros Físico-químicos nas Amostras de Solos.

Neste trabalho, foram realizadas análises para a determinação de alguns parâmetros físico-químicos do solo a fim de avaliar os teores de outros metais associados à geoquímica local. O pH e Eh foram determinados em solução salina (0,01M CaCl₂) através de potenciômetro com eletrodos de vidro e calomelano, de acordo com a metodologia sugerida por Rajj et al., (1987). Este método proporciona um coeficiente de variação inferior a 2% e determinação mais precisa quando comparado com a determinação do pH realizada em água.

Para análises dos teores de carbono orgânico e matéria orgânica nas amostras de solos, a metodologia utilizada baseou-se na oxidação das substâncias orgânicas pelo ácido crômico, que é produzido pela mistura de solução de dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado. O ácido crômico reage com a matéria orgânica e a quantidade em excesso de dicromato de potássio é titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal em presença de ácido fosfórico e difenilamina como indicador (EMBRAPA, 1997).

As análises de metais como Al, Fe, Mn, Si e outros em amostras de solos, sólidas em forma de pastilhas compactadas, foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de raios X de energia dispersiva (XRF-ED). Estas análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de raios X, Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN/CNEN-SP e o equipamento utilizado foi o EDX-900.

Os parâmetros de operação são listados a seguir:

- tubo de raios X de Ródio (Rh);
- tensão de 5KV;
- corrente ajustada automaticamente de no máximo de 1mA;
- filtros e colimadores automáticos;
- detector de silício;
- resfriamento termoelétrico;
- tempo de medida de 40s.

METODOLOGIAS - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Além disso, para identificar os principais minerais presentes nas amostras de solos da região, estas foram preparadas em forma de pó com granulação homogênea, utilizando a técnica Difração de raios X. Esta consiste de um sistema de difratometria aplicado para uma diversidade de análises envolvendo a técnica difração de raios X, a qual pode ser acoplado a acessórios especialmente projetados e totalmente computadorizados. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de raios X, Departamento de Materiais do IPEN/CNEN-SP em equipamento de modelo D/MAX-2000. Para isso, foi utilizada a radiação proveniente de um tubo de Cu ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), filtro de Níquel e monocromador de grafite.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. Avaliação das Metodologias Analíticas Utilizadas para a Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Solos, Alimentos e Vegetação Rasteira do Município de Cachoeira do Piriá.

1.1. Estudo das figuras analíticas de méritos para a validação do método analítico nas amostras estudadas.

Conforme descrito na parte experimental deste trabalho, para a validação dos ensaios analíticos foram realizadas análises das figuras analíticas de méritos selecionadas pelo laboratório, segundo os critérios recomendados pelo INMETRO (2003).

O limite de detecção e de quantificação dos procedimentos analíticos tanto para as amostras de solo como para as amostras de alimentos e da vegetação (capim e grama) foram obtidos a partir da preparação de 7 replicatas da solução branco (somente reagentes). Os valores de precisão e exatidão dos procedimentos propostos foram obtidos a partir da análise de 7 replicatas da amostra e do padrão certificado de referência, de acordo com a matriz estudada, respectivamente (INMETRO, 2003).

Os valores obtidos para o limite de detecção e quantificação, precisão e exatidão para determinação de mercúrio nas amostras de solos encontram-se na TAB 5 e nas amostras de vegetais e peixes na TAB 6.

TABELA 5. Figuras analíticas de mérito obtidas para o procedimento de determinação de mercúrio em amostra de solos (N=7).

Limite de Detecção ($\eta\text{g g}^{-1}$)	Limite de Quantificação ($\eta\text{g g}^{-1}$)	Exatidão		Precisão	
		Concentração Obtida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R (%)	Erro relativo (%)	Desvio padrão relativo (%)
0,6	1,2	33,26±0,99	102	2,27	3,0

Nota: Padrão Certificado de Referência Utilizado: Montana Soil, 2710 ($32,6\pm 1,8\mu\text{gHg g}^{-1}$)

± DP = Desvio Padrão

É importante acrescentar que, os valores obtidos na validação da metodologia de determinação de mercúrio nas amostras de vegetação rasteira da região (gramas e capim) foram adotados também para as verduras estudadas (TAB. 6).

No estudo de validação da metodologia de determinação de mercúrio em amostras de tubérculos (mandiocas e batatas) utilizaram-se ensaios de adição de padrão de mercúrio ($2,20\mu\text{g g}^{-1}$) na amostra de mandioca liofilizada. Este método apesar de ser trabalhoso, é especialmente importante quando são consideradas a complexidade da amostra e a dificuldade em encontrar um padrão certificado adequado (Ribani et al., 2004).

TABELA 6. Figuras analíticas de mérito obtidas para os procedimentos de determinação de mercúrio em amostras de alimentos e vegetação (N=7).

Limite de Detecção ($\eta\text{g g}^{-1}$)	Limite de Quantificação ($\eta\text{g g}^{-1}$)	Exatidão			Precisão
		Concentração Obtida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R (%)	Erro relativo (%)	Desvio padrão relativo (%)
Peixes					
(Padrão Certificado de Referência Utilizado: Dorm 2-Dogfish muscle $4,64 \pm 0,26 \mu\text{g g}^{-1}$)					
0,80	1,20	$4,67 \pm 0,09$	101	0,64	1,9
Verduras					
(Padrão Certificado de Referência Utilizado: Spinach Leaves $0,030 \pm 0,003 \mu\text{g g}^{-1}$)					
0,70	1,20	$0,031 \pm 0,006$	103	3,33	19,3
Mandioca*					
0,90	1,50	$2,21 \pm 0,04$	101	0,63	1,8

Nota: * Método de adição de padrão ($2,20 \mu\text{gHg g}^{-1}$) em amostra de mandioca liofilizada.

\pm DP = Desvio Padrão

De acordo com os resultados obtidos, a precisão (Desvio Padrão Relativo) apresentou-se variável dependente da textura da matriz estudada e com valores menores do que 20%, os quais são aceitos para métodos de análise de traços ou impurezas (Ribani et al., 2004). Para os valores obtidos na avaliação da exatidão dos métodos, dados em função da concentração de mercúrio obtida experimentalmente, fator de recuperação (R) e erro relativo, apresentaram boa

concordância quando comparados com os materiais certificados de referências utilizados para cada matriz estudada.

A linearidade e a sensibilidade são representadas pela curva analítica obtida para mercúrio total (FIG. 7). Esta apresenta valor do coeficiente linear próximo de 1, o que demonstra uma boa linearidade. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. De acordo com Ribani et al., (2004), é recomendado um coeficiente de correlação (r) igual a 0,99.

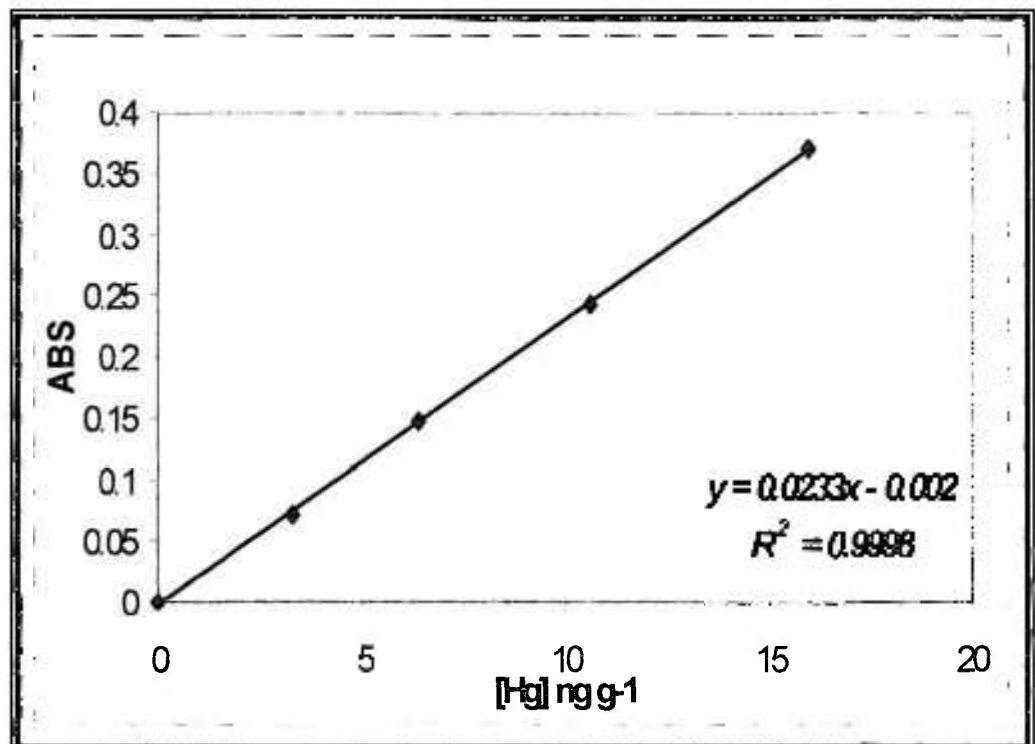


FIGURA 7. Curva Analítica de Hg Total por FIA-CV-AAS

1.2. Avaliação Periódica do Sistema Operacional-Gráfico de Controle (Rastreabilidade).

Definida a metodologia a ser aplicada para a determinação de mercúrio total nas amostras de solos, foram realizadas análises periódicas do sistema operacional utilizando o material de referência certificado, Montana Soil 2710. Estes ensaios são realizados a cada conjunto de amostras analisadas e têm como objetivo avaliar o comportamento do sistema operacional no decorrer do tempo. Os resultados obtidos neste estudo foram organizados em um gráfico, chamado gráfico de controle (FIG. 8), para melhor visualização dos mesmos (Ulrich e Sarkis, 2004). Para a construção deste gráfico de controle é levado em consideração os limites, inferior e superior (3σ e 2σ), obtidos em relação à média dos valores e ao desvio padrão.

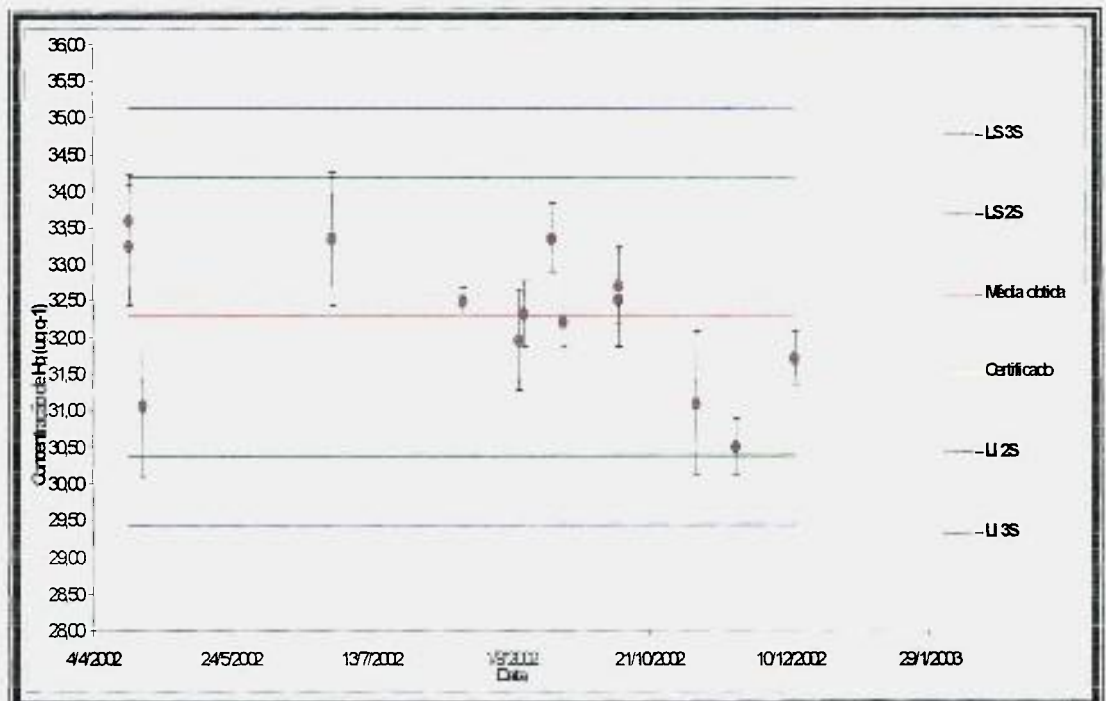


FIGURA 8. Gráfico de Controle do Laboratório.

RESULTADOS - GRÁFICO DE CONTROLE

Em geral, os resultados permaneceram dentro dos limites inferior e superior obtidos, como era esperado. Entretanto, algumas flutuações podem ser observadas em função das barras de erro obtidas no mês de novembro.

Estas flutuações foram ocasionadas pela lâmpada de mercúrio utilizada (lâmpada de catodo oco), as quais foram equacionadas com a simples troca da mesma. Entretanto, apesar de algumas flutuações terem sido registradas no gráfico de controle, alterações significativas para as análises das amostras não foram observadas, uma vez que fator de correção pode ser aplicado em função do resultado esperado para o padrão certificado.

Em geral, as análises, tanto de rotina como de pesquisa, são realizadas dentro das instruções de trabalho (IT) e procedimentos operacionais (PO) cumprindo as normas de controle de qualidade adotadas pelo laboratório. Dessa forma, todos poderão ter acesso aos prováveis problemas ocorridos e a possibilidade de rastreabilidade dos resultados obtidos. Conseqüentemente, uma vez verificados tais problemas durante as análises ou através do gráfico de controle, soluções imediatas devem ser tomadas pelos responsáveis do laboratório antes da continuidade das análises, evitando, especialmente gastos de reagentes.

1.3. Avaliação da Estimativa de Incertezas Globais Associadas à Determinação de Mercúrio Total em Amostras de Solos e de Alimentos.

Os valores encontrados para as estimativas de incertezas associadas aos procedimentos utilizados à determinação de mercúrio em amostras de solos e alimentos por FIA-CV-AAS encontradas neste trabalho, foram calculados de acordo com as equações e critérios adotados pela EURACHEM-CITAC (2000). Para isso, foram consideradas as seguintes etapas do procedimento analítico: pesagem da amostra, digestão, diluição, curva analítica preparada a partir de soluções padrões de calibração.

Estas fontes de incertezas são organizadas, para melhor visualização das etapas, em um diagrama de causa e efeito, chamado de espinha de peixes (Anexo 4). Neste diagrama podem ser observadas as relações das variáveis no mensurando, tais como: a curva analítica, a taxa de recuperação obtida para o analito (R_i), o volume final após a digestão (V_f), e a massa da amostra (Ma).

No presente trabalho, são apresentados os cálculos da incerteza associada às curvas analíticas e às taxas de recuperação nos materiais certificado de referência. Os cálculos utilizados para a quantificação destas incertezas são amplamente discutidos por Hortellani (2003).

Incerteza associada à curva analítica:

Para a estimativa da incerteza associada à curva analítica são considerados a equação da curva (4) e os valores de absorbância obtidos para cada solução com concentração conhecida do analito em interesse.

$$\text{A curva analítica é dada pela equação: } A_j = c_i \times B_1 + B_0 \quad (4)$$

Onde:

- A_j : medida de absorbância da solução padrão i
- c_i : concentração da solução padrão i
- B_0 : coeficiente linear da curva
- B_1 : coeficiente angular da curva
- i : índice do número da medida dos padrões de calibração.

Na TAB. 7 são apresentadas os valores de absorvâncias e as cinco soluções de calibração, preparadas a partir da diluição de uma solução padrão de concentração $1000\mu\text{g mL}^{-1}$, as quais foram consideradas para o cálculo das incertezas associadas à curva analítica. Para isso, foram medidas 3 vezes cada uma destas soluções.

TABELA 7. Valores de Absorbância Obtidos para três determinações das cinco Concentrações da Solução Padrão Mercúrio.

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Absorbância		
1,987	0,0457	0,0448	0,0458
5,034	0,1143	0,1125	0,1151
9,626	0,2212	0,2189	0,2201
20,158	0,4484	0,4409	0,4456
29,522	0,6635	0,6502	0,6498

A partir dos dados da TAB. 7, o ajuste linear dos mínimos quadrados da curva analítica do procedimento proposto apresentou a seguinte equação:

$$Y = 0,0220X + 0,0035, R = 0,9999$$

Para os dados da calibração, a equação final utilizada para a estimativa da incerteza associada ($u(c_0)$) é dada pela equação do desvio padrão residual (S), isto é, a variação residual para o i -ésimo ponto (índice para o número do padrão de calibração):

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx} \times B_1^2}} \quad (5)$$

Onde:

c_0 : valor de concentração obtido para o i -ésimo ponto $25,36\mu\text{g.L}^{-1}$ (obtido a partir da solução de calibração);

\bar{c} : valor médio das concentrações das diferentes soluções padrão;

p : número de medições realizadas na concentração considerada;

n : número total de medidas realizadas para a calibração do instrumento;

S : desvio padrão residual;

S_{xx} : somatória dos desvios padrões residuais.

O valor do desvio padrão residual (S) é dado por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \times c_j)]^2}{n - 2}} \quad (6)$$

Onde:

j : índice do número da medida para se obter a curva de calibração.

$$\text{O valor do somatório } S_{xx} \text{ é dado por: } S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 \quad (7)$$

Utilizando a equação 7, o valor do desvio padrão residual encontrado para as análises de mercúrio realizadas foi de: $S = 0,00968$, enquanto que, o valor de S_{xx} , calculado a partir da equação 6, foi de: $S_{xx} = 1559,97$.

Portanto, temos finalmente o valor da incerteza associada à curva analítica ($u(c_0)$): $2,8\mu\text{g L}^{-1}$.

Incerteza associada à taxa de recuperação:

Para o cálculo de incertezas associadas à taxa de recuperação (R_i) calculada de acordo com EURACHEM-CITAC (2000), são considerados o valor médio de 14 determinações da concentração obtida para o material certificado (obtida a partir do fator de diluição no padrão: $32,3\mu\text{g g}^{-1}$), a recuperação obtida nestas determinações (99,05) e o desvio padrão médio relativo (RSD= 2,94%).

Portanto, a taxa de recuperação foi de:

$$R_i = \frac{99,05}{100} = 0,9905 \quad (8)$$

Nesse caso, a taxa de recuperação foi muito próxima de 1, não havendo necessidade de correção no valor final. Portanto, a tendência do método, expressa em incerteza da recuperação, foi obtida dividindo-se o valor da %RSD/100 (0,0294) pela raiz quadrada dos graus de liberdade ($\sqrt{13}$), que corresponde ao número de vezes em que o material certificado foi analisado menos 1, conforme a equação 9.

Deste modo, a incerteza padrão associada a esta grandeza pode ser considerada como:

$$u(R_i) = \frac{0,0294}{\sqrt{13}} = 0,0081 \quad (9)$$

A partir destes dados, pode-se calcular a incerteza combinada à determinação do analito. Na TAB. 8 estão resumidos os valores obtidos para as variáveis envolvidas à determinação do mercúrio e suas incertezas padrões e relativas.

TABELA 8. Resultados Obtidos para as Variáveis (Co, Ma, Vf e Ri), suas incertezas padrão e incertezas padrão relativa.

Variável	Valor	Incerteza Padrão	Incerteza Padrão Relativa
Co	25,36 $\mu\text{g.L}^{-1}$	2,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	0,1104
Ma	0,25g	0,00039g	0,00195
Vf	25mL	0,0347mL	0,00139
Ri	0,9905	0,0081	0,00818

É relevante mencionar que, os valores apresentados na tabela para as incertezas padrões, referentes às variáveis massa (M_a) e volume (V_f), foram calculados de acordo com as equações no anexo 4, os quais foram detalhados e discutidos por Hortellani (2003). Enquanto que, os valores obtidos para as incertezas relativas foram calculados dividindo a incerteza padrão obtida pelo valor de cada variável estudada.

Esta incerteza padrão combinada (μ_c) expressa a incerteza do resultado de uma medição obtida pela combinação de todos os componentes da incerteza. Porém, para a maioria das aplicações em química analítica deve ser utilizada a incerteza expandida (U). A incerteza expandida fornece um intervalo dentro do qual se acredita, com alto nível de confiança, que esteja o valor do mensurando (EURACHEM-CITAC, 2000).

A partir da raiz quadrada dos valores obtidos para a incerteza padrão relativa (TAB. 8) de cada variável ao quadrado de acordo com a equação 10, tem-se a incerteza padrão combinada ($\mu_c = 3,57\mu\text{g.g}^{-1}$), a qual representa 11% do valor esperado para o padrão certificado utilizado.

$$\frac{u(C_a)}{C_a} = \sqrt{\left(\frac{u(C_r)}{C_r}\right)^2 + \left(\frac{u(m_a)}{m_a}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2 + \left(\frac{u(R_i)}{R_i}\right)^2} \quad (10)$$

A incerteza expandida é obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada ($\mu_c=3,57\mu\text{g g}^{-1}$) por um fator de abrangência ($K=2$), correspondendo a um nível de confiança de 95%. Portanto, com base nos cálculos apresentados neste trabalho, o valor da incerteza expandida para as amostras de solo foi de $7,14\mu\text{g g}^{-1}$, correspondendo aproximadamente 22% da concentração final de mercúrio no material certificado, Montana Soil. Enquanto que, os valores das incertezas padrão e expandida para a determinação de mercúrio nas amostras de alimentos foram 8,8% e 17,6%, respectivamente, obtidos de acordo com o procedimento descrito acima.

Os resultados encontrados para as estimativas de incertezas estão na mesma ordem de grandeza para recentes estudos realizados por AAS para a determinação de mercúrio (19,4%) para amostras de utensílios cerâmicos (EURACHEM-CITAC, 2000) e para amostras de sedimentos (20,9%) segundo Hortellani (2003).

Com base nas estimativas das incertezas expandidas encontradas tanto para as amostras de solos como para alimentos, verificou-se que a maior influência, dentre as etapas envolvidas nos procedimentos analíticos, foi proveniente da curva analítica, seguida pela recuperação do analito, as quais estão relacionadas com a resposta obtida pelo equipamento.

A incerteza expandida obtida também pode explicar as variações dos valores da concentração de mercúrio apresentados no gráfico de controle do laboratório (FIG. 8), que embora tenha dispersão mais acentuada (maior que 2σ), estão dentro do intervalo de abrangência (95% de confiança) definida pela incerteza expandida.

2. Avaliação da Concentração de Mercúrio Total em Amostras de Solos dos Locais de Amostragem em Cachoeira do Piriá.

Como foi citado anteriormente na parte experimental deste trabalho, foram coletadas 15, 29 e 12 amostras de solos durante as amostragens (Maio/2001, Junho/2002 e Junho/2004), respectivamente, sendo que os pontos de amostragens foram distribuídos em função do principal garimpo (utilizado como referência) na região a uma distância de até 3 km em direção a área urbana da cidade.

Nas TAB. 9, 10 e 11 são apresentados os teores de mercúrio obtidos para estas amostras com seus respectivos desvios padrões e os valores obtidos para as incertezas expandidas (U) correspondentes (22%).

Avaliando os resultados das incertezas expandidas (U), nota-se que os valores obtidos para os desvios padrão nas amostras de solos são menores do que os resultados encontrados para estas incertezas. O que significa que estão dentro da incerteza calculada (22%) com nível de confiança de 95%.

Na primeira amostragem, a concentração de mercúrio total obtida nas amostras variou de 0,061-6,119 $\mu\text{g g}^{-1}$, para a segunda amostragem a variação foi de 0,082-18,885 $\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que na terceira, os teores de mercúrio foram menores quando comparados às amostragens anteriores, 0,023-0,170 $\mu\text{g g}^{-1}$.

TABELA 9. Concentração Média de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Solos da Região e as Incertezas Expandidas (Primeira amostragem).

Local de Amostragem de Solos (N)	Hg \pm DP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza Expandida U ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Solos a 3 km do garimpo em operação (4) (Direção noroeste à cidade)	0,061 \pm 0,001	\pm 0,013
	0,069 \pm 0,002	\pm 0,015
	0,073 \pm 0,006	\pm 0,016
	0,110 \pm 0,002	\pm 0,024
Solos de área de cultivo de hortaliças a 1,3 Km do garimpo em atividade (6)	0,164 \pm 0,011	\pm 0,036
	0,174 \pm 0,009	\pm 0,038
	0,226 \pm 0,001	\pm 0,050
	0,263 \pm 0,007	\pm 0,058
	0,287 \pm 0,003	\pm 0,063
	0,302 \pm 0,010	\pm 0,066
Solo a 500m da área de garimpo em atividade (2)	0,312 \pm 0,004	\pm 0,069
	0,502 \pm 0,007	\pm 0,110
Solos de cavas do garimpo (3)	1,028 \pm 0,034	\pm 0,226
	3,452 \pm 0,388	\pm 0,759
	6,119 \pm 0,114	\pm 1,346

Nota: N= Número de amostras analisadas; DP= Desvio Padrão.

TABELA 10. Concentração Média de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Solos da Região e as Incertezas Expandidas (Segunda amostragem).

Distância ao Principal Garimpo (N)	Hg \pm DP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza Expandida U ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	0,089 \pm 0,006	\pm 0,020
	0,083 \pm 0,008	\pm 0,018
3 km do garimpo em operação (5) (Direção noroeste à cidade)	0,108 \pm 0,002	\pm 0,024
	0,152 \pm 0,007	\pm 0,033
	0,133 \pm 0,006	\pm 0,029
	0,312 \pm 0,006	\pm 0,069
2,5km e próximo a um novo garimpo (5)	0,180 \pm 0,003	\pm 0,040
	0,482 \pm 0,011	\pm 0,106
	0,589 \pm 0,008	\pm 0,130
	0,607 \pm 0,032	\pm 0,133
	0,179 \pm 0,022	\pm 0,039
	0,190 \pm 0,043	\pm 0,042
	2,221 \pm 0,092	\pm 0,489
1,3km do principal garimpo (área agrícola) (11)	0,082 \pm 0,009	\pm 0,018
	0,406 \pm 0,009	\pm 0,089
	0,096 \pm 0,012	\pm 0,021
	0,221 \pm 0,020	\pm 0,049
	0,195 \pm 0,009	\pm 0,043
	0,194 \pm 0,005	\pm 0,043
	0,256 \pm 0,007	\pm 0,056
	0,211 \pm 0,002	\pm 0,046
	0,583 \pm 0,012	\pm 0,128
	0,510 \pm 0,012	\pm 0,112
500m do principal garimpo (6)	0,451 \pm 0,005	\pm 0,099
	0,389 \pm 0,021	\pm 0,086
	0,156 \pm 0,005	\pm 0,034
	0,257 \pm 0,009	\pm 0,056
Cava de garimpo (antiga lagoa artificial) (2)	18,885 \pm 0,221	\pm 4,155
	0,274 \pm 0,009	\pm 0,060

Nota: N= Números de amostras analisadas; DP= Desvio Padrão.

TABELA 11. Concentração Média de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Solos da Região e as Incertezas Expandidas (Terceira amostragem).

Local de Amostragem de Solos (N)	Hg \pm DP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza Expandida <i>U</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Solos às margens da estrada BR 316 e a 800 m do garimpo de referência em direção oeste (Belém) e leste (Estado do Maranhão) (4)	0,023 \pm 0,004	\pm 0,005
	0,115 \pm 0,007	\pm 0,025
	0,086 \pm 0,011	\pm 0,019
	0,076 \pm 0,004	\pm 0,017
Solos a 500m do garimpo de referência (2) (sentido Sul)	0,052 \pm 0,004	\pm 0,011
	0,072 \pm 0,007	\pm 0,016
Solos de cavas do garimpo principal (desativado) (6)	0,130 \pm 0,003	\pm 0,029
	0,091 \pm 0,009	\pm 0,020
	0,099 \pm 0,007	\pm 0,022
	0,155 \pm 0,007	\pm 0,034
	0,170 \pm 0,005	\pm 0,037
	0,160 \pm 0,016	\pm 0,035

Nota: N= Número de amostras analisadas; DP= Desvio Padrão.

Apesar da variabilidade encontrada nos teores de mercúrio para estas amostras, estes resultados estão consistentes com aqueles encontrados na literatura para regiões com a presença de atividade garimpeira (TAB. 2), avaliados na fração mais fina, e com estudos prévios realizados por Figueiredo (2001) neste município, o qual registrou uma faixa de concentração de 0,032 a 11,021 $\mu\text{g g}^{-1}$. Por outro lado, é importante ressaltar que os teores de mercúrio encontrados em Cachoeira do Piriá precisam ser avaliados em função dos locais de amostragem e

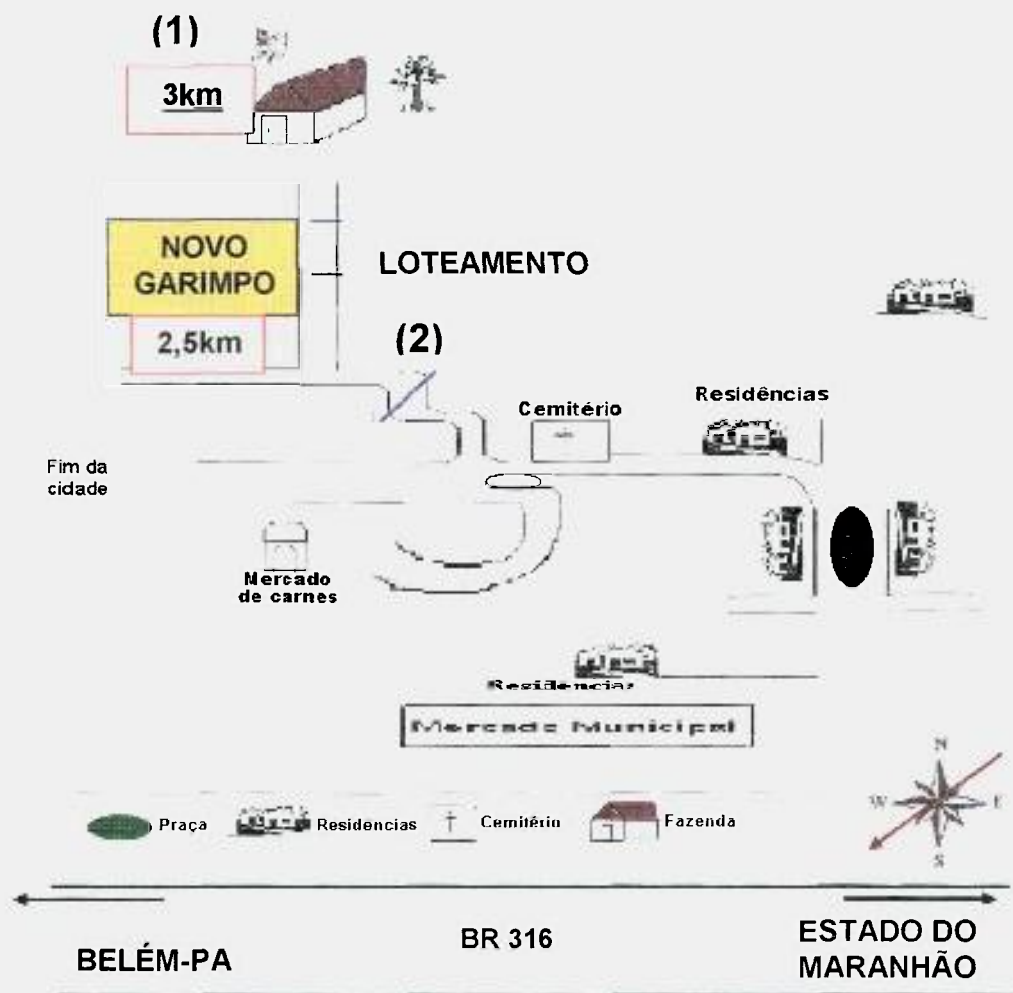
principalmente da presença ou não de atividades antropogênicas em sua circunvizinhança.

De acordo com a literatura, não existe consenso sobre o nível basal de mercúrio para a região Amazônica. Muitos autores (Parks et al., 1989; Wilken & Hintelmann, 1991; Rodrigues Filho e Maddock, 1997) consideram que o nível basal de mercúrio é de $0,100 \mu\text{g g}^{-1}$, porém recentemente Lacerda e colaboradores (2004) registraram níveis de mercúrio variando de $0,015\text{-}0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ para esta região. Considerando o nível basal de $0,100 \mu\text{g g}^{-1}$, neste trabalho, cerca de 86% das amostras de solos analisadas encontram-se acima deste valor.

Nas TAB. 9 e 10 podem ser observado que os teores de mercúrio encontrados nas amostras de solos coletadas à distância de 3km do principal garimpo (referência) estão dentro dos níveis basais considerado para a região Amazônica ($0,100 \mu\text{gHg g}^{-1}$). Enquanto que, para as amostras de solos coletadas a 2,5km e referentes ao segundo período de amostragem, os teores começam a apresentar um acréscimo ($0,180\text{-}0,607 \mu\text{g g}^{-1}$), provavelmente em virtude da ocorrência de nova atividade de garimpo nesta área.

Com base nos resultados obtidos nos diferentes períodos de amostragens, houve a necessidade de separação dos pontos de coleta por diferentes atividades desenvolvidas no município, visando melhor avaliação e interpretação dos resultados obtidos. Estes pontos de amostragens (a partir da FIG. 5) com suas características são apresentados em detalhes nas FIG. 9, 10 e 11.

Na FIG. 9 podem ser visualizados os locais de amostragem de solos na área urbana da cidade de Cachoeira do Piriá. A ocupação desta área é caracterizada por lotes de terreno (chamado de Loteamento) e a presença dos principais estabelecimentos comerciais deste município como pousada, bar, escola pública e pequenas vendas, os quais foram identificados na primeira amostragem. Além disso, foi constatado, durante a segunda amostragem, o surgimento de um novo garimpo nesta área urbana, além do garimpo já registrado durante a primeira amostragem, utilizado como referência para a coleta das amostras.



Nota: Pontos de Amostragem

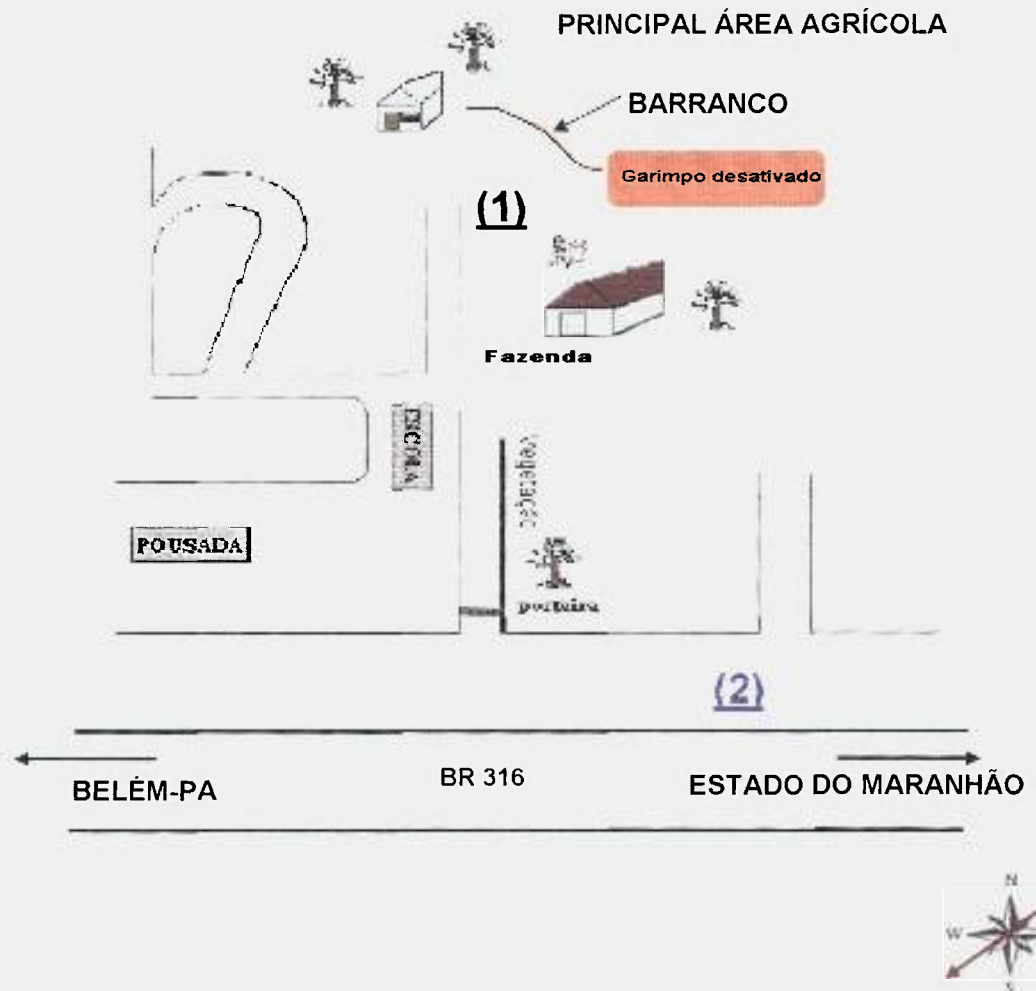
- (1) Amostras de solos e tubérculos coletados a 3 km do principal garimpo
- (2) Amostras de solos e tubérculos coletados a 2,5km em proximidade ao novo garimpo

FIGURA 9. Localização dos Pontos de Amostragem dos Solos na Área Urbana da Cidade de Cachoeira do Piriá.

CONSIDERAÇÕES - MERCÚRIO EM SOLOS

Durante este período de amostragem (TAB. 10), a faixa de concentração de mercúrio encontrada para as amostras de solos coletas na área agrícola (FIG. 10) foi de 0,082-0,406 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que um alto teor (2,221 $\mu\text{g g}^{-1}$) deste metal foi registrado em apenas uma amostra composta de solo coletada na parte inferior de um barranco. Este barranco corresponde a uma antiga cava de garimpo desativado (anexo 1) situado em quintal, no qual são cultivadas pequenas hortas de subsistência, segundo informações dos próprios moradores desta área.

É importante mencionar que há um grande crescimento urbano e desenvolvimento de atividades agrícolas por toda região do Piriá, em que vários moradores construíram suas casas sobre antiga área de garimpo e que plantações de mandiocas, batatas e algumas verduras são desenvolvidas em antigas cavas de garimpo (FIG. 10).



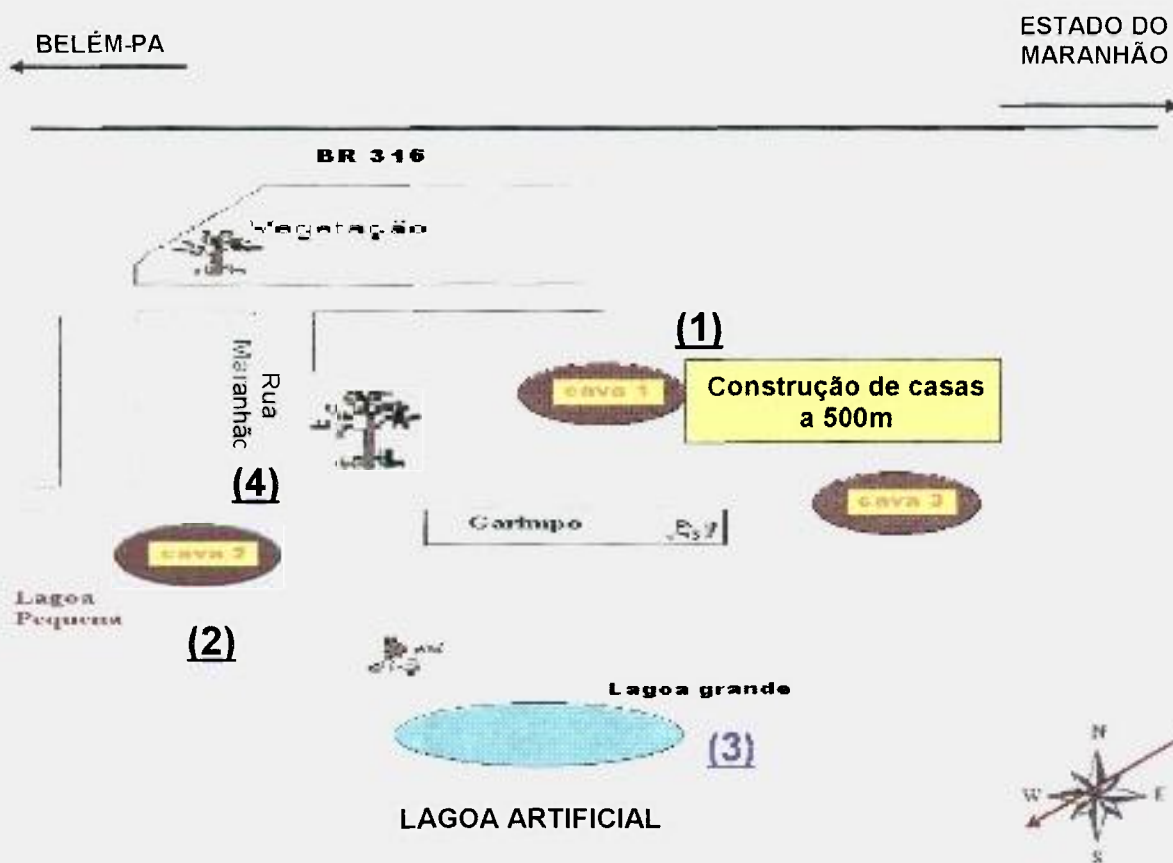
Nota: Pontos de Amostragem

(1) Amostras de solos e tubérculos, verduras, frutas e vegetação local coletados a 3km do principal garimpo (área agrícola).

(2) Amostras de solos coletadas às margens da estrada BR316 sentido oeste e leste às cidades de Belém e São Luiz (distante a 2km do principal garimpo).

FIGURA 10. Localização dos Pontos de Amostragem dos Solos na Área de Cultivo de Hortaliças.

A FIG. 11 é referente aos pontos de coleta das amostras de solos na área de principal atividade garimpeira na região (garimpo de referência). Uma área de intensa atividade garimpeira, registrada durante as primeiras amostragens, em que foram constatadas novas moradias em sua circunvizinhança, cerca de 500m deste principal garimpo, assim como também atividades agrícolas de subsistência, no decorrer destes dois períodos.



Nota: Pontos de Amostragem

- (1) Amostras de solos, tubérculos, verduras, frutas e vegetação local coletados a 500m do principal garimpo.
- (2) Amostras de solos, vegetação local e peixes coletados em cavas ao redor do principal garimpo.
- (3) Amostras de solos e peixes coletados em antiga lagoa artificial
- (4) Amostras de verduras e vegetação coletadas a 2km do principal garimpo (rua Maranhão).

FIGURA 11. Localização dos Pontos de Amostragem dos Solos na Região do Principal Garimpo em Atividade no Município.

Nesta área e durante a primeira amostragem (TAB. 9), a faixa de concentração de mercúrio obtida foi de 1,028 a 6.119 $\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que no segundo período (TAB. 10), o teor de mercúrio variou de 0,274 a 18,885 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que os maiores teores foram encontrados em amostras de solos coletadas dentro de cavas de garimpo e em antigas lagoas situadas próximas ao garimpo.

Em geral, o surgimento de lagoas em antigas cavas é decorrente do término temporário da exploração garimpeira e com o aumento das chuvas durante o período de inverno na região norte. Entretanto, como mencionado anteriormente neste trabalho, a cava que apresentou os maiores teores de mercúrio era antes conhecida como Lagoa grande, uma lagoa artificial utilizada para o descarte de resíduo de mercúrio durante a garimpagem e que servia de captura de peixes para consumo direto da população mais carente.

É importante também ressaltar que, durante as primeiras amostragens, valores altos foram obtidos dentro das cavas e menores teores foram registrados na parte superior das cavas. Isto pode indicar que o uso indiscriminado do mercúrio metálico diretamente na caixa concentradora, "cobra-fumando" como mostrado na FIG. 2, durante o desmonte dos barrancos, possa estar contribuindo significativamente no acréscimo dos teores deste elemento para os solos desta área.

Entretanto, para as amostras de solos referentes à terceira amostragem (TAB. 11), foi encontrado um teor médio de mercúrio de $0,102 \pm 0,045 \mu\text{g g}^{-1}$, com uma faixa de concentração de 0,023-0,170 $\mu\text{g g}^{-1}$, mesmo para as amostras coletadas na região do principal garimpo. Durante este período de amostragem, foram verificados nesta área, o término das atividades de garimpo, a construção de novas casas, o crescimento da vegetação local e principalmente, o deslocamento do garimpo para outras áreas (foto desta região no anexo 2).

CONSIDERAÇÕES - MERCÚRIO EM SOLOS

Estes resultados mostram claramente que tanto para as amostras de solos coletadas às circunvizinhas ao principal garimpo (referência), atualmente abandonado, como para as amostras coletadas às margens da estrada BR 316, os teores de mercúrio chegam a alcançar os níveis basais para a região Amazônica e que provavelmente as emissões não estão influenciando a região fora dos limites do garimpo.

De modo geral, a concentração de mercúrio obtida nas amostras de solos da região de Cachoeira do Piriá variou especialmente com a distância das fontes de emissão do metal (a presença de garimpo), embora o manejo do solo pelos moradores seja que pode estar influenciando significativamente no comportamento deste metal na região.

Nas FIG. 12 e 13 podem ser visualizadas as distribuições dos teores de mercúrio obtidas nas amostras de solos, coletadas nos dois primeiros períodos de amostragem, em função da distância ao garimpo. É possível observar claramente a influência quanto à presença do garimpo aos teores de mercúrio encontrados nos locais amostrados.

CONSIDERAÇÕES - MERCÚRIO EM SOLOS

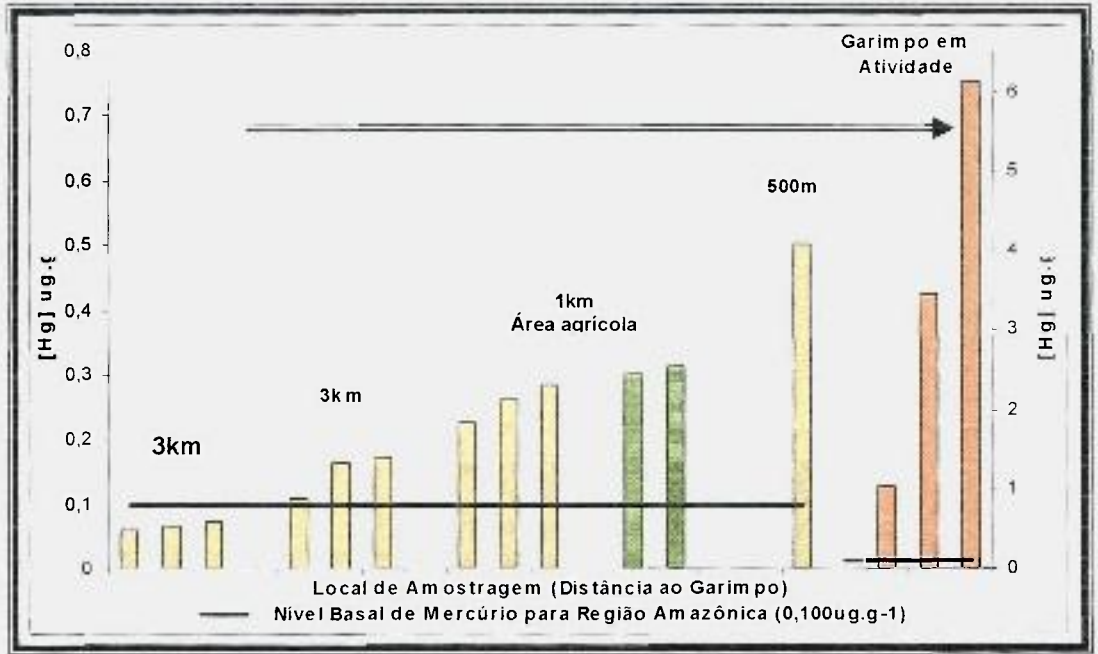


FIGURA 12. Distribuição da concentração de mercúrio nos solos durante a primeira amostragem (Maio/2001).

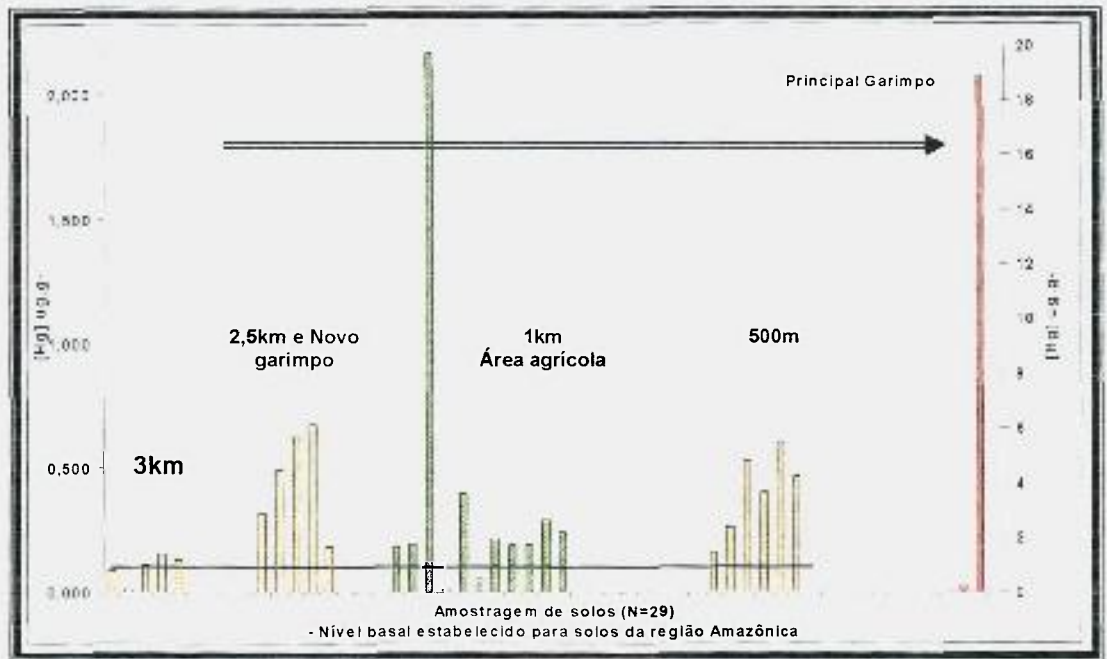


FIGURA 13. Distribuição da concentração de mercúrio nos solos durante a segunda amostragem (Junho/2002).

Conforme apresentado nestas figuras, o surgimento do novo garimpo na vizinhança (FIG. 13) da área urbana, registrado na segunda amostragem, pode estar contribuindo com o aumento na concentração ($0,083-0,607 \mu\text{g g}^{-1}$) deste elemento nas amostras de solos, pois teores mais baixos de mercúrio ($0,061-0,110 \mu\text{g g}^{-1}$) haviam sido registrados para esta mesma região, durante a primeira amostragem (FIG. 12).

É importante citar que, de acordo com os dados obtidos de direção dos ventos para a região estudada (SECTAM, 2004), foram registrados ventos predominantemente nordeste (NE), ou seja, ventos de origem da principal área agrícola na região, e que as amostragens dos solos foram realizadas no sentido norte (N) e noroeste (NO), a partir do principal garimpo em direção as áreas agrícolas e urbanas do Piriá.

Considerando a área de estudo, a presença de altos teores de mercúrio seja decorrente do uso indiscriminado deste metal e do manejo do solo nas diversas atividades pelos moradores locais e, provavelmente os ventos representam pouca influência sobre os níveis encontrados nas amostras de solos.

2.1. Avaliação dos Parâmetros Físico-químicos nas Amostras de Solos dos Locais de Amostragem

Pela análise visual e tátil das amostras de solo estudadas, foi observado um material de textura arenosa, coloração avermelhada intensa com a presença de gravetos de raízes, os quais foram retirados com peneira de 2 mm antes aos ensaios de granulometria e análises de mercúrio total.

A natureza físico-química do solo é um dos principais fatores que determinam a variação dos níveis de metais observados nos vegetais, dependendo também, da capacidade de absorção do metal pela planta (Zurera Apud Bahemuka & Mubofu, 1999).

A distribuição granulométrica do solo estudado foi realizada por peneiramento (via seca) e apresentou aproximadamente 12% de silte/argila (<0,075mm). Este teor poderia ser maior, caso fosse utilizada a metodologia por via úmida (Embrapa, 1997), entretanto, a porcentagem de argila seria relativamente baixa uma vez que solos de região de garimpo são intensamente lixiviados.

Desta forma, alguns parâmetros físico-químicos foram estudados visando uma avaliação do provável comportamento de mercúrio presente nas amostras de solos (TAB. 12).

A quantidade de matéria orgânica nas amostras de solos estudadas mostrou-se bastante variável (1-12%), com um teor médio relativamente baixo (5%) e os maiores valores foram relatados em amostras de solos onde ocorre o cultivo de hortaliças, provavelmente devido à decomposição de folhas nesta área (Coelho e Greco, 1997). Esta variabilidade foi observada também por Lacerda et al., (2004) em amostras de solos utilizadas para pastagens de gado (4,0-25,3) e Thung e Oliveira (1998) para regiões de plantio.

Os valores obtidos de pH encontram-se em uma faixa de 4,2 a 6,6, os quais estão de acordo com o valor obtido (5,0 a 7,0) em diferentes tipos de solos da região Amazônica (Lacerda et al., 2004; Valle et al., 2005).

Com relação ao Eh, foram encontrados valores na faixa de 38-188mV (condições redutoras). Nestas condições, segundo Kashem e Singh (2001) os íons sulfato são reduzidos a sulfeto, podendo formar complexos com o mercúrio, Hg^{2+} , reduzindo sua disponibilidade e conseqüentemente, sua absorção às plantas (You et al., 1999).

TABELA 12. Resultados Obtidos para Matéria Orgânica (MO), pH e Eh das Amostras de Solos (N=44).

Local de amostragem (N)	MO (%)	pH	Eh (mV)
Dentro das Cavas (4)	1-8	4,4-5,3	67-134
Ao redor das cavas (3)	1-5	4,2-5,1	105-138
500m (9)	2-9	4,2-6,1	59-188
1km			
Agricultura (15)	3-12	4,3-5,1	122-173
2,5km, novo			
Garimpo (4)	1-9	4,3-6,6	38-169
3km (9)	1-2	4,3-5,4	107-172

Nota: N= número de amostras analisadas.

Embora os resultados obtidos estejam em concordância com a literatura, nenhuma correlação estatisticamente significativa foi encontrada entre o teor de mercúrio com os parâmetros físico-químicos estudados (pH, Eh e matéria orgânica) para as amostras de solos da região, conforme pode ser visualizada na FIG. 14.

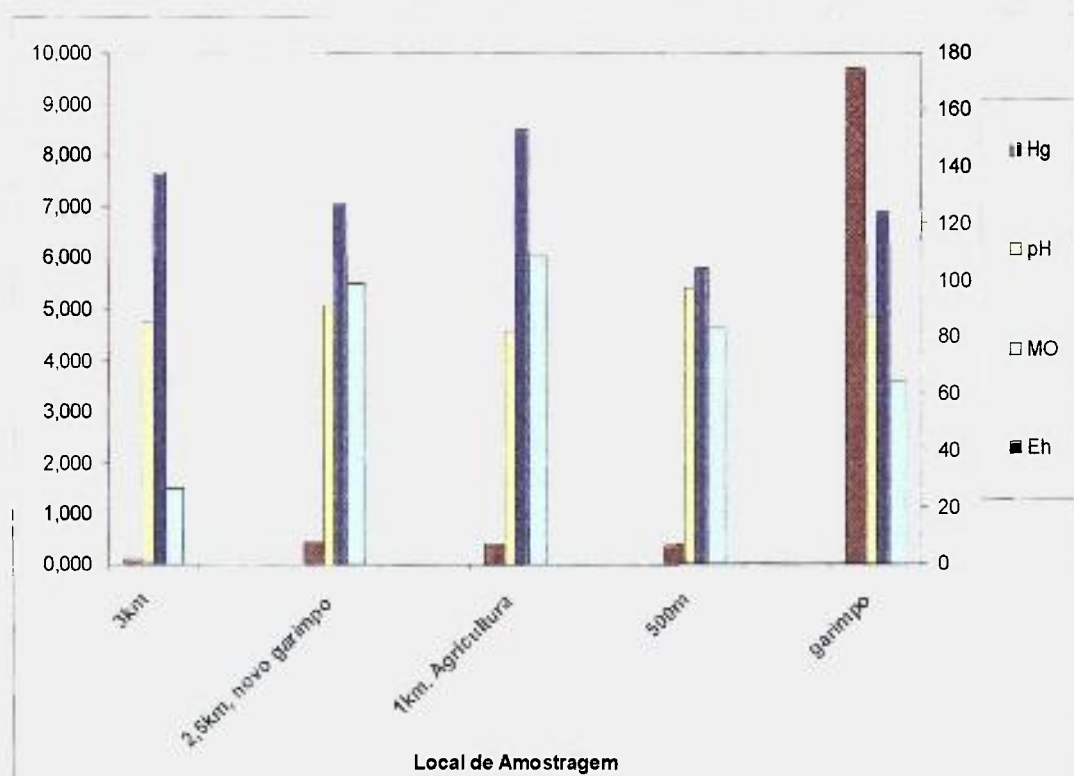


FIGURA 14. Distribuição dos Teores de Mercúrio, Matéria Orgânica, pH, Eh dos Pontos de Amostragem dos Solos.

Dessa forma, a disponibilidade do metal nas amostras de solos desta região pode depender mais da capacidade de lixiviação dos solos devido à ocorrência das intensas chuvas na região do que as variáveis geoquímicas avaliadas neste trabalho.

Foram realizadas, neste trabalho, análises dos minerais predominantes presentes nas amostras de solos (TAB. 13). Os teores de quartzo, hematita e goetita foram variáveis, independentes do local de amostragem. Enquanto que, a caulinita e a gibsita se mantiveram com teores constantes para a maioria das amostras.

TABELA 13. Resultados Obtidos para os Minerais Predominantes (%) nas Amostras de Solos (N=44).

Local de amostragem (N)	Minerais Predominantes (%±DP)				
	Fe ₂ O ₃ (hematita)	FeOOH (goetita)	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (caulinita)	SiO ₂ (quartzo)	Al ₂ O ₃ (gibsitita)
Dentro das Cavas (4)	6,5±3,2	7,2±3,5	35,3±3,3	33,2±5,5	7,0±1,1
Ao redor das cavas (3)	9,3±3,7	10,3±4,1	31,9±3,0	25,9±2,6	8,9±1,6
500m (9)	9,3±2,8	10,4±3,1	31,7±2,9	25,3±4,8	9,2±1,3
1km Agricultura (15)	6,1±2,5	6,8±2,8	35,0±2,9	30,2±6,1	8,7±2,0
2,5km, novo Garimpo (4)	8,3±4,2	9,2±4,7	32,7±4,2	26,8±7,0	9,0±1,8
3km (9)	9,2±4,4	10,2±4,9	32,1±4,0	26,4±4,7	8,8±0,7

Nota: N= número de amostras analisadas; DP= Desvio Padrão.

Foi verificado que dentre estes, a caulinita foi o mineral de maior predominância (35%), seguido do quartzo (SiO₂) e os óxidos de Fe e Al. Estes resultados estão consistentes com outros dados obtidos na literatura, em que geralmente é observada a seguinte ordem de predominância dos minerais, caulinita>gibsitita>hematita>goetita (Pierangeli et al., 2001).

Segundo Frazão (1985), a presença de caulinita é considerada dominante na maioria dos solos brasileiros, sendo esperado para regiões tropicais devido à intensa condição de intemperismo dos solos de áreas úmidas. Sabe-se ainda que, sob altas temperaturas, umidade e condições de lixiviação, muitos minerais primários podem está diretamente associados à caulinita (Melo et al., 2001).

A presença dos minerais de óxidos de ferro e alumínio, provavelmente foi impedida de ser visualizada nos difratogramas (anexo 5) em virtude da predominância de caulinita bem como a alta cristalinidade do quartzo, e que os maiores teores de caulinita na superfície destes solos seriam possivelmente resultantes de um enriquecimento de sílica por deposição (Frazão, 1985).

Os resultados apresentados demonstram que, nos locais de amostragem, o solo apresenta características do tipo Latossolos (Embrapa 1999) e concordantes com as características para solos da região Amazônica (Senna, 1992).

2.3. Considerações Sobre o Teor de Mercúrio Total Encontrado nas Amostras de Solos.

1. Os teores de mercúrio encontrados nas amostras de solo da região estudada são crescentes em direção ao principal garimpo.
2. Aproximadamente 86% das amostras de solos estudadas apresentaram teores de mercúrio acima do nível basal para a região ($0,100 \mu\text{g g}^{-1}$).
3. Os altos teores do metal encontrados em áreas mais distantes (2,5km do principal garimpo) e em áreas de agricultura são pontuais e estão principalmente relacionados com recente e antiga fonte de contaminação no local, respectivamente.
4. Nas demais áreas, os valores mantiveram-se relativamente constantes, durante os diferentes períodos de amostragens, o que demonstra pouca influência de outras formas de transporte do metal.
5. Os baixos teores de mercúrio obtidos na terceira campanha de amostragem em antigas áreas de garimpo podem estar relacionados com a grande mobilização da terra na área estudada.
6. Observou-se que o uso inadequado do mercúrio pelos trabalhadores locais e as transformações causadas, principalmente pelas atividades garimpeiras desde a década de 80 até os dias atuais, são os principais fatores de risco à população envolvida.

CONSIDERAÇÕES - MERCÚRIO EM SOLOS

7. De acordo com os resultados obtidos, pode-se dizer que nos locais de amostragem, as amostras apresentaram características típicas do solo laterítico da região Amazônica. Aparentemente, o processo de lixiviação apresenta maior influência sobre a disponibilidade do metal do que as variáveis geoquímicas.
8. Para uma melhor compreensão do mecanismo de transferência para as plantas são necessários estudos adicionais visando uma avaliação geoquímica do solo e da biodisponibilidade do metal.

3. Avaliação da Concentração de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Alimentos e Vegetação Rasteira do Município de Cachoeira do Piriá.

Durante as campanhas de amostragem, Maio/2001, Junho/2002 e Junho/2004, foram coletadas juntamente com as amostras de solos, amostras de alimentos de maior importância para a dieta da população neste município (mandiocas, batatas, maxixe, cheiro-verde, cebolinha, couve e algumas frutas) e algumas amostras da vegetação rasteira local (capim e grama).

A amostragem das hortaliças foi realizada inicialmente em áreas utilizadas de agricultura de subsistência. Entretanto, com o decorrer do tempo, foi identificada uma antiga cava de garimpo e observada a construção de várias moradias nestes locais. As amostras da vegetação rasteira foram coletadas às proximidades do principal garimpo (garimpo de referência), nos quais alguns animais domésticos (galinhas, porcos e cabritos) são criados livremente e utilizam destes tipos de vegetais para sua alimentação.

Independente do período de amostragem, tanto as amostras de alimentos (hortaliças) como as amostras de vegetação local (pastos), apresentaram teores de mercúrio variáveis em função do local coletado e principalmente, em virtude das plantas diferirem quanto a sua capacidade de absorção por mercúrio em suas partes (Kabata e Pendias, 1985).

Na TAB. 14 são apresentados os resultados obtidos para o material coletado durante a primeira amostragem com as respectivas incertezas expandidas. Avaliando os resultados apresentados para as incertezas expandidas (TAB. 14, 15 e 16), pode-se notar que os valores de desvios padrão encontrados para as amostras são menores do que as incertezas obtidas, indicando que os mesmos estão dentro do nível de confiança de 95%.

TABELA 14. Concentração de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Vegetais Coletadas em Cachoeira do Piriá (Primeira Amostragem).

Local de Coleta	Amostras (N)	Hg \pm DP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza Expandida U ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Área de plantio a	Couve (3)	0,045 \pm 0,004	\pm 0,008
1,3Km do garimpo	Cebolinha (2)	0,045 \pm 0,003	\pm 0,008
Ao redor do garimpo	Capim Gordura (5)	0,121 \pm 0,004	\pm 0,021

Nota: N= Quantidade de amostras analisadas (folhas ou maço); DP= Desvio Padrão.

Pode ser observado nesta tabela que as amostras de folhagens, conhecidas vulgarmente como Capim Gordura, apresentaram níveis de mercúrio maiores ($0,121\pm 0,004 \mu\text{g g}^{-1}$) do que amostras de hortaliças. As folhagens, Capim Gordura, foram coletadas próximas (parte superior dos barrancos) às cavas de garimpo, isto pode ser indício de sua correlação com o alto teor deste elemento encontrado em seus respectivos solos ($1,028\pm 0,034 \mu\text{g g}^{-1}$) ou devido à proximidade com a fonte de emissão (garimpo) ou por deposição seca, especialmente pelo fato de algumas espécies de planta absorver diretamente vapores de mercúrio (Kabata e Pendias, 1985).

Enquanto que, para as amostras da vegetação rasteira (TAB. 15), referente à segunda amostragem, os teores de mercúrio mantiveram-se na mesma ordem de grandeza (variando de $0,07-0,10 \mu\text{g g}^{-1}$) e independentes do local de coleta, não revelando qualquer relação com os teores de mercúrio presentes em seus respectivos solos de plantação.

TABELA 15. Concentração de Mercúrio Total Obtida na Vegetação Rasteira de Cachoeira do Piriá (Segunda Amostragem).

Amostras (folhas)	Local de coleta	Hg±DP ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incerteza Expandida U ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	1,3km distantes ao		
Capim gordura	garimpo de	0,07±0,01	±0,012
Tiririca	referência (área agrícola)	0,07±0,01	±0,012
Capim gordura	Rua de acesso ao	0,08±0,01	±0,014
Gramma de São Carlos	garimpo de referência (500m)	0,10±0,01	±0,018

Nota: DP= Desvio Padrão.

De acordo com a literatura, vários autores têm registrado uma forte correlação entre a deposição atmosférica do mercúrio e elevada concentração do mesmo na superfície de solos e em plantas (Sanchez-Camazano, et al., 1994).

Segundo Voutsas et al., (1996), esta deposição pode ocorrer sobre as superfícies das plantas através da chuva e poeira. Além disso, a poluição atmosférica pode ser considerada como um fator de maior relevância em contaminação por mercúrio em vegetais, mesmo quando os teores deste metal são relativamente baixos em seus solos de cultivo (Temmerman et al., 1986).

Ustyak et al., (1996) estudando a transferência de mercúrio no sistema solo-planta da região de Checoslováquia, encontraram teores maiores nos vegetais (49-86%) do que nos solos (<10%), atribuindo o fato a possível contaminação atmosférica no local.

Por outro lado, com base nos dados de direção dos ventos obtidos para a região (SECTAM, 2004), provavelmente esta deposição atmosférica não represente grande influência sobre a presença do mercúrio tanto nos solos como nos vegetais de Cachoeira do Piriá. Como mencionado neste trabalho, de acordo com o relatório da SECTAM, os ventos são predominantemente Nordeste na região e as amostragens foram realizadas na direção urbana e agrícola, sentidos Norte e Noroeste.

Na TAB. 16 são apresentados os teores de mercúrio obtidos nas amostras de alimentos referentes à segunda expedição de amostragem.

Para os tubérculos estudados, a concentração de mercúrio encontrada foi distribuída de acordo com a parte da planta analisada (cascas e polpa), uma vez que a polpa da mandioca é utilizada para preparo de farinha e outros derivados de grande importância na economia da região Amazônica.

Os maiores teores de mercúrio foram obtidos apenas nas cascas destes tubérculos (variando de 0,068-0,530 $\mu\text{g g}^{-1}$) e em concentrações abaixo do limite de Quantificação (LQ) na parte comestível, a polpa. De acordo com a literatura, algumas plantas podem apresentar capacidades diferentes de adsorção de mercúrio, principalmente em função de suas partes estudadas (Kabata e Pendias, 1985).

MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS

TABELA 16. Concentração de Mercúrio Total Obtida nas Amostras de Alimentos de Cachoeira do Piriá (Segunda Amostragem).

Amostras	N	Local de coleta	Hg±DP ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Incerteza Expandida U ($\mu\text{g g}^{-1}$)
			Casca	Polpa	
Mandioca	2	3km distante ao principal garimpo	0,072±0,001	<LQ	±0,013
Batata	2	"	0,074±0,002	<LQ	±0,013
Macaxeira	2	"	0,084±0,002	<LQ	±0,015
Mandioca	3	2,5km e próximo ao novo garimpo	0,068±0,003	<LQ	±0,012
Mandioca	6	1,3km (principal área agrícola)	0,530±0,002	0,08±0,06	±0,093
Macaxeira	2	"	0,121±0,016	<LQ	±0,021
Mandioca vermelha	2	"	0,080±0,001	<LQ	±0,014
Batata doce	2	"	0,069±0,011	<LQ	±0,012
Mandioca	14	"	0,071±0,004	<LQ	±0,013
Batata doce	6	"	0,084±0,003	<LQ	±0,015
Mandioca	3	30m do principal garimpo	0,080±0,010	<LQ	±0,014
Batata doce	2	"	0,072±0,002	<LQ	±0,013
Macaxeira	2	"	0,076±0,001	<LQ	±0,013
Coco	2	1,3km (principal área agrícola)	0,102±0,007	<LQ	±0,018
Couve	Maço	"	0,048±0,003		±0,008
Cheiro verde	Maço	"	0,039±0,004		±0,007
Maxixe	4	"	<LQ		---
Quiabo	10	"	0,036±0,003		±0,006
Taioba	3	Rua de acesso ao garimpo (500m)	0,060±0,006		±0,011
Laranjas	3	1,3km (principal área agrícola)	0,051±0,004		±0,009
Bananas	10	"	0,051±0,006		±0,009

Nota: DP= Desvio Padrão; LQ= Limite de Quantificação; N= Número de amostras analisadas.

Podem ser observados, nesta tabela, que as maiores concentrações de mercúrio ($0,530 \pm 0,002 \mu\text{g g}^{-1}$) foram encontradas nas amostras de mandioca (cascas), que haviam sido cultivadas em solos de antiga cava de garimpo ($2,221 \mu\text{g g}^{-1} \pm 0,015$), como pode ser visualizada na FIG. 11.

Este fato pode levar as sérias preocupações quanto à exposição ambiental, principalmente aos animais domésticos da região, considerando que, os teores de mercúrio encontrados nestas amostras estão acima dos níveis ($0,05 \mu\text{g g}^{-1}$) permitidos para gêneros alimentícios (Temmerman et al., 1986) e que as cascas destes tipos de alimentos são utilizadas como farelo na alimentação destes animais.

Em geral, os tubérculos cultivados nas áreas de agricultura, revelaram concentração de mercúrio em suas cascas independentes dos teores apresentados para este metal em seus respectivos solos de cultivo, com exceção às amostras de mandiocas cultivadas em solos de antiga cava de garimpo. Na FIG. 15 pode ser visualizada a distribuição para este elemento nas amostras de tubérculos e solos de cultivo.

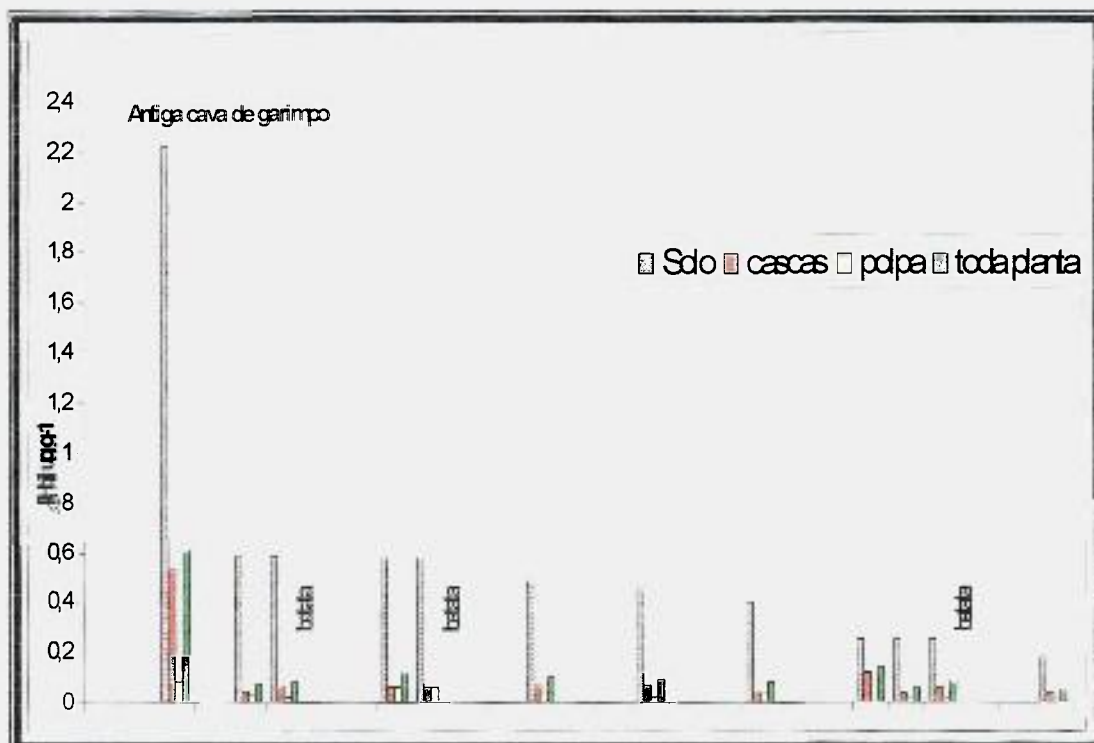


FIGURA 15. Teores de Mercúrio Obtidos em Tubérculos e seus Respetivos Solos de Cultivo

Pode-se notar claramente que somente para as cascas das mandiocas cultivadas nos solos de antiga cava de garimpo foram obtidas os maiores teores de mercúrio. Enquanto que para o restante dos tubérculos estudados, a presença do mercúrio nos solos pouco influenciou sobre o teor deste elemento.

Não existem estudos para a região Amazônica sobre a contaminação por mercúrio em amostras de hortaliças, principalmente em tubérculos como mandiocas e batatas. Portanto, de modo avaliar o nível basal de mercúrio nos alimentos da região, foram realizadas determinações de mercúrio total em amostras de tubérculos (N=35), provenientes de áreas sem a influência de atividades garimpeiras. Os locais selecionados foram: cidade de Belém, os municípios de Barcarena, Bragança e Santa Maria do Pará, todos localizados no Estado do Pará e ainda, feira-livre e supermercado da cidade de São Paulo.

Dentro dos limites de detecção da técnica adotada, não foi identificada a presença de mercúrio em nenhuma das amostras selecionadas (provenientes dos locais sem influência de garimpo). Estes resultados dão indícios de que os teores deste metal encontrados nas amostras estão, de alguma forma, relacionados com o garimpo na região.

Dentre as amostras de hortaliças estudadas (TAB. 16), foram coletadas amostras de folhas de Taioba (nome vulgar dado pelos moradores) em quintal de um ex-garimpeiro. Esta planta consiste em folhas largas e que são cozidas com feijão para consumo humano. Para estas amostras foi obtida maior concentração de mercúrio ($0,060 \pm 0,006 \mu\text{g g}^{-1}$) em relação aos outros tipos de verduras estudados.

Durante os períodos de amostragem (TAB. 14 e 15), as amostras de couve e cebolinha, provenientes das áreas agrícolas da região do Piriá, apresentaram teores de mercúrio na mesma ordem de grandeza e consistentes com estudos para diferentes hortaliças em vários locais do mundo. Voutsas e colaboradores (1996) registraram uma faixa de concentração de mercúrio de $0,01-0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ em chicória e alface provenientes da Grécia.

Considerando as frutas estudadas (bananas, laranjas e coco) neste trabalho, é relevante citar que as amostras de bananas e laranjas apresentaram teores de mercúrio dentro dos níveis toleráveis ($0,003$ a $0,086 \mu\text{g g}^{-1}$) para vegetais e frutas (Kabata e Pendias 1985). Enquanto que apenas as amostras de coco, coletadas na área de plantação (FIG. 11), apresentaram em sua polpa os maiores teores de mercúrio ($0,102 \pm 0,007 \mu\text{g g}^{-1}$). Entretanto, pela falta de dados na literatura sobre o teor de mercúrio para este tipo de fruta, não se pôde avaliar a extensão da influência do metal na saúde da população local.

3.1. Avaliação da Concentração de Mercúrio em Amostras de Peixes dos Locais de Amostragem de Cachoeira do Piriá

Cerca de 95 amostras de peixes foram coletadas, consistindo entre os hábitos alimentares: carnívoros, herbívoros e onívoros. Estas espécies foram capturadas no Rio Piriá (situado a 10km do principal garimpo) e Lagoa Grande (lagoa artificial), os quais sofreram indireta e diretamente a influência de atividades garimpeiras na região, respectivamente (FIG. 5). Estas amostras fazem parte da alimentação da população mais carente do Município de Cachoeira do Piriá e as amostras provenientes da lagoa artificial foram coletadas durante a época de cheia nestas lagoas.

De modo geral, a distribuição do teor de mercúrio variou de acordo com o hábito alimentar das espécies e, em especial aos locais de amostragem na região. Dentre as espécies estudadas, as espécies carnívoras apresentaram os maiores níveis de mercúrio em seus tecidos em relação às espécies não carnívoras, os quais estão de acordo com dados obtidos na literatura, podendo indicar que o fenômeno de biomagnificação na fauna aquática local (Bidone et al., 1997; Lima, et al., 2000; Santos et al., 2000).

Na TAB. 17 são apresentados os resultados obtidos de concentração de mercúrio total para as espécies de peixes de acordo com o seu hábito alimentar e caracterização científica destas espécies.

Para as espécies carnívoras, foi obtida uma concentração média de mercúrio de $0,72 \pm 0,53 \mu\text{g g}^{-1}$, variando de $0,23$ - $2,70 \mu\text{g g}^{-1}$ e cerca de 68% das amostras apresentaram teores de mercúrio maior do que o limite permitido para consumo humano segundo a OMS ($0,50 \mu\text{g g}^{-1}$). Enquanto que, para as espécies não carnívoras (herbívoras e onívoras), foi obtido um teor médio de mercúrio de $0,14 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$, variando de $0,02$ - $0,41 \mu\text{g g}^{-1}$, os quais estão abaixo do limite permitido para consumo humano.

Os resultados apresentados estão na mesma ordem de grandeza e consistentes com os valores obtidos na literatura para diversas regiões da Amazônia, independente da existência de atividade garimpeira ou não (Lima et al. 2000; Santos et al. 2000; Dorea, 2003).

TABELA 17. Concentração de Mercúrio Total em Peixes Carnívoros e Não Carnívoros Coletados no Município de Cachoeira do Piriá.

Espécies (nome popular)	Hábito Alimentar (N)	Hg	
		Média ± DP (µg g ⁻¹)	Faixa (µg g ⁻¹)
<i>Leporinus</i> sp. (Aracu)	Onívoros (38)	0,12±0,05	0,05-0,27
<i>Mylossoma</i> sp. (Pacu)	Herbívoros (4)	0,021±0,003	0,017-0,024
<i>Retroculus</i> sp. (Cará)	Onívoros (1)	0,40	-----
<i>Glyptoperichthys</i> sp. (Acarí-bodó)	Onívoros (2)	0,35±0,08	0,28-0,41
<i>Rhamdia quelen</i> (Jandiá)	Onívoros (1)	0,34	-----
<i>Cleithracara</i> sp. (Acará)	Onívoros (1)	0,10	-----
<i>Leporinus</i> sp. (Piau)	Onívoros (1)	0,21	-----
<i>Hoplias malabaricus</i> (Traíra)	Carnívoros (35)	0,88±0,60	0,23-2,70
(Mãe Rosa)*	Carnívoros (5)	0,64±0,10	0,53-0,76
<i>Pseudoplatystoma</i> sp. (Surubim)	Carnívoros (7)	0,65±0,19	0,38-0,87
Não Carnívoros	(48)	0,14±0,09	0,02-0,41
Carnívoros	(47)	0,72±0,53	0,23-2,70

Nota: DP= Desvio Padrão; N= Número de amostras analisadas.

* = espécie não classificada cientificamente.

Os maiores níveis de mercúrio ($1,22-2,70 \mu\text{g g}^{-1}$) foram encontrados em peixes coletados em uma lagoa artificial formada pela atividade de garimpo, conhecida por Lagoa Grande, indicando uma forte influência do garimpo em sua vizinhança. Estes estão consistentes com dados na literatura para peixes de outras áreas que sofrem influência direta do garimpo na região Amazônica (Santos et al. 2000). Enquanto que, os teores de mercúrio encontrados nos peixes coletados no Rio Piriá, o qual está situado a 10 km da área de garimpo em Cachoeira do Piriá, estão na mesma ordem de magnitude em comparação àqueles encontrados em outras regiões não impactadas por atividades garimpeiras na região Amazônica.

Muitos estudos na literatura registraram que a entrada do mercúrio em ambientes aquáticos e terrestres através das chuvas pode promover uma dispersão à longa distância do metal atingindo áreas afastadas da fonte de emissão e que este transporte associado ao material particulado em suspensão é a principal via de transporte de metais nos rios da Amazônia (Malm, 1997).

Este fato leva as sérias preocupações quanto à saúde da população deste município considerando que o peixe representa uma importante fonte de proteína e principal entrada de metilmercúrio. Além disso, sabe-se que a entrada, o acúmulo e a biomagnificação de mercúrio nos peixes estão associados com a forma química do elemento e a fisiologia dos peixes, sendo que grandes quantidades de metilmercúrio podem ser bioconcentradas nos tecidos dos peixes carnívoros, os quais ocupam o topo da cadeia alimentar aquática (Dorea, 2004).

Na avaliação dos processos de bioacumulação de mercúrio, o peso dos peixes pode ser importante, sendo normalmente considerado para verificar a influência sobre a contaminação por mercúrio no pescado (Lacerda et al., 1994; Santos et al., 2000). De acordo com a literatura, espécie de peixe de maior tamanho provavelmente pode sofrer o fenômeno de organificação (Malm, 1997).

Neste trabalho, considerando a importância ambiental do estudo, foi obtida uma correlação significativamente positiva entre a concentração de mercúrio e o peso dos peixes somente para a espécie Traira, *Hoplias malabaricus*, registrando

um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,565$; $p < 0,005$ (Fig. 16). Estas correlações têm sido amplamente discutidas na literatura e que normalmente, as espécies de peixes carnívoras apresentam este comportamento (Lima, 1999; Brabo et al., 1999). No entanto, pode ser verificado claramente na FIG. 16 que, os resultados apresentaram muito mais uma tendência do que, efetivamente, uma correlação.

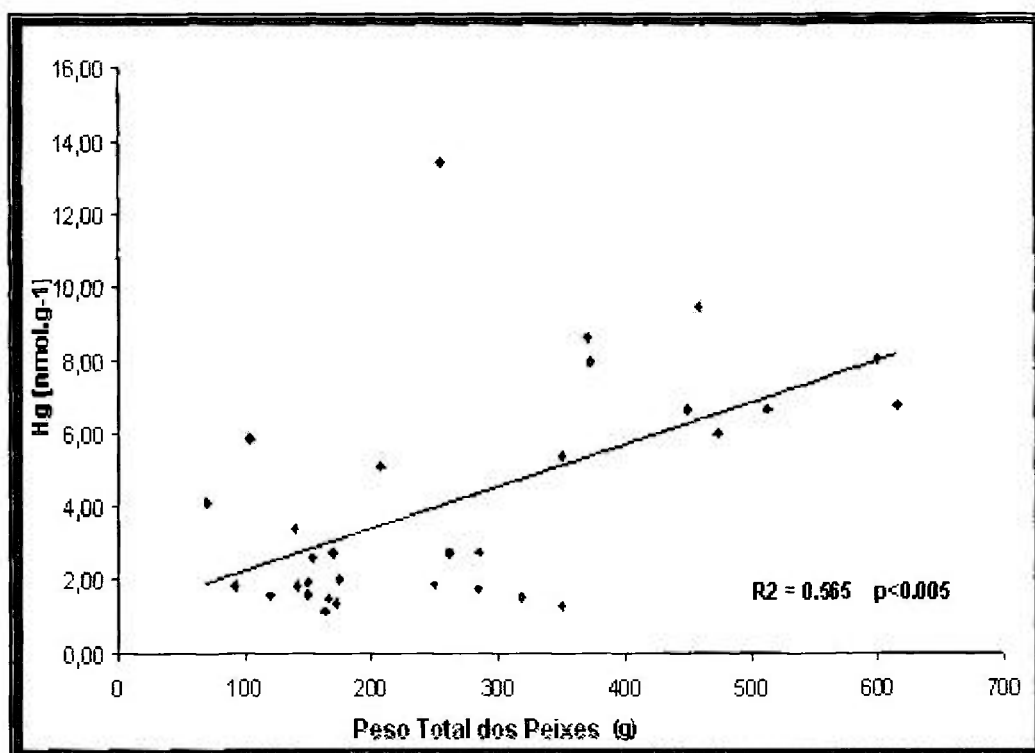


FIGURA 16. Correlação entre a Concentração de Mercúrio e o Peso Total para a Espécie Traíra, *Hoplias malabaricus*.

De acordo com a literatura, há vários fatores para explicar esta tendência encontrada somente para a espécie Traíra. Pode-se citar a grande biodiversidade das espécies de peixes encontradas na região Amazônica, variação no metabolismo dentre as espécies, variabilidade do hábito alimentar assim como a capacidade de migração e outros parâmetros do ambiente aquático (Kadrabova et al., 1997; Hylander et al., 2000; Lima et al., 2000; Maurice-Bourgoin et al., 2000; Öning, 2000).

3.3. Considerações Finais sobre o Teor de Mercúrio Total nos Alimentos.

1. Embora tenha sido relatada a presença de mercúrio em alguns tipos de alimentos coletados nos locais de amostragem de Cachoeira do Piriá, os valores encontrados estão dentro dos níveis toleráveis de mercúrio para vegetais e frutas (0,003 a 0,086 $\mu\text{g g}^{-1}$), especialmente para os tubérculos estudados.
2. É possível que o mercúrio tenha sido adsorvido pelas cascas destas amostras e que a possível contaminação, tanto das amostras de solos como para os alimentos, seja pontual e diretamente relacionada à proximidade da fonte emissora (garimpo) na região.
3. Entretanto, é necessária uma avaliação da contaminação nos animais da região, especialmente aqueles que são alimentados pelas cascas e restos de vegetais uma vez que os mesmos podem constituir em uma nova e importante rota de contaminação para o homem.
4. Os teores de mercúrio encontrados nas amostras de peixes, em geral, estão na mesma ordem de grandeza para diferentes espécies de peixes provenientes de regiões sem a influência de garimpo. Enquanto que somente para as amostras de peixes coletadas na lagoa artificial (Lagoa Grande), foram encontrados os maiores teores de mercúrio ($> 0,50 \mu\text{g g}^{-1}$).
5. Com base em nossos resultados, é evidente que para a realização da atividade garimpeira na região, os garimpeiros continuam utilizando mercúrio em suas operações. Entretanto, a presença deste metal não parece estar causando impactos significativos aos peixes da região.
6. Além disso, estudos na literatura têm mostrado que aproximadamente 30% do mercúrio presente nos tecidos dos peixes são eliminados durante os processos de fritura e cozimento em óleo, diminuindo significativamente o risco de exposição a este metal em populações que consomem freqüentemente peixes com altos teores de mercúrio (Lima Verde Filho et al., 1999).

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho ficou demonstrado que, apesar da intensa atividade garimpeira, a contaminação por mercúrio se restringe apenas às áreas circunvizinhas ao garimpo. Desta forma, a generalização de área impactada por mercúrio deve ser evitada.

As amostras de solos estudadas apresentaram uma variabilidade nos teores de mercúrio similar àqueles relatados por outros autores em áreas de garimpo.

Para as amostras de solos referentes ao terceiro período de amostragem, os valores mantiveram-se nos níveis basais ($\text{Hg} < 0,100 \mu\text{g g}^{-1}$) para a região Amazônica, mesmo para algumas amostras coletadas em área de garimpo desativado. Este fato pode ser devido ao deslocamento do garimpo com a cobertura das cavas e conseqüentemente grande mobilização da terra nestes pontos de coleta.

Neste trabalho, as incertezas encontradas nos ensaios analíticos estão na ordem de 20%. Uma variação de resultados nesta ordem de magnitude pode, sob certas circunstâncias, alterar toda interpretação dos dados experimentais e sua comparabilidade com os valores encontrados na literatura. Este fator é especialmente significativo considerando a diversidade de informações relativas aos teores de mercúrio na região Amazônica.

Com relação às amostras de alimentos, os teores de mercúrio encontrados estão dentro dos níveis toleráveis para mercúrio em vegetais e frutas, especialmente para a parte comestível (polpa) dos tubérculos estudados. Desta forma, a presença deste elemento provavelmente não representa riscos à saúde da população local quanto ao consumo destes tipos de alimentos.

Considerando os resultados obtidos tanto para as amostras de solos como para de alimentos e de vegetação da cidade do Piriá, observou-se que a atividade garimpeira ainda é realizada de forma rudimentar, desorganizada e sem planejamento. Um aspecto mais agravante ainda é a urbanização de áreas de garimpo abandonado. Portanto, cuidados devem ser tomados quanto à exposição ocupacional e ambiental na região. Faz-se necessária uma campanha preventiva de educação neste município quanto aos riscos de saúde à população, principalmente em relação ao consumo dos peixes capturados na lagoa utilizada como descarte direto da atividade garimpeira.

As atividades tanto de mineração como de agricultura e pecuária podem ser realizadas concomitantemente na região desde que sejam mantidas sob controle e fiscalização. Isto deve ser visto como prioridade, principalmente por parte dos órgãos responsáveis assim como pela sociedade envolvida, visando à aplicação de políticas de controle para a apropriação de terras e o desenvolvimento de diversas atividades.

Finalmente, para realizar qualquer planejamento na melhoria da qualidade de vida nesta região, deverão ser levadas em consideração as condições de trabalho e a educação da população, principalmente na atividade mineração, pois soluções emergem somente através do desenvolvimento humano e social.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004. Disponível na Internet via <http://www.ctmar.univali.br/geotecnia/Soios>
- Akagi, H.; Malm, O, Branches, F.J.P.; Kinjo, Y.; Kashima, Y.; Guimarães, J.R.D.; Oliveira, R.B.; Haraguchi, K.; Pfeiffer, W.C.; Takizawa, Y. And Kato, H. Human Exposure To Mercury Due To Goldmining In The Tapajos River Basin. Amazon. Brazil: Speciation Of Mercury In Human Hair, Blood And Urine. *Water, Air And Soil Pollution* 80: 85-94. 1995.
- Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils. Second edition. Blackie Academic and Professional. p.11-56; 245-257. 1995.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Re nº899, de 29/05/2003.
- Artaxo, P., Campos, R.C., Fernandes, E.T., Martins, J.V., Xiao, Z., Lindqvist, O., Fernandez-Jimenez, M.T. e Maenhaut, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmospheric Environment*. 34. 4085-4096. 2000.
- Barbosa, AC; Silva, SRL e Dorea, JG. Concentration of Mercury in Hair of Indigenous Mothers and Infants from the Amazon Basin. *Environmental Contamination Toxicology*. 34: 100-105. 1998.
- Bidone, E.D.; Souza, T.M.C.; Mascarenhas, A.F.S.; Rodrigues, R.M. Monitoramento de Águas e Peixes na Bacia do Tapajós. Programa CAMGA-TAPAJÓS. SEICOM/ Governo do Estado do Pará. 1995.16p. 1995.
- Bidone, E. D., Castilhos, Z.C., Cid de Souza, T.M., Lacerda, L.D. Fish Contamination And Human Exposure To Mercury In The Tapajós River Basin, Pará State, Amazon, Brazil: A Screening Approach. *Environmental Contamination And Toxicology*. 59:194-201. 1997.

- Boening, D.W. Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*. 40:1335-1351, 2000.
- Boischio, A.A.P. e Henshel, D.S. Risk Assessment Of Mercury Exposure Through Fish Consumption By The Riverside People In The Madeira Basin, Amazon. *Neurotoxicology*. 17: (1), 169-175. 1996.
- Borovik, A. S. Characterization of Metal Ions in Biological Systems. Pb 3-5 in Shaw AJ (ed.) Heavy Metal Tolerance in Plants : Evolutionary Aspects. Boca Raton/FL: CRC press. 1990.
- Boyd, R.S. e Martens, S.N. The Significance of Metal Hyperaccumulation for Biotic Interactions. *Chemoecology*. 8. 1-7. 1998.
- Brabo, E.S.; Santos, E.O.; Jesus, I.M.; Mascarenhas, A.F. and Faial, K.F. Níveis de mercúrio em peixes consumidos pela comunidade indígena de Sai Cinza na Reserva Munduruku, Município de Jacareacanga, Estado do Pará, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 15 (2): 325-331. 1999.
- Brabo, E.S.; Angelica, R.S.; Silva, A.P.; Faial, K.R.F.; Mascarenhas, A.F.S. Santos, E.C.O.; Jesus, I.M. e Loureiro, E.C.B. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon. *Water Air and Soil Pollution*. 147 (1-4), 61-77. 2003.
- Brasil. Ministério da Saúde, Resolução N^o 18/75 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. In "Diário Oficial da União". p. 16378. Brasília 9 de Dezembro. 1975.
- Brooks, R. R. *Serpentine and Its Vegetation: A Multidisciplinary Approach*. Portland/ OR: Dioscorides Press. 1987.
- Campos, M. S. de Estudo de Correlação Mercúrio-Selênio em Amostras de Cabelos de índios Wari. *Dissertação de Mestrado* 2001, São Paulo, IPEN.
- Campos, M. S. de; Sarkis, J. E. S.; Müller, R. C. S.; Brabo, E. da S. and Santos, E. de O. Correlation Between Mercury and Selenium Concentrations in Indian Hair From Rondônia State, Amazon Region, Brazil. *The Science of the Total Environment*. 287: 155-161. 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carvalho, W.A. Efeito do metilmercúrio sobre a secreção de Prolactina induzida por estresse de imobilização em ratos Wistar. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém, 2001. 54p.
- Castilhos, Z.C., Bidone, E.D. e Lacerda, L.D. Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós River Region, Pará State, Amazon. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 202-209. 1998.
- CETESB. Projeto- GTZ. Amostragem do Solo. 44 p. Atualizado em 11/1999.
- Coelho, R.M.P. e Greco, M.K.B. Teores de metais pesados em organismos zooplancônicos e na macrófita *Eichhornia crassipes* no reservatório de Pampulha, Belo Horizonte, MG. *Ciência e Tecnologia*. Pag. 64-69, 1997.
- CVRD, Companhia Vale do Rio Doce. Monitoramento da Poluição por Mercúrio. Superintendência de Meio Ambiente. 10-27p. 1988.
- De Gregori, H.I., Pinochet, C.H., Arancibia, J.M., Vidal, B.A. Grain size effect on trace metals distribution in sediments from coastal areas of Chile. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 57, 163:170. 1996.
- Dorea, J.G. Fish are central in the diet of Amazonian riparians: should we worry about their mercury concentrations? *Environmental Research*. 92, 232-244. 2003.
- Dorea, J.G. Cassava cyanogens and fish mercury are high but safely consumed in the diet of native Amazonians. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 248-256. 2004.
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineiro Brasileiro. 1997.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de Métodos de Análise de Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2ª edição, Rio de Janeiro. Capítulos 2 e 12. 1997.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Solos: Avaliação da Biodiversidade do Solo através de Exame de DNA. Autor: Heitor L. C. Coutinho, 18/03/1999.

- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 412p. 1999.
- EURACHEM/CITAC GUIDE, Quantifying uncertainty in analytical measurement, editores: Ellison, S.L.R., Rosslein, M. e Williams, A. 2ª edição. 2000.
- Fadini, PS e Jardim, WF. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *The Science of the Total Environment*. 275 (1-3), 71-82, 2001.
- Farias, C.E.G. Mineração e Meio Ambiente no Brasil. *Relatório Preparado para o CGEE*, contrato 2002/001604. 2002.
- Fávaro, D.I.T. *et al.*, Determinação de mercúrio e outros elementos de interesse em amostras de peixes e plantas da região Amazônica, por análise por ativação com nêutrons. VI CGEN, 1996, Rio de Janeiro.
- Figueiredo, A. F. Distribuição de Mercúrio em Amostras Ambientais e Avaliação de Risco para a População de Cachoeira do Piriá, Nordeste do Estado do Pará. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Departamento de Química. Belém- Pará, Brasil. 2001.
- Fostier, A.H., Forti, M.C., Guimaraes, J.R., Melfi, A.J., Boulet, R., Oliveira, S.M.B., Espírito Santo, C., Krug, J.F. 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro, Brazil, Book of Abstracts, p,153. 1999.
- Frazão, D.A.C. Minerais secundários em Solos Brasileiros. Fundação CARGILL, Campinas, São Paulo. 37p. 1985.
- Gonçalves, C., Fávaro, D.I.T., Oliveira, S.M.B. de, Boulet, R., Vasconcellos, M.B.A. e Saiki, M. Preliminary study on mercury distribution in soil profiles from Serra do Navio, Amapá, using radiochemical neutron activation analysis. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry*, v. 235, nº 1-2, 267-272. 1998.
- Gonçalves, C., Fávaro, D.I.T., Melfi, A.J., Oliveira, S.M.B., Vasconcellos, M.B.A., Fostier, A.H., Guimarães, J.R.D., Boulet, R., Forti, M.C. Evaluation Of Mercury Levels In Sediments And Soil Samples From Vila Nova River Basin, In Amapá State, Brazil, Using Radiochemical Neutron Activation Analysis. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry*. 243, (3). 789-796. 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Hortellani, M.A. Avaliação da contaminação por mercúrio dos sedimentos do estuário Santos-São Vicente no período de 1996-2000. Dissertação de Mestrado. 125p. 2003.
- Hoover, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers* 45, 253-267. 2001.
- Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, S., Jacimovic, R., Falnoga, I., Liya, Q., Faganeli, J. e Drobne, D. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the Province Guizhou, China. *The Science of the Total Environment*. 304, 231-256. 2003.
- Hylander, L.D.; Pinto, F.N.; Guimarães, J.R.D.; Meili, M.; Oliveira, L.J. and Castro e Silva, E. Fish mercury concentration in the Alto Pantanal, Brazil: influence of season and water parameters. *The Science of the Total Environment* 261: 9-20. 2000.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2004. Disponível na INTERNET via <http://www.ibge.gov.br/informações/censc1004/de/doe/pa-con97.htm>.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2005. Disponível na INTERNET via <http://www.ibge.gov.br>; <http://www.governodopara.pa.gov.br> ou www.brásilrepublica.hpq.ig.com.br/para.htm.
- INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Outubro/2003. DOQ-CGCRE-008. 31p.
- Kabata-Pendias, A. e Pendias, H. Trace elements in soils and plants, CRC. Press. Boca Raton, Florida, 1985.
- Kadřabová, J.; Madaric, A. and Ginter, E. The selenium content of selected food from the Slovak Republic. *Food Chemistry*. 58 (1-2): 29-32. 1997.
- Kashem, M.A. e Singh, B.R. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 61: 247-255. 2001.
- Lacerda, L.D., Pfeiffer, W., Bastos, W.C. Mercury dispersal in the Poconé region, Mato Grosso State, Central Brazil. *Ciência e Cultura*. 43, 317-320. 1991. Apud

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gonçalves, C., Fávaro, D.I.T., Melfi, A.J., Oliveira, S.M.B., Vasconcellos, M.B.A., Fostier, A.H., Guimarães, J.R.D., Boulet, R., Forti, M.C. Evaluation Of Mercury Levels In Sediments And Soil Samples From Vila Nova River Basin, In Amapá State, Brazil, Using Radiochemical Neutron Activation Analysis. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry*. 243, (3). 789-796. 2000.
- Lacerda, L.D., e Salomons, W. Mercúrio na Amazônia: Uma bomba relógio química? CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 72p. 1992.
- Lacerda, L.D., Bidone, E.D., Guimarães, A.F., e Pfeiffer, W.C. Mercury Concentrations In Fish From The Itacaúnas-Parauapebas River System, Carajás Region, Amazon. *An. Acad. Bras. Ci.* 66(3). 1994.
- Lacerda, L.D. Minamata Livre de Mercúrio: Baía japonesa está descontaminada depois de 40 anos. *Ciência Hoje*. v. 23, nº 133, 25-31. 1997.
- Lacerda, L.D. e Marins, R.V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 58. 223-229. 1997.
- Lacerda, L.D., Souza, M., Ribeiro, M.G. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*. 129, 247-255. 2004.
- Lechler, P.J., Miller, J.M., Lacerda, L.D., Vinson, D., Bonzongo, J.C., Lyons, W.B., Warwick, J.J. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *The Science of the Total Environment* 260, 87-96. 2000.
- Lima Verde Filho, A.M., Campos, R.C., Goes, V.A. e Pinto, R.A.G. Avaliação da perda de mercúrio total em peixe antes e após os processos de fritura e cocção. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. V.19, n 1, Campinas, jan/apr, 1-9. 1999.
- Lima, A. P. De S. "Determinação De Mercúrio Em Peixes Do Município De Santarém, Estado Do Pará". Dez/1999. Dissertação De Mestrado.
- Lima, A.P.S.; Müller, R.C.S.; Sarkis, J.E.S.; Alves, C.N.; Bentes, M.H.S.; Brabo, E. e Santos, E.O. Mercury contamination in fish from Santarém, Pará, Brazil. *Environmental Research Section A*, 83, 117-122. 2000.

- Lyndsay, W.L.. Chemical equilibria in soils. John Wiley e Sons Inc. 1979 *apud* Figueiredo, A. F. Distribuição de Mercúrio em Amostras Ambientais e Avaliação de Risco para a População de Cachoeira do Piriá, Nordeste do Estado do Pará. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Departamento de Química. Belém- Pará, Brasil. 2001.
- Malcolm, R.L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Analytical Chimica Acta*. 78. 193-200. 1999.
- Machado, R.A. Contaminação do lixo urbano pelo descarte de produtos que contêm mercúrio. Dissertação de Mestrado. Universidade Presbiteriana Mackenzie. Saneamento Ambiental. São Paulo, 1999.
- Malm, O., Pfeiffer, W.C., Souza, C.M.M. Main Pathways of mercury in the Madeira River, Brazil. *Heavy Metals Environmental International Conference 8th*. Edinburgh, 1: 515-518. 1991.
- Malm, O., Branches, F.J.P., Akagi, H. Mercury and Methylmercury In Fish And Human Hair From The Tapajós River Basin, Brazil. *The Science Of The Total Environmental*. 175. 141-150. 1995.
- Malm, O. Mercúrio Na Amazônia: Evolução Da Contaminação Ambiental E Humana. *Tome Ciência*. 22, 128. 1997.
- Malm, O. Goldmining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research, Section A*, 77: 73-78. 1993.
- Marins, R.V., Imbassay, J.A., Pfeiffer, W.C., Bastos, W.R. Preliminary study mercury contamination in the urban atmosphere of gold producing in Pocone, Mato Grosso, MT. Proceedings I International Symposium on Environmental Studies Tropical Rain Forest. Manaus, October, 7-13. 1990.
- Martinelli, L.A., Ferreira, J.R., Forsberg, B.R. e Victoria, R.L. Mercury contamination in the Amazon: A Gold rush consequence. *Ambio*, v. 17, n 4, 252-254, 1988.
- Maurice-Bourgoin, L.; Quiroga, I.; Chincheros, J. e Courau, P. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *The Science of the Total Environmental*. 260, 73-86. 2000.

- McLaughlin, M.J. *et al.* Metals and micronutrients – food safety issues. *Field Crops Research*. 60: (1-2). 143-163. 1999.
- Melo, V.F., Singh, B., Schaefer, C.E.G.R., Navais, R.F. e Fontes, M.P.F. Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. *Soil Science Society Am. J.* 65:1324-1333, 2001.
- Modolo, V.A e Costa, C.P. da. Maxixe: uma hortaliça de tripla forma de consumo. Série Produtor Rural, (19). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, ISSN 1414-4530, Piracicaba, 2003. 20p.
- Oliveira, S.M.B., Melfi, A.J., Fostier, A.H., Forti, M.C., Fávoro, D.I.T., Boulet, R. Soils as an important sink for mercury in the Amazon. *Water, Air and Soil Pollution*. 126 (3-4), 321-337. 2001.
- Ónning, G. Separation of soluble selenium compounds in different fish species. *Food Chemistry* 68, 133-139. 2000.
- Paixão, L.M.B.V.S., Carvalho, J.E.B. de e Costa, J.A. Efeito de densidades populacionais da Tiririca (*Cyperus rotundus* L.) sobre o desenvolvimento da Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). *Revista brasileira mandioca*. Cruz das Almas (BA), v.14, n. 1/2, p.61-72. 1995.
- Palheta, D. & Taylor, A. Mercury In Environmental And Biological Samples From A Gold Mining Area In The Amazon Region Of Brazil. *The Science Of The Total Environment*. 168. 63-69. 1995.
- Parks, J.W., Luitz, A., Sutton, J.L. Water column methylmercury in the Wabigoon/English River-lake system: factors controlling concentrations, speciation, & net production. *Canadian Journal Fisheries Aquatic Science*, 46: 2184-2202. 1989.
- Passos, C.J., Mergler, D., Gaspar, E., Morais, S., Lucotte, M., Larribe, F., Davidson, R. e Grosbois, S. de. Eating tropical fruit reduces mercury exposure from fish consumption in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, 93, 123-130. 2003.
- Patra, M. e Sharma, A. Mercury Toxicity in Plants. *The Botanical Review*. V.66, nº 3, July-September, 2000.

- Pfeiffer, W.C., Lacerda, L.D., Malm, O., Souza, C.M.M., Silveira, E.G., Bastos, W.R. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. *Forest Ecol. Manage.*, 38, 239-245. 1991. Apud Gonçalves, C., Fávaro, D.I.T., Melfi, A.J., Oliveira, S.M.B., Vasconcellos, M.B.A., Fostier, A.H., Guimarães, J.R.D., Boulet, R., Forti, M.C. Evaluation Of Mercury Levels In Sediments And Soil Samples From Vila Nova River Basin, In Amapá State, Brazil, Using Radiochemical Neutron Activation Analysis. *Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry*. 243, (3). 789-796. 2000.
- Pierangeli, M.A.P., Guilherme, L.R.G., Oliveira, L.R., Curi, N. e Silva, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. v. 36, nº 8, 1077-1084p. 2001.
- Pimentel, A.A.M.P. Olericultura no trópico úmido, hortaliças na Amazônia. Editora Agronômica "Ceres" LTDA. São Paulo, SP-Brasil. 322p. 1985.
- Raj, B. van, Cantarella, H., Quaggio, J.A., Prochnow, L.I., Vitti, G.C. e Pereira, H.S. Análise química dos solos para fins de fertilidade. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.
- Ravichandran, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter- a review. *Chemosphere* 55, 319-331. 2004.
- Revis, N.W., Osborne, T.R., Holdswort, G., Hadden, C. Distribution of mercury species in soil from a mercury-contaminated site. *Water, Air and Soil Pollution*, 45:105-113, 1989 apud Figueiredo, A. F. Distribuição de Mercúrio em Amostras Ambientais e Avaliação de Risco para a População de Cachoeira do Piriá, Nordeste do Estado do Pará. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Departamento de Química. Belém- Pará, Brasil. 2001.
- Ribani, M., Bottoli, C.B.G., Collins, C.H., Jardim, I.C.S.F. e Melo, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. V.27, nº5, 771-780. 2004.
- Rodrigues, R.M., Mascarenhas, A.F.S., Ichihara, A.H., Souza, T.M.C., Bidone, E.D., Bellia, V., Hacon, S., Silva, A.R.B., Braga, J.B.P. e Filho, B.S. Estudo dos

- impactos ambientais decorrentes do extrativismo mineral e poluição mercurial no Tapajós- Pré-diagnóstico. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 225p. 1994.
- Rodrigues Filho, S e Maddock, JEL. Mercury pollution in two gold mining areas of the Brazilian Amazon. *Journal of Geochemical Exploration*. 58. 231-240. 1997.
- Roulet, M. e Lucotte, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air and Soil Pollution* 80. 1079-1088. 1995.
- Roulet, M., Lucotte, M., Saint-Aubin, A., Tran, S., Rhéault, I., Farella, N., De Jesus da Silva, E., Dezencourt, J., Sousa Passos, C.J., Santos Soares, G., Guimaraes, J.R.D., Mergler, D., Amorim, M. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajós River Valley, Pará State, Brazil. *Science of the Total Environment*. 223, 1-24. 1998.
- Santos, L.S.N.; Müller, R.C.S.; Sarkis, J.E.S.; Alves, C.N.; Brabo, E.S.; Santos, E.O. E Bentes, M.H.S. Evaluation Of Total Mercury Concentrations In Fish Consumed In The Municipality Of Itaituba, Tapajós River Basin, Pará, Brazil. *The Science Of The Total Environment*. 261, 1-8. 2000.
- Saraiva, O.F.; Carvalho, M.M. e Oliveira, F.T.T. Nutrientes limitantes ao crescimento de capim-gordura em um Latossolo vermelho-amarelo álico. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, v 28, n. 8, p. 963-968. 1993.
- Sanchez-Camazano, M. et al. Lead and cadmium in soils and vegetables from urban gardens of Salamanca (Spain). *Sci. Total Environ*. 146/147, 163-168. 1994.
- Schluter, K. Review: evaporation of mercury from soils. An integration & synthesis of current knowledge. *Environmental Geology*, 39 (3-4), 2000.
- SECTAM, Secretaria Execultiva de Ciência Tecnologia e Meio Ambiente. Núcleo de Hidrometeorologia. Predominância do vento de 10m Municípios do Estado do Pará. 2004.
- Semu, E., Singh, B.R. e Selmer-Olsen, A.R. Adsorption of mercury compounds by tropical soils: II. Effect of soil: solution ratio, ionic strength, pH, and organic matter. *Water Air Soil Pollution*. 32: 1-10. 1987.

- Senna, H.B.C. Balanço de macro elementos e composição isotópica de uma Bacia hidrográfica na Amazônia Central. Dissertação de Mestrado. Piracicaba. São Paulo. Julho de 1992. 93p.
- Souza, T.S.C. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Recente Levantamento de Campo. (relatório técnico). 2000.
- Tavares, S., Castro, P.R.C. e Melo, P. C.T. Cultura da batata. Série Produtor Rural, (18). Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, ISSN 1414-4530, Piracicaba, 2002. 29p.
- Teles, F.F.F. Considerações sobre a análise do ácido cianídrico em mandioca e seus produtos manufaturados. In: Banco do Nordeste do Brasil (Fortaleza, CE). Pesquisas Tecnológicas sobre a mandioca. Fortaleza, CE, 7-33. 1972.
- Teles, F.F.F. Toxicidade crônica da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) na África e América Latina. Revista Brasileira da Mandioca, Cruz das Almas (BA), v14, n ½, 107-116. 1995.
- Temmerman, L., Vandeputte, R. e Guns, M. Biological monitoring and accumulation of airborne mercury in vegetables. *Environmental Pollution*. 41, 139-151. 1986. Series A.
- Thung, M.D.T e Oliveira, I.P. de. Problemas abióticos que afetam a produção do feijoeiro e seus métodos de controle. Santo Antônio de Goiás: Embrapa – CNPAF, 172p. 1998.
- Toledo, M.C.M., Oliveira, S.M.B. e Melfi, A.J. Intemperismo e formação do solo. In: Teixeira, W., Toledo, M.C.M., Fiarchild, T.R. e Taoli, F. Decifrando a Terra. São Paulo, Oficina de textos. 139-166p, 2001.
- Ulrich, J.C., Sarkis, J.E.S., Shihomatsu, H.M. e Hortellani, M.A. Estimativa da incerteza associada à determinação do teor de mercúrio em amostras de peixes por Absorção Atômica. METROLOGIA-Metrologia para a vida. Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM). 01 a 05 de Setembro, Recife, Pernambuco, Brasil. 2003.
- Ulrich, J.C. e Sarkis, J.E.S. Melhoria da qualidade nos resultados analíticos através da participação em teste de proficiência. METROSUL IV-IV Congresso

- Latino-Americano de Metrologia. "A Metrologia e a Competitividade no Mercado Globalizado". 09-12 de Dezembro, Foz de Iguaçu, Paraná, Brasil. 2004.
- Ure, A.M. *Química Analítica*, 13, S64. 1994.
- USEPA- United States Environmental Protection Agency. Soil Sampling Quality Assurance User's Guide. EPA 600/8-89/046. Las Vegas, NV, Dc, Environmental Monitoring Systems Laboratory, 1989 *apud* CETESB. Projeto-GTZ. Amostragem do Solo. 44 p. Atualizado em 11/1999.
- USGS, U.S. Geological Survey. Mercury Contamination of Aquatic Ecosystems. *Science for a Changing World*. P.1-11, 1997.
- Ustyak, S et al. Heavy metal pollution of soils and crops in Northern Bohemia. *Applied Geochemistry*, vol. 11, 77-80, 1996.
- Valle, C.M., Santana, G.P., Augusti, R., Filho, F.B.E., e Windmoller, C.C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amzon (manaus, Brazil). *Chemosphere*. 58, 779-792. 2005.
- Vogel, A.I. *Química Analítica qualitativa*. 5ª edição. Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.
- Voutsas, D. Grimanis, A. e Samara, C. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. *Environmental Pollution*, vol. 94, nº 3, 325-335, 1996.
- Zurera, C. Heavy Metal uptake from greenhouse border soils for edible vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 49, 1989, 307-314. *Apud*. BAHEMUKA, T.E. & MUBOFU, E.B. Heavy metals in edible green vegetables grown along the sites of the Sinza and Msimbazi rivers in Dar es Salaam, Tanzania. *Food Chemistry*. 66, 63-66. 1999.
- Wasserman, J.C., Hacon, S.S e Wasserman, M.A. O Ciclo do Mercúrio no Ambiente Amazônico. *Mundo & Vida*, vol. 2 (1/2). 2001.
- WHO. World Health Organization. *Environmental Health Criteria* **101**, methylmercury, International Program on Chemical Safety. Geneva. 1990.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Wilken, RD & Hintelmann, H. Mercury & methylmercury in sediments & suspended particles from the river Elbe, north Germany. *Water, Air & Soil Pollution*, 56: 427-437, 1991.
- You, S.J., Yin, Y. e Allen, H.E. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water/soil ratio. *The Science of the Total Environment* 227. 155-160. 1999.

ANEXOS

Anexo 1. Foto de Antiga Cava de Garimpo (barranco) Sendo Utilizada para Cultivo de Hortaliças (área agrícola).



Anexo 2. Foto de Construção de Novas Moradias na Área Principal de Garimpo (Terceira Amostragem).



Anexo 3. Foto Mostrando as Diferenças entre as Primeira e Terceira Amostragens Realizadas na Área Principal de Garimpo (Garimpo de Referência), respectivamente.



Anexo 4. Exemplo de Diagrama de Causa e Efeito e Algumas Equações Matemáticas Utilizadas para o Cálculo das Estimativas de Incertezas Associadas aos Procedimentos Analíticos para a Determinação de Mercúrio Segundo EURACHEM/CITAC GUIDE (2000).

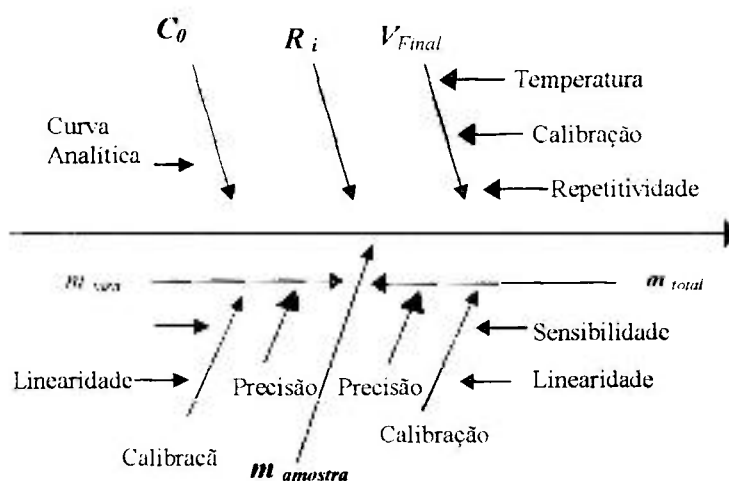


Diagrama de causa e efeito (tipo "espinha de peixe") no procedimento para a determinação do mercúrio.

Equação 1: Concentração de mercúrio nas amostras
$$C_{Hg} = \frac{C_o \times V_f \times 10^{-3}}{R_i \times m_a}$$

Onde=

C_a é a concentração de mercúrio na amostra ($\mu\text{g.g}^{-1}$);

C_o : concentração de mercúrio na alíquota analisada por FIA-CV-AAS ($\mu\text{g.L}^{-1}$);

V_f : volume final após digestão (mL);

m_a : massa da amostra (g);

R_i : taxa de recuperação obtida para o analito.

Equação 2: A curva analítica $A_j = c_j \times B_1 \times B_0$

A_j : medida de absorvância da solução padrão j ;

c_j : concentração da solução padrão j ;

B_0 : coeficiente linear da curva;

B_1 : coeficiente angular da curva;

j : índice do número da medida dos padrões de calibração.

Equação 3: Estimativa da incerteza associada, $u(c_i) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_i - \bar{c})^2}{S_{xx} \times B_1^2}}$

c_i = valor de concentração obtido para o i -ésimo ponto;

\bar{c} = valor médio das concentrações das diferentes soluções padrão;

p = número de medições realizadas na concentração considerada;

n = número total de medidas realizadas para a calibração do instrumento;

S = desvio padrão residual;

S_{xx} = somatória dos desvios padrões residuais.

Equação 4: Desvio padrão residual (S) $S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \times c_j)]^2}{n-2}}$

j : índice do número da medida para se obter a curva de calibração.

Equação 5: O valor do somatório (S_{xx}) $S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2$

Equação 6: taxa de recuperação (R_i): $R_i = \frac{100.68}{100} = 1.0068$

Equação 7: Incerteza padrão associada $u(R_i) = \frac{\%RSD}{100}$

Equação 8: Para calcular a incerteza padrão combinada

$$\frac{u(c_i)}{c_i} = \sqrt{\left(\frac{u(c_i)}{c_i}\right)^2 + \left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(\bar{c})}{\bar{c}}\right)^2 + \left(\frac{u(B_1)}{B_1}\right)^2}$$

Anexo 5. Exemplos de Difractogramas Obtidos para os Minerais (Caulinita e quartzo) Predominantes nos Solos do Município de Cachoeira do Piriá.

