



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E METIL-MERCURIO EM
CABELOS DE POPULAÇÕES RESIDENTES NO
PARQUE INDÍGENA DO XINGU**

GÉRSO PALETTI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Marina B.A. Vasconcellos

**São Paulo
1999**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E METILMERCÚRIO
EM CABELOS DE POPULAÇÕES RESIDENTES NO
PARQUE INDÍGENA DO XINGU**

GÉRSON PALETTI



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de Mestre
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações**

**Orientadora:
Dra. Marina B.A. Vasconcellos**

**São Paulo
1999**

Agradeço à Superintendência do IPEN-CNEN e às Supervisões que colaboraram na preparação, irradiação, monitoramento e acompanhamento das análises.

À Dra. Marina Vasconcellos, Chefe da Supervisão de Radioquímica, agradeço pela ótima orientação, pelo apoio constante e pela paciência.

Ao Dr. Roberto Baruzzi, da Universidade Federal de São Paulo, pelo apoio e pela coleta das amostras no Xingu, meu muito obrigado.

Aos amigos da Supervisão de Radioquímica e Física Nuclear Amilton, Ana Maria, Marília, Casimiro, Déborah, Ieda, Mitiko, Rose, Renato, Mário, Carla, Roberto, Sandra(s) Munts e Marchese, Elaine, Tata e Vera e demais pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Ao Jozef Stefan Institute, na pessoa do Dr. Anthony Byrne e Dra. Milena Horvat, agradeço pelas informações, pela oportunidade e pelo apoio.

Agradeço aos meus eternos amigos Viviane, Fábio, Davi, Carla, Patrícia, Fabinho, António e Vanessa, por estarem presentes em todos os momentos. Obrigado.

Dedico este trabalho aos meus
pais **Jurandy e Clarinda**

**DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E METILMERCÚRIO
EM CABELOS DE POPULAÇÕES RESIDENTES NO
PARQUE INDÍGENA DO XINGU**

Gérson Paletti

RESUMO

No presente trabalho, a exposição ao mercúrio e ao metilmercúrio foi monitorada por meio da análise de amostras de cabelos de populações residentes no Parque Indígena do Xingu, situado no norte do Estado do Mato Grosso, na divisa com o Pará e ocupando uma área de cerca de 27.000 km².

Foi escolhido como controle para estudo, um grupo de indivíduos residentes na cidade de São Paulo e não suspeitos de estarem expostos à poluição mercurial, seja ocupacionalmente ou por meio da dieta. Foram analisadas também amostras de cabelos de residentes no Núcleo Santa Cruz, situado nas proximidades da Represa Billings, nos arredores da cidade de São Paulo, onde eventualmente poderiam ocorrer lançamentos de mercúrio oriundos de atividades industriais.

Amostras de cabelo foram coletadas e as concentrações de mercúrio total foram determinadas pelo método de análise por ativação com nêutrons, utilizando o radioisótopo Hg-197. No Departamento de Ciências Ambientais do Instituto Jozef Stefan, na Eslovênia, empregando-se o método de CVAAS (Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio), foram determinados mercúrio total e metilmercúrio.

Em todos os grupos populacionais do Parque do Xingu foram encontrados teores de mercúrio significativamente mais elevados do que os encontrados para o grupo controle, cuja média para mercúrio total esteve em torno de 1 μ /g. Em todos os grupos nos quais foi analisado também o metilmercúrio, verificou-se que este composto correspondia à quase totalidade do mercúrio encontrado nas amostras de cabelo.

Quanto aos residentes próximos à Represa Billings, não foram detectadas diferenças significativas nos teores de mercúrio no cabelo, em relação ao grupo controle.

Os resultados são discutidos no presente trabalho em termos de valores considerados como aceitáveis pela Organização Mundial de Saúde e em termos da possível origem da exposição ao mercúrio.

**DETERMINATION OF TOTAL MERCURY AND METHYLMERCURY
IN HEAD HAIR OF RESIDENT POPULATIONS IN THE
XINGU PARK INDIAN AREA**

Gérson Paletti

ABSTRACT

In the present work, the exposition to total mercury and methylmercury was monitored by means of analysis of hair samples collected from populations living in the Xingu Park Area, located in the State of Mato Grosso, close to the State of Pará and covering an area of about 27,000 km².

As a control for the study, a group of individuals residing in the city of São Paulo and not exposed to mercury occupationally or through the diet was chosen. Samples of hair collected from the residents of the Núcleo Santa Cruz, a locality situated close to the Billings Dam, near to São Paulo city, were also analysed since this Dam can receive eventually industrial effluents containing mercury.

The total mercury concentrations were determined by instrumental neutron activation analysis, using the radioisotope Hg-197.

Some of the hair samples were also analysed for total mercury by CVAAS (Cold vapor – atomic absorption spectrometry), in the laboratories of the Environmental Sciences Department of Jozef Stefan Institute, in Ljubljana, Slovenia.

The methylmercury concentrations were determined in the hair samples of some of the populational groups of the Xingu Park also by CVAAS, after separation of mercury species by ion exchange, in a chloride medium,

In all of the groups of the Xingu Park analysed, the total mercury concentrations in hair were significantly higher than those found in the control group, for which the average was of about 1 μ /g.

As for the methylmercury analysis, it was verified that the groups of the Xingu Park whose hair was analysed for this mercury species, it comprised almost the totality of the mercury found.

In the case of individual residing close to the Billings Dam, no significant differences were found for the hair mercury contents, as compared to the control group.

The results obtained are discussed in terms of the values considered as acceptable by the World Health Organization and in terms of the possible origin of the high mercury values.

ÍNDICE

		pg.
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Considerações Gerais	1
1.2	Propriedades Físico-químicas do Mercúrio	6
1.2.1	Toxicidade do Mercúrio	11
1.2.1.1	Toxicodinâmica do Hg e do MeHg	14
1.2.1.2	Acidentes com Mercúrio	16
1.3	Fontes de Mercúrio no Meio Ambiente	18
1.3.1	Extração Mineral	22
1.4	Cabelos Humanos	25
1.4.1	Estrutura do Cabelo	29
1.4.2	Incorporação de Elementos-traço no Cabelo.	32
1.5	Regiões e Grupos de Estudo	33
2	DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS	35
2.1	Análise por Ativação com Nêutrons	35
2.1.1	Princípios Gerais	37
2.1.2	Análise por Ativação Comparativa	39
2.1.2.1	Padrões	43
2.1.2.2	Amostras	44
2.1.2.2.1	Coleta e Preparação	45
2.1.3	Irradiação	48
2.2	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)	50
2.3	Evolução de Cianeto de Metil-mercúrio	51

3.	PARTE EXPERIMENTAL	52
3.1	Determinação de Mercúrio Total	52
3.1.1	Padrões de Mercúrio Total	52
3.1.2	Pelo Método de Análise por Ativação com Nêutrons	54
3.1.3	Pelo Método de CVAAS	55
3.2	Determinação de MeHg por CVAAS	58
3.3	Pelo Método de Evolução de Cianeto de Metilmercúrio	62
4.	RESULTADOS	66
5.	CONCLUSÃO	98
6.	ANEXOS	101
	Anexo 1 Histogramas de análise de tendência referentes aos resultados de mercúrio e de metilmercúrio dos grupos populacionais	102
	Anexo 2 Formulário utilizado na identificação das amostras durante a coleta de cabelos de indivíduos do Grupo Controle e Grupo Billings	114
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE TABELAS

	pg.
Tabela 1.1 Relação entre metais pesados, minerais e outras substâncias e o perigo a eles relacionados após análise dos fios de cabelo (mineralograma).	2
Tabela 1.2 Composição amino ácida do cabelo humano.	31
Tabela 2.1 Limites de detecção para análise por ativação com nêutrons.	36
Tabela 4.1 – Resultados das análises de mercúrio total no material de Referência IAEA-085, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	67
Tabela 4.2 – Resultados das análises de mercúrio total no material de referência IAEA-086, por Análise por Ativação Instrumental (AANI).	67
Tabela 4.3 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do Grupo Controle), por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	69
Tabela 4.4 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do Grupo Billings por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	70
Tabela 4.5 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do 1º Grupo do Xingu (Tribo Suiá) do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	72
Tabela 4.6 – Resultados das análises de mercúrio total e de metilmercúrio em cabelos de índios do 1º Grupo do Xingu (Tribo Suiá), do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	73

Tabela 4.7 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 2º Grupo do Xingu (Tribo Uaurá), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	75
Tabela 4.8 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 2º Grupo do Xingu (Tribo Uaurá), do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	76
Tabela 4.9 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 3º Grupo do Xingu (Tribo Panará ou Krem-Akrore), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	77
Tabela 4.10 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do 4º Grupo do Xingu (Tribo Coicuro), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	78
Tabela 4.11 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 5º Grupo do Xingu (Tribo Matipu), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	79
Tabela 4.12 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 6º Grupo do Xingu (Tribo Pavuru), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	80
Tabela 4.13 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 7º Grupo do Xingu (Tribo Juruná), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	81
Tabela 4.14 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 8º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	82
Tabela 4.15 – Resultados das análises de mercúrio total por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) e metilmercúrio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS) em cabelos de índios do 9º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu.	84

Tabela 4.16 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 10º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	85
Tabela 4.17 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 10º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	86
Tabela 4.18 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 11º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	87
Tabela 4.19 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 12º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	89
Tabela 4.20 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 13º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI)	90
Tabela 4.21 – Resultados das análises de metilmercúrio pelo método de Evolução de Cianeto de Metilmercúrio seguido de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).	92
Tabela 4.22 – Sumário dos resultados de mercúrio total nos grupos Populacionais.	93
Tabela 4.23 - Resultados das análises de mercúrio total em padrões certificados de referência <i>Chinese H-5</i> e IAEA-085 pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)	94
Tabela 4.24 - Resultados das análise de metilmercúrio em padrões certificados de referência DORM-1 e IAEA-085 pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	95

Tabela 4.25 - Resultados das análises de mercúrio total em padrões certificados de referência <i>Chinês</i> H-5 e IAEA-085, pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	96
Tabela 4.26 - Resultados das análises de metilmercúrio em padrões certificados de referência DORM-1 e IAEA-085, pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).	97

LISTA DE FIGURAS

	pg.	
Figura 1.1	Símbolo do elemento químico mercúrio elaborado pelos alquimistas.	7
Figura 1.2	Principais formas de exposição ao mercúrio e principais órgãos do corpo humano afetados pela sua alta toxicidade.	13
Figura 1.3	Registro fotográfico de uma pessoa com a Doença de Minamata, com visíveis alterações neurológicas e musculares.	18
Figura 1.4	Desenho esquemático do ciclo de transformação do mercúrio no meio ambiente.	20
Figura 1.5	Etapas da produção do ouro e da utilização do mercúrio em garimpo de solo e rochas auríferas.	24
Figura 1.6	Folículo capilar com sua fibra que emerge do escalpo.	29
Figura 1.7	Foto ampliada da casca capilar do cabelo humano.	30
Figura 2.1	Representação simplificada do método de análise por ativação com nêutrons instrumental.	48
Figura 2.2	Núcleo do reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.	49
Figura 3.1	Equipamento de CVAAS (absorção atômica acoplada a um sistema de geração de vapor frio).	57
Figura 3.2	Coluna de troca iônica usada para separar MeHg extraído das amostras de cabelo.	61

Figura 3.3 Célula de Conway, utilizada no procedimento de Evolução de Cianeto de Metilmercúrio para a determinação de metilmercúrio.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Há vários anos a análise de cabelos vem sendo utilizada para a monitoração da contaminação ambiental, da exposição ocupacional e de intoxicações acidentais nos seres humanos (SAIKI et al., 1.997), por elementos tóxicos, como o mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio e outros. Em diversos países já tem sido demonstrado um aumento na concentração de, por exemplo, chumbo, arsênio, cádmio e manganês nos cabelos de residentes em regiões industrializadas, se comparados com os residentes em áreas rurais.

Alguns casos relacionados à interpretação da análise de cabelo ganharam notoriedade principalmente no campo da medicina ortomolecular que, por intermédio dessa análise aponta e discrimina, a partir dos resultados, intoxicações e insuficiência de minerais no organismo (VASCONCELLOS e SAIKI, 1.999).

A medicina ortomolecular toma como base o mineralograma, que, utilizando a análise de fios de cabelo, revela o excesso ou falta de elementos químicos. O mineralograma revela o excesso ou falta de metais pesados, minerais e outras substâncias em todo o organismo. Essas substâncias vão intoxicando os indivíduos devido ao consumo de alimentos contaminados ou à exposição ambiental. Ainda de acordo com a medicina ortomolecular, os minerais podem ser classificados em 4 grupos(DIDIER, S., 1.999):

- 1) Essenciais e necessários em grandes quantidades: Cálcio, Magnésio e Potássio.
- 2) Necessários em pequenas quantidades e vitais ao organismo: Cromo, Ferro, Manganês, Molibdênio, Cobre e Zinco.
- 3) Necessários em quantidades muito pequenas e função não totalmente elucidada: Selênio, Vanádio, Níquel e Iodo.
- 4) Minerais formadores de radicais livres e portanto prejudiciais ao organismo: Cádmio, Alumínio e Mercúrio.

Os minerais normalmente agem aos pares, o aumento da quantidade fisiológica de um deles pode condicionar deficiências plasmáticas do outro. Ex: Cálcio-Magnésio, Zinco- Cobre, Sódio-Potássio.

Casos que tiveram repercussão internacional foram os relacionados com a poluição ambiental por mercúrio e seus compostos, que é um metal altamente tóxico que provoca lesões neurológicas graves, podendo levar a morte. O principal foi o acidente na baía de Minamata, no Japão, detalhado ainda neste trabalho (ETO, 1.999).

As amostras de cabelo apresentam a vantagem de serem mais fáceis de coletar e de estocar do que outros materiais biológicos pois não causam traumas ao indivíduo e são bastante estáveis à temperatura ambiente, podendo ser conservadas indefinidamente.

A utilização de cabelo como indicador biológico tem a vantagem também de refletir a presença de muitos elementos químicos por um período mais longo, dependendo do comprimento do cabelo, enquanto que outros biomonitores como o sangue e a urina, por exemplo, refletem concentrações transitórias (VASCONCELLOS et al, 1.994).

A produção mundial do mercúrio baseia-se nas seguintes informações (Mineral Commodity Summaries, 1.996):

	Produção em 1994	Produção em 1995	Reservas
Estados Unidos:	n/i	n/i	4.000 t
Algéria	475	450	3.000 t
China	500	500	n/i
México	10	10	9.000 t
Itália	n/i	n/i	69.000 t
Espanha	300	1,700	90.000 t
Ucrânia	50	50	4.000 t
Outros Países	223	200	48.000 t

n/i = não informado

O Brasil não produz mercúrio, importando a totalidade utilizada. Porém, nos Estados do norte do país, na região Amazônica, a poluição ambiental com mercúrio começou a ser objeto de preocupação em nível mundial recentemente (VASCONCELLOS et al., 1.995). O uso generalizado do mercúrio no garimpo de ouro nesta região, que, embora seja praticado no Brasil desde o século XVIII, intensificou-se no início dos anos 80, como uma verdadeira corrida do ouro (CÂMARA, COREY, 1.992).

De acordo com as estimativas, das 337 toneladas de mercúrio importadas em 1989, 62% não foram recuperados, e, portanto, supõe-se que essa quantidade se perdeu principalmente para o meio ambiente. Dessas perdas, admite-se que o garimpo contribuiu com cerca de 80% desse total, enquanto que a indústria de cloro-álcalis, contribuiu com 8%, e outras atividades com perdas inferiores a 5%. Estes números indicam que o garimpo do ouro é o que no Brasil mais contribui para a contaminação com o mercúrio (LACERDA e SALOMONS, 1.992)

O Parque Indígena do Xingu, localizado no Estado do Mato Grosso, na região Amazônica, é o foco principal de estudo deste trabalho. Amostras de cabelo dos índios do parque foram coletadas e analisadas, procurando-se aplicar metodologias analíticas nucleares ao monitoramento ambiental da região.

1.2 Propriedades Físico-químicas do Mercúrio

O mercúrio é um elemento químico pertencente ao Grupo IIB da tabela periódica e com as seguintes propriedades características:

Propriedades físicas:

Número atômico:	80
Massa atômica:	200,59
Ponto de ebulição (°C):	356,95
Ponto de fusão (°C):	-38,89
Calor de fusão (kcal/átomo-g):	0,55
Densidade (g/cm ³ a 20 °C):	13,546
Condutância elétrica específica	
(mho.cm ⁻¹ a 18 °C):	1,044.10 ⁻⁴
Condutividade térmica:	0,02
Calor específico:	0,033
Números de oxidação:	+2; +1
Configuração eletrônica externa:	5d ² 6s ²

(RUSSEL, 1.980) (OHLWEILER, 1.971)

Trata-se do único metal líquido à temperatura ambiente e seu símbolo químico, Hg, tem origem do grego “hydrargyrum” (*hydor*: água, e *argyros*: prata) cujo significado é “líquido prateado”. Sua forma metálica é bastante densa, pesa cerca de 13,5 vezes mais que a água e pode expandir-se e contrair-se sempre que aquecido ou resfriado. O mercúrio é um metal pouco reativo, insolúvel em água e muito resistente a corrosão.

Um fato interessante sobre o elemento é a utilização de um outro símbolo, apresentado na Figura 1.1, que foi elaborado pelos alquimistas para simbolizar o elemento e o planeta que tem o mesmo nome.



Figura 1.1 – Símbolo do elemento químico mercúrio elaborado pelos alquimistas

Quando aquecido até a proximidade do ponto de ebulição o metal sofre oxidação ao ar e o óxido de mercúrio é formado. As formas químicas em que pode ser encontrado, usos e fontes estão descritas a seguir (IPCS, 1.990).

Voláteis: Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$

Solúveis em água: Hg^{2+} , HgX_2 , HgX^{3-} e HgX_4^{2-}
(onde $X = \text{OH}$, Cl ou Br);

HgO em partículas de aerossol;

Complexos de Hg^{2+} com ácidos orgânicos.

Não reativas: CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH e outros compostos organomercuriais, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgS e Hg^{2+} ligados ao enxofre em fragmentos de materiais húmicos.

Forma Elementar:

Mercúrio metálico, representado por Hg^0 , metal líquido à temperatura ambiente é a forma mais volátil utilizado para diversos fins devido às suas propriedades físico-químicas.

Formas Inorgânicas: (OHLWEILER, 1.971)

Hg(I) – Os compostos de mercúrio(I), ou Hg^+ , apresentam dois átomos de mercúrio ligados entre si formando a estrutura $+\text{Hg}-\text{Hg}+$. As soluções dos sais de Hg(I) contêm íons Hg_2^{2+} (íon mercurioso) que são geralmente pouco solúveis.

Hg(II) – Os compostos de mercúrio(II) são mais numerosos comparando aos do mercúrio(I) e muitos dos seus sais correspondentes são bastante solúveis em água. O Hg(II), ao contrário do Hg(I), caracteriza-se por sua acentuada tendência à formação de complexos.

As formas inorgânicas são: Hg^+ , ou Hg(I) , forma o íon mercurioso Hg_2^{2+} , responsável pelo seu estado de oxidação +1 e é altamente insolúvel, enquanto que os compostos com o íon mercúrico, Hg^{2+} , ou Hg(II) , são solúveis em água.

Formas Orgânicas:

As formas orgânicas mais importantes do mercúrio para estudos ambientais e toxicológicos são (OSLZEWER et al, 1.998):

- a) compostos de mercúrio alquílico, como o metilmercúrio (MeHg), etilmercúrio e propilmercúrio que são relativamente estáveis nos organismos vivos. São solúveis em lipídios e atravessam as barreiras do sangue e do cérebro resultando daí sua alta toxicidade;
- b) compostos alcoxialquil mercúrio (alcoxiHg), não estáveis nos organismos vivos;
- c) compostos de arilmercúrio (arHg), como por exemplo o fênilmercúrio, rapidamente transformado em Hg(II) e demonstrando um comportamento no organismo semelhante ao do mercúrio inorgânico.

Usos: (QUINSBERRY, BOMAN, 1.999)

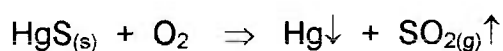
O mercúrio metálico é utilizado para diversos fins, sendo os termostatos, termômetros, alguns tipos de relógio e obturações dentárias, as aplicações mais comuns. Na odontologia, fundido em amálgama de prata, é amplamente utilizado no preenchimento de cavidades dos dentes. Algumas baterias contêm amálgamas de mercúrio com zinco e cádmio, aumentando sua vida útil. Seus compostos são utilizados em bactericidas, inseticidas e fungicidas; em pigmentos como o vermelhão,

na produção de feltros, ácido acético, gás cloro e soda cáustica. Misturado com outros minerais na forma de pó, forma várias ligas (ou amálgamas) e na extração de alguns minerais, como o ouro, é amplamente utilizado. Seus principais sais são o cloreto de mercúrio (corrosivo e extremamente venenoso); cloreto mercurioso (calomelano, usado esporadicamente na medicina); fulminato de mercúrio (detonador de explosivos) e sulfeto de mercúrio (pigmento vermelhão).

Outra aplicação do mercúrio é na produção de lâmpadas de mercúrio, ou lâmpadas de vapor de mercúrio. Descargas elétricas que ocorrem nesse tipo de material produzem vapor de mercúrio, que se combina com gases nobres, formando, devido a forças de van der Waals, HgNe, HgAr, HgKr e HgXe.

Fontes

A principal fonte de extração de mercúrio é o cinábrio (ou cinabre), mineral. Para a obtenção de mercúrio metálico aquece-se o cinábrio com ar quente, onde o oxigênio combina-se com o enxofre do mineral formando dióxido de enxofre gasoso e precipitando o mercúrio metálico, de acordo com a reação:



1.2.1 Toxicidade do Mercúrio

Segundo RUSSEL, 1.980, a pressão de vapor do mercúrio é 1×10^{-3} mmHg a 20 °C, mas é suficientemente alta para constituir perigo potencial, dada a sua grande toxicidade. Como muitos metais pesados, o mercúrio apresenta efeito tóxico-cumulativo e, nos primórdios da química, muitos pesquisadores sentiam seus efeitos após anos de trabalho em laboratórios não ventilados, onde o mercúrio derramado se escondia nas rachaduras e fendas das tábuas do assoalho.

A exposição ocupacional ao mercúrio ocorre durante a mineração e a produção do metal, bem como durante o uso e aplicação do Hg e seus compostos. No ambiente em geral e no ambiente de trabalho, o Hg total ocorre em uma grande variedade de estados físico-químicos, cada qual com suas propriedades tóxicas e químicas, conforme abordagem no item 1.2 deste trabalho.

O mercúrio nas formas inorgânica e orgânica acumula-se no fígado, nos rins e no cérebro dos seres humanos, podendo afetar o funcionamento desses órgãos e, em caso de intoxicação aguda, o mercúrio pode desencadear perturbações neurológicas, problemas visuais e depressão. Cérebros reduzidos e problemas neurológicos podem ocorrer em fetos, no caso de contaminação de gestantes.

De acordo com OLSZEWER, SMITH e LAGANÁ, 1.998, Os níveis mais elevados de exposição ocupacional foram observados nas minas e na indústria de

cloro-álcalis, mas há uma lista de 56 outras ocupações específicas que também envolvem altas exposições ao Hg. O uso de amálgama contendo Hg, em odontologia cria um problema específico que implica numa exposição leve dos assistentes, e uma elevação temporária e não perigosa do Hg nos pacientes que recebem novas obturações (refletida por aumento de Hg no sangue, urina, saliva e cabelos).

A maior fonte de Hg para a população em geral é a alimentação. Grande parte do Hg dos alimentos de origem animal, destacando-se os peixes, está sob a forma de metilmercúrio (MeHg). A Organização Mundial de Saúde, OMS, considera que um consumo diário de MeHg de 0,48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal (WHO, 1.989b) não resultará em efeitos adversos. No entanto, uma ingestão diária de 3 a 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso poderá causar efeitos adversos no sistema nervoso.

A liberação de Hg pelas indústrias nas água, via ciclo Hg local, aumenta o risco de saúde da população, com possíveis envenenamentos e óbitos. Estima-se, no entanto que o corpo humano tenha normalmente de 1 a 13 mg de Hg, assim distribuídos (OSLZEWER, 1.998):

Hg total: músculos 44%, fígado 22%, rins 9%, pele 8% e cérebro 4%;

MeHg: músculos 54%, fígado 19%, sangue 15%, cérebro 7% e intestinos 3%.

As diferentes formas do Hg e seus compostos possuem peculiaridades específicas em sua toxicocinética, sendo que uma das características é a sua alta

penetração nos diversos órgãos dos seres humanos expostos. As principais formas de exposição estão descritas na Figura 1.2.



Figura 1.2 – Principais formas de exposição ao mercúrio e principais órgãos do corpo humano afetados pela sua alta toxicidade.

O metilmercúrio (MeHg), especificamente, é uma potente toxina que causa danos ao sistema nervoso central e sua toxicidade é cumulativa. A exposição primária do ser humano e da fauna a este composto, ocorre devido ao consumo de peixes e organismos contaminados. Em estudos realizados com gestantes foi verificado que o metilmercúrio atravessa a placenta, concentrando-se no sistema nervoso do feto durante o seu desenvolvimento.

Os casos mais documentados de intoxicação com metilmercúrio são o de Minamata, em 1956 no Japão (TSUBAKI, IRUKAYAMA, 1.977) e no Iraque, em 1.971 (BAKIR et al., 1.973). Em ambos os casos, centenas de pessoas morreram e milhares foram afetadas, muitas com danos irreversíveis. Como resultados de contaminação, os adultos sofrem de perda de coordenação motora e sensibilidade de toque, sabor e visão.

1.2.1.1 Toxicodinâmica do Hg e do MeHg

O Hg é um elemento não essencial, tóxico e cumulativo. A toxicidade dos compostos de Hg varia grandemente com a forma química, via de entrada no organismo, dosagem e tempo de exposição. O Hg(II), inorgânico, é mais tóxico do que o Hg(I) devido a maior solubilidade e rápida absorção. Sendo um potente inibidor de enzimas, o Hg pode ligar-se a proteínas de alto peso molecular (com função estrutural e enzimática em membranas) e a substâncias de menor peso molecular, como cisteína, glutathione, tioglicolato e outras, sendo que o número de interações químicas potenciais está limitado aos fatores específicos, dependendo da forma química do Hg, da toxicocinética e das estruturas biológicas (OLSZEWER, 1.998).

A toxicodinâmica do Hg e do MeHg implica ainda que:

- em altas doses o Hg inorgânico produz uma ação corrosiva sobre as membranas mucosas (contato local) e pulmões (após inalação), um efeito capilarotóxico sobre as vias de excreção (rins, cólon, bocas), renotóxico (principalmente sobre o epitélio tubular, mas também sobre os glomérulos) e efeitos sensibilizantes. A excreção do Hg inorgânico pela saliva contribui para as alterações observadas na cavidade oral.

- na exposição de longo prazo, o Hg inorgânico acumula-se nos rins e em condições experimentais é distribuído pelas células renais.
- O Hg inorgânico induz alterações morfológicas no retículo endoplasmático e reduz a atividade das oxidases de função mista (principalmente no fígado).
- em condições experimentais o Hg inorgânico inibe uma quantidade de enzimas celulares.
- um efeito inicial de intoxicação com o MeHg é o dano causado aos nervos sensitivos periféricos, associado com pontos primários do efeito no corpo das células dos gânglios da raiz dorsal (contendo altos níveis de Hg).
- O MeHg prejudica as células nervosas no córtex cerebral e provoca atrofia do cérebro com perda de células granulares no neocerebelo. Suspeita-se que ocorra uma lesão primária no funcionamento das células gliais que circulam as células nervosas, o que pode explicar o tempo de latência das manifestações clínicas. O MeHg lesiona as mitocôndrias com alterações no complexo da cadeia respiratória, causa anormalidades nos ribossomas com uma queda na síntese do RNA e da síntese das proteínas, além de alterar a síntese do DNA e sua recuperação.
- foram observados, no cérebro de vítimas de Minamata, partículas contendo Hg, Se e S localizadas no citoplasma de células nervosas, astrócitos, células endoteliais e espaços extracelulares das matérias branca e cinzenta.

1.2.1.2 Acidentes com Mercúrio

Devido a sua alta toxicidade, o mercúrio e seus compostos, quando manipulados de forma incorreta provoca acidentes de caráter irreversível, como os relatos abaixo descritos (CHATT e KATZ, 1.988):

Norte do Iraque, em 1.971, onde mais de cem pessoas foram intoxicadas ao se alimentarem de grãos e pães. As sementes utilizadas na produção dos alimentos haviam sido tratadas com fungicida contaminado com 7,7% de etilmercúrio-p-tolueno sulfonalida. Quatrocentas mortes foram relatadas e algumas mais podem ter ocorrido. Cientistas, posteriormente testaram as sementes alimentando galinhas por vários dias e efeitos danosos foram observados, dentre eles, manifestações do sistema nervoso central e uma série de outros sintomas clínicos. O evento se repetiu quatro anos depois quando mais cem pessoas foram envenenadas em condições semelhantes, com as mesmas sementes tratadas agora com fungicida contendo 1% de cloreto de etilmercúrio e acetato de fenilmercúrio. Quatro pessoas morreram.

Minamata, em Kyushu, no Japão, em 1.956: o mais grave acidente com composto de mercúrio já registrado. A descrição do acidente e suas conseqüências estão apresentados a seguir.

O distúrbio na história de Minamata, localizada no lado Oeste de Kyushu, no Japão, teve início nos anos 30, que na época era uma cidade habitada por pescadores

pobres que viviam em fazendas. Em 1.932, a empresa Chisso Corporation, que integrava a economia local desde 1.907, começou a produzir acetaldeído, utilizado na produção de plásticos. Mercúrio proveniente do processo de produção começou a ser despejado na baía sem ser percebido, sendo notado pelos moradores apenas décadas depois, quando o metal pesado começou a ser transformado em cloreto de metilmercúrio, uma forma orgânica que entra com facilidade na cadeia alimentar. Os residentes da região, nesse período, tinham basicamente como fonte de proteína, os peixes da Baía.

Após a II Guerra Mundial, por volta de 1.952, a produção do acetaldeído foi paralisada, assim como a economia local. Nesta mesma época, peixes começaram a flutuar na baía de Minamata e ao mesmo tempo, gatos começaram crescer de forma bizarra, às vezes até se jogando ao mar, caso que ficou conhecido como “gatos suicidas”.

Ainda nos anos 50, eventos similares começaram a ocorrer esporadicamente entre moradores, sendo que em 1.956 uma aparente epidemia começou a provocar confusão e medo na população, por não se ter idéia da causa. A doença começou a ter nomes populares, como “doença do gato dançando” e “estranha doença”. Hoje é conhecida como doença de Minamata e seus efeitos fisiológicos, incluindo sucessivas perdas do controle dos movimentos, chegam à paralisia e corpos contorcidos.

No final de 1.956, pesquisadores, médicos e epidemiologistas identificaram a doença como envenenamento por metal pesado causado pela dieta de peixes e mariscos da baía de Minamata, sendo, porém, que a evidência direta da contaminação ter sido causada pela fábrica Chisso ocorreu apenas em 1.959, quando a empresa instalou um “ciclador”, designado para controle de emissões e ofereceu, não antes de 1.970, pagamentos totalizando US\$ 3.2 milhões para os moradores contaminados.

As vítimas foram 1.760, mais de 3.000 estão sob suspeita e 412 morreram. Mais de 8.000 apresentam danos físicos, sendo que não há dados exatos da extensão do dano na região. Até os dias de hoje cerca de US\$ 611 milhões foram pagos às

vítimas, mas é difícil de calcular o valor real do prejuízo, pois crianças vêm nascendo com a mesma doença causada pelo mercúrio da Chisso.

A Chisso continua operando em Minamata, produzindo agora produtos químicos, fertilizantes e disquetes de computador. A população está 70% menor em Minamata do que nos anos 60 e o mercúrio permanece no sedimento da Baía, onde a pescaria está proibida.



Figura 1.3 – Registro fotográfico de uma pessoa com a Doença de Minamata, com visíveis alterações neurológicas e musculares.

1.3 Fontes de Mercúrio no Meio Ambiente

A maior fonte da deposição do elemento na atmosfera é a degaseificação global do mercúrio da litosfera e da hidrosfera, provenientes basicamente das minerações e das fundições do mineral, além de processos industriais e queima de

combustíveis fósseis. A degaseificação gera entre 25.000 e 125.000 toneladas de mercúrio por ano. Outras potenciais fontes de emissão são aplicação de tintas, combustão de óleo mineral, incineração de lixo e emissões oriundas do trabalho de dentistas na preparação de amálgamas (IPCS, 1.990).

Acredita-se que existam dois ciclos envolvidos no transporte ambiental e distribuição do mercúrio no meio ambiente. O primeiro descrito acima, de caráter global, que envolve a circulação do mercúrio elementar na forma de vapor na atmosfera, de fontes terrestres para os oceanos. Por outro lado, a concentração deste elemento nos oceanos é tão grande, pelo menos 70 milhões de toneladas, que o aumento da concentração potencialmente proveniente de fontes terrestres, não é ainda detectável.

O outro ciclo é de caráter local e depende da metilação do mercúrio inorgânico principalmente proveniente de atividades humanas. Muitas etapas deste ciclo são pouco entendidas mas acredita-se que envolva circulação atmosférica do dimetilmercúrio formado por ação de bactérias.

Uma vez na água ou no solo, a vida está exposta à toxicidade do mercúrio. A forma em que o elemento sedimenta não é muito bem conhecida, porém espécies invertebradas podem assimilar esse mercúrio, que pode facilmente ser transferido para a cadeia alimentar. A caracterização do ciclo biogeoquímico global do mercúrio inclui a degaseificação do mercúrio da litosfera e hidrosfera, um longo transporte pela atmosfera, deposições úmidas e secas no solo e na superfície das águas, absorção para o solo e sedimentos e finalmente bioacumulação nas cadeias alimentares terrestre e aquática.

O mercúrio pode ser facilmente convertido no meio ambiente por microorganismos, em metilmercúrio e o ciclo aquático de transformação do mercúrio no meio ambiente está apresentado na Figura 1.4.

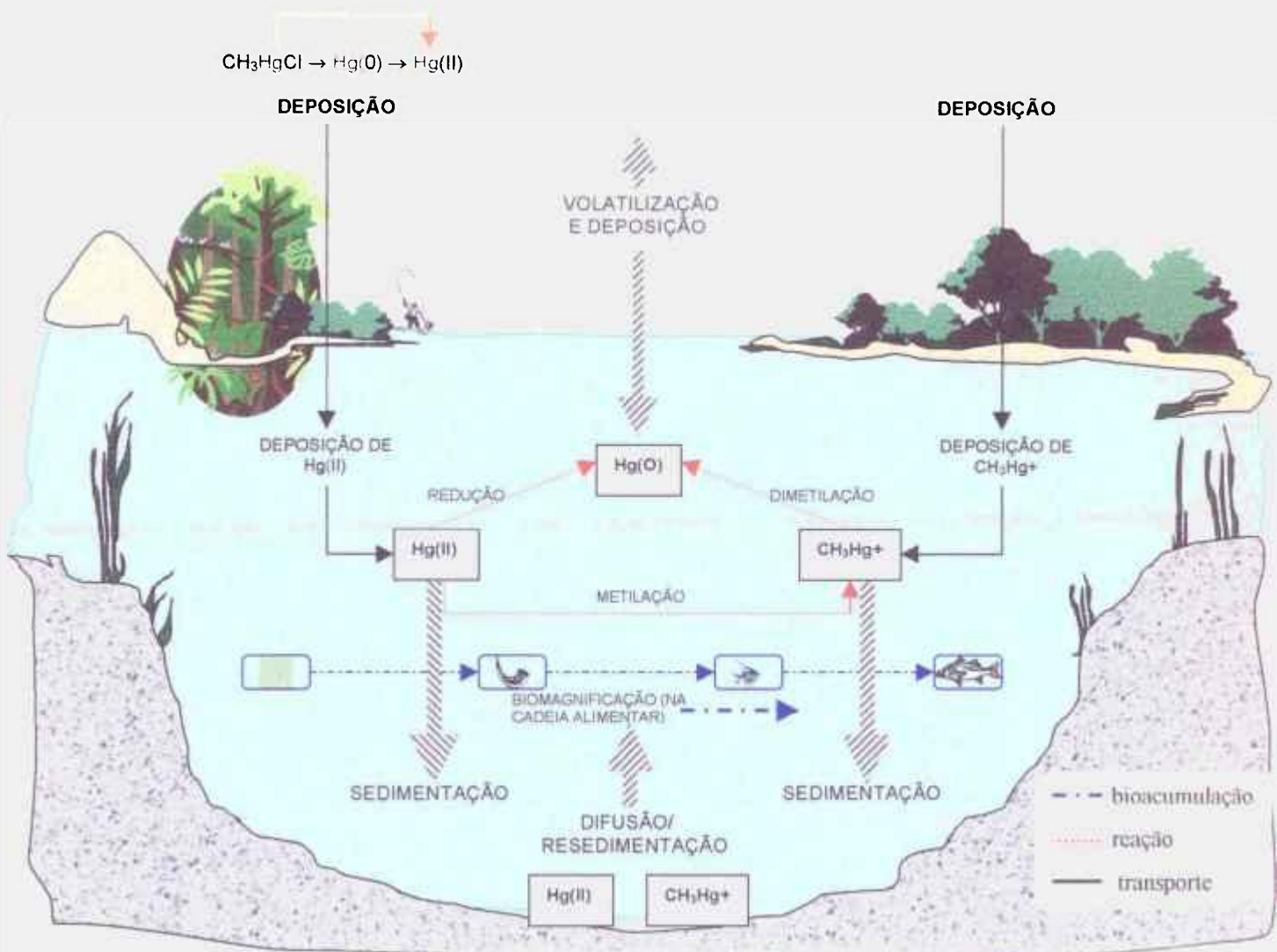


Figura 1.4 – Desenho esquemático do ciclo de transformação do mercúrio no meio ambiente.
(Adaptado de LACERDA, SALOMONS, 1.992)

Após o acidente ecológico da Baía de Minamata, descrito no item 1.4 deste trabalho, a preocupação com contaminação do meio ambiente por mercúrio e seus derivados tem crescido significativamente.

Grupos não ocupacionais podem ser expostos ao MeHg, após sua conversão no meio ambiente, seja por meio da dieta, ou mesmo, dependendo do nível da contaminação, pelo ar e pela água, que podem contribuir para que sejam acentuados seus efeitos nocivos.

O mercúrio nas formas inorgânica e orgânica acumula-se no fígado, nos rins e no cérebro dos indivíduos que compõem o grupo exposto, podendo afetar o funcionamento desses órgãos e, em caso de intoxicação aguda, o mercúrio pode desencadear perturbações neurológicas, problemas visuais e depressão. Cérebros reduzidos e problemas neurológicos podem ocorrer em fetos, no caso de contaminação de gestantes.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) considera que a população em geral não está sujeita a riscos devido ao efeito do MeHg. Por outro lado, certos grupos populacionais com alto consumo de peixe podem atingir níveis de mercúrio no sangue de cerca de 200 $\mu\text{g/L}$, que corresponde a 50 $\mu\text{g/g}$ no cabelo, associados a um pequeno risco (5%) de dano neurológico em adultos.

Deve-se levar em consideração também que, ainda de acordo com a OMS, os fetos estão sujeitos a riscos maiores decorrentes da exposição das mães ao

MeHg. Evidências recentes mostram que a níveis de mercúrio no cabelo de mães acima de 70 $\mu\text{g/g}$ há um alto risco (maior que 30%) de danos neurológicos aos filhos. Outros dados mostram ainda que um risco de 5% está associado a níveis de mercúrio de 10 a 20 $\mu\text{g/g}$ no cabelo materno (IPCS, 1.990).

Recentemente a EPA, Environmental Protection Agency, dos Estados Unidos, está considerando a possibilidade de usar um fator de segurança 10 e estabelecer o valor de 1 $\mu\text{g/g}$ como nível no cabelo das mães para o qual não há risco algum (MAHAFFEY, 1.999).

1.3.1 Extração Mineral (Au-Hg)

O mercúrio é usado para a separação das partículas finas de ouro através da amalgamação, após uma etapa de pré-concentração gravimétrica da fração pesada dos sedimentos dos rios, solos ou minério moído, dependendo do local do garimpo. Depois da etapa de amalgamação, a mistura Au-Hg geralmente é queimada em retortas, mas frequentemente essa operação é feita ao ar livre e, portanto, emite vapor de mercúrio para a atmosfera. Durante o processo de amalgamação, uma quantidade variável de mercúrio metálico também se perde nos rios e solos pelo seu manuseio em condições de campo precárias e devido à vaporização. Além disso, descartam-se rejeitos ricos em mercúrio na maioria das áreas de garimpo. A Figura 1.5 apresenta as etapas da extração aurífera.

Os vários procedimentos de extração usados podem ser agrupados em duas grandes categorias, que ocorrem em diferentes regiões de garimpos de ouro,

embora variabilidade dessas operações possa ocorrer em locais específicos. O primeiro envolve a recuperação do ouro dos solos e rochas, com o teor aurífero variando de 4,0 a 20 g/t, que consiste em se extrair grandes quantidades de material rico em ouro, em geral solos contendo veios de quartzo, passando-o por moinhos e centrífugas, para produzir um concentrado rico em ouro.

O concentrado é levado para pequenos poços de amalgamação de uns poucos metros quadrados, ou para tambores de amalgamação, onde é misturado com mercúrio líquido e posteriormente separado em bateia. O amálgama Au-Hg é então “espremido” para a remoção do excesso de mercúrio e depois levado à retorta para queima.

Especificamente no Brasil, na região Amazônica, o uso de retortas, embora barato e simples, está longe de ser prática comum (CÂMARA, COREY, 1.992). Isto se deve à pouca consciência ambiental do garimpeiro e à ignorância quanto à toxicidade do próprio mercúrio. Em vez disso, o amálgama é freqüentemente queimado em frigideiras ao ar livre, liberando desse modo, o mercúrio contido no amálgama diretamente para a atmosfera, e muitas vezes, resultando em acidentes que envolvem a aspiração de quantidades significativas de vapor de mercúrio.

Qualquer resíduo do concentrado retorna ao poço de amalgamação e continua sendo trabalhado até que se esgote o ouro na área. O mercúrio se perde também na atmosfera durante este processo, pela vaporização das gotas que ficam nas bateias expostas ao sol e por vazamento das retortas. Uma vez abandonada a área, permanecem pilhas de rejeitos com elevadas concentrações de mercúrio,

localizadas nos poços de amalgamação mais antigos. Nesses pontos, as concentrações de mercúrio podem alcançar até 30 $\mu\text{g/g}$ de material de rejeito sólido, mas freqüentemente variam de 1 a 5 $\mu\text{g/g}$.



Figura 1.5 – Etapas da extração do ouro e da utilização do mercúrio no garimpo de solos e rochas auríferas.

(LACERDA, SALOMONS, 1.992)

1.4 Cabelos Humanos

O monitoramento biológico é utilizado para detectar alterações ocorridas no corpo humano como resultado da influência do meio ambiente ou, mais especificamente de um ambiente industrial, sendo que o propósito dessas investigações analíticas é proteger a saúde do ser humano (CHATT, KATZ, 1.988).

Muitas disciplinas estão relacionadas com esse monitoramento biológico, entre elas química, tecnologia e medicina. Níveis baixos de concentrações usualmente dificultam a obtenção de resultados, fazendo com que os métodos disponíveis estejam sempre em constante evolução.

Os teores de substâncias no sangue dependem da quantidade de substância absorvida e indicam a concentração dessa substância por todo o corpo, enquanto que a concentração encontrada na urina determina a substância excretada pelo corpo e depende do fator tempo, uma vez que para ocorrer essa excreção o corpo deve ter sido exposto à substância alguns dias antes do monitoramento. Uma boa correlação entre as concentrações de substâncias no sangue e na urina é a indicação de uma exposição recente e uniforme.

Ao tratarmos de exposição por um longo período de tempo, considerando as condições em que o corpo está com relação ao meio ambiente ou à área

industrial, o cabelo é o monitor adequado para um rápido, preciso e exato monitoramento biológico.

Os anos 30 foram marcados pelo início do emprego das análises químicas na medicina industrial que envolvia principalmente a exposição a determinação de chumbo no sangue. Nos anos seguintes, as análises de sangue e de urina foram objetos de desenvolvimento e receberam tratamento preferencial.

A possibilidade de usar o cabelo como monitor biológico foi introduzida por cientistas da área de nutrição nos anos 60 e a rápida modernização das metodologias analíticas, como a Análise por Ativação com Nêutrons, Absorção Atômica, ICP-AES e ICP-MS, tornou possível essas investigações.

Os anos 70 foram marcados por avanços significativos nas metodologias de investigação que utilizam o cabelo como monitor biológico, o que foi demonstrado em dois simpósios em Atlanta, Estados Unidos (1.973 e 1.978) e o lançamento de vários livros sobre o assunto, incluindo métodos analíticos como a utilização da Absorção Atômica.

Diariamente, uma média de 300 μg de cabelo crescem nos seres humanos, o que pode ser afetado por muitos fatores, mas pode-se assumir que o cabelo cresce cerca de 1 cm por mês. Isso significa que podemos relacionar as concentrações do monitoramento por um certo período de tempo (BENCZE, Part I, 1.990).

Alguns fatores devem ser levados em conta ao se trabalhar com cabelos humanos. Entre eles, devido ao crescimento constante e ao intuito analítico, deve-se analisar amostras entre 0 e 5 mm do escalpo, significando exposição entre 7 e 12 dias antes da amostragem. Um outro fator a ser levado em consideração é a cor do cabelo a ser investigado. Cabelos brancos ou grisalhos indicam alterações em sua estrutura e o processo biológico envolvido é diferente do que em cabelos com cor (BENCZE, Part II, 1.990). Cabelos avermelhados têm uma concentração de ferro (97,8 mg/kg) maior do que os cabelos loiros (24,3 mg/kg) e pretos (27,1 mg/kg). Cabelos pretos de homens indicam uma concentração significativamente maior de magnésio do que loiro, castanho ou ruivo.

Alguns elementos químicos, como o cobre, tendem a concentrar-se nas pontas dos fios do cabelo, indicando que o ambiente externo contribui para o conteúdo desse elemento no cabelo. Algumas pesquisas indicam também variações significativas de chumbo na extensão da forma capilar, de 40 ± 43 mg/kg a 1,5 cm do escalpo e de 76 ± 5 mg/kg entre 1,5 e 3,0 cm do escalpo.. Esta diferença indica exposição a fatores ambientais como poeira, lixo e outros (CHATT, KATZ, 1.988).

Para compensar tais variações ao longo do cabelo, os laboratórios identificaram a primeira polegada nas proximidades do escalpo como a melhor amostra para a determinação de exposições recentes.

Idade, raça, saúde, cor do cabelo, e habitat geográfico do indivíduo estudado são outros fatores que devem ser levados em consideração ao se trabalhar

com cabelos humanos como monitor biológico. Indivíduos vegetarianos e não-vegetarianos formam também dois grupos distintos quando se considera o cabelo desses indivíduos (CHATT, KATZ, 1.988).

Uma das aplicações mais famosas da utilização de cabelo como monitor e indicador biológico foi a investigação da concentração de arsênio nos cabelos de Napoleão. Os resultados da Análise por Ativação com Nêutrons indicaram repetidas exposições ao arsênio. Esta conclusão provém da incorporação irreversível do arsênio no interior do folículo capilar, seguido do crescimento diário do filamento do cabelo.

A idéia do uso do cabelo como um filamento retentor, então, passou a ser usada para identificar envenenamento por metais pesados. Foram medidas concentrações de mercúrio em segmentos de 1 cm de amostras de cabelo de camponeses iraquianos suspeitos de consumirem pães preparados com grãos contaminados com fungicida mercurial. Esses resultados foram então usados para rastrear a história e a extensão da exposição ao mercúrio.

As medidas de arsênio e de mercúrio em cabelos têm sido aplicadas na identificação de contaminação com metais pesados. O cabelo pode refletir a concentração total de alguns elementos no corpo, ao contrário do que a urina e o sangue. Nesse sentido, é provado que o cabelo é praticamente um dosímetro para monitoramento de poluição ambiental.

1.4.1 Estrutura do Cabelo

O cabelo é um filamento queratinizado que é formado pelas células matrizes na base do folículo capilar inserido no epitélio epidermal. Cada folículo é um órgão em miniatura que contém componentes glandulares e musculares e um diagrama explicativo desta estrutura encontra-se na Figura 1.6. No diagrama o filamento do cabelo é dividido em três zonas no eixo. A zona na área mais profunda e ao redor do bulbo do cabelo é a localização das sínteses biológicas e organização. A próxima zona no sentido do comprimento do cabelo é a zona de queratinização (ou zona queratogênea), onde as fibras do cabelo vão endurecendo ou solidificando por meio do *cross-linking* da cistina. A zona final é a região do cabelo permanente que consiste em células desidratadas e material intercelular ligante.

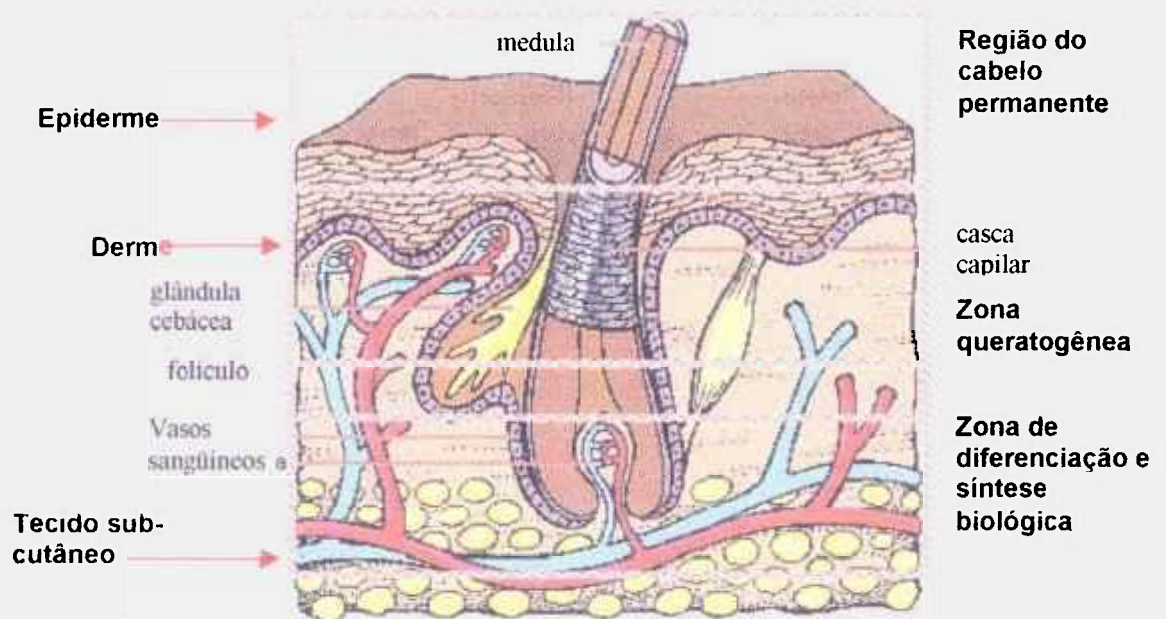


Figura 1.6 – Folículo capilar com sua fibra que emerge do escalpo
(Adaptado de CHATT, KATZ, 1.988)

Detalhe ampliado da casca capilar, região externa dos cabelos humanos, encontra-se na Figura 1.7.

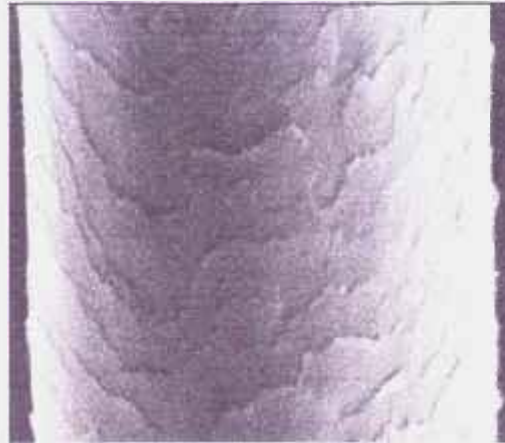


Figura 1.7 – Foto ampliada da casca capilar do cabelo humano.

A secção transversal da estrutura do cabelo humano usualmente apresenta três tipos de células sendo as da região externa, denominada cutícula ou película, forma outra camada protetora ao redor da fibra do cabelo, denominada córtex e a parte central do corte apresenta as células da medula.

A região cuticular consiste de células sobrepostas que variam de $0,5 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ cm de largura e aproximadamente 45×10^{-4} cm de comprimento. O cabelo humano é formado por 5 a 10 camadas de células na largura. As células do córtex têm de $1,0 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-4}$ cm de largura e aproximadamente 100×10^{-4} cm de comprimento. Microfilamentos são dispersados nas células do córtex. As células da medula são desorganizadas e imprecisamente amontoadas.

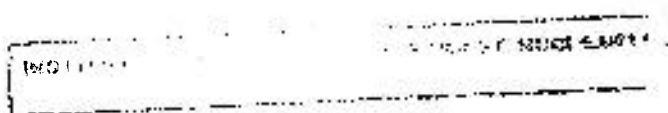
O cabelo humano consiste de 80% de proteína e 15% de água, além de pequenas quantidades de lipídios e materiais inorgânicos. A composição amino ácida

das proteínas, embora sujeita a variações devido a fatores genéticos, dietas, saúde ou doença, intempérie, tratamentos cosméticos, meio ambiente, etc, tem sido amplamente estudada e os valores típicos estão apresentados na Tabela 1.2 . O material lipídico no cabelo varia de 1 a 9% e é derivado da secreção das glândulas sebáceas e consiste de ácidos graxos livres, mono-, di- e tri-glicérides , ésteres graxos, hidrocarbonetos e álcoois. O conteúdo mineral no cabelo varia de 0,25 a 0,95%, na base seca.

Tabela 1.2 – Composição amino ácida do cabelo humano.

Amino ácido	Micromoles por grama de cabelo seco
Alanina	362-384
Arginina	499-550
Ácido Aspártico	444-453
Ácido Cisteico	22-40
Ácido Glutâmico	995-1036
Glicina	463-513
Meia cislina	1407-1512
Histidina	64-86
Isoleucina	244-255
Leucina	502-529
Lisina	206-222
Metionina	50-56
Fenilalanina	132-149
Prolina	645-708
Serina	1013-1091
Teconina	648-673
Tirosina	177-195
Valina	477-513

O folículo capilar não produz cabelo continuamente. Períodos de atividade se alternam a períodos de descanso e provocam mudanças características no folículo e no tronco capilar acompanham este ciclo. O ciclo capilar é dividido em três estados:



- estado anagênico, durante o qual o crescimento ativo prevalece;
- estado catagênico, que é a fase transitória caracterizada pela parada da proliferação ativa e da formação do tronco capilar e
- telogênio ou estado de descanso.

1.4.2 Incorporação de Elementos-traço no Cabelo

Cerca de trinta anos atrás, o cabelo permanente foi identificado como o único meio de estudo da excreção de metais pesados pelo corpo, com base na estrutura do cabelo e dados metabólicos. A esse respeito, foram então propostas algumas possíveis fontes de deposição, que consistem desde deposições pelas glândulas sebáceas do escalpo, transferências ou absorções na Zona Queratogênea, até deposições pelo ambiente externo na Região do Cabelo Permanente e transferências de cosméticos e/ou medicamentos aplicados na superfície do corpo. (CHATT, KATZ, 1.988). Pode-se, portanto, interpretar que os elementos e substâncias penetram na estrutura capilar assim como no sangue e na urina, fazendo com que a confiabilidade nesse tipo de análise se torne evidente.

Visando eliminar interferências nas análises causadas por fatores externos, o procedimento de preparação da amostra, que inclui coleta, corte, lavagem e embalagem, torna-se peça fundamental para este estudo.

1.5 Regiões e Grupos de Estudo

Este trabalho foi desenvolvido dentro do Programa Coordenado de Pesquisas da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) "Assessment of Environmental Exposure to Mercury in Selected Human Populations as Studied by Nuclear and Other Techniques", no qual há a participação de dez países, que trabalham simultaneamente no mesmo tema, objetivando aprimorar técnicas analíticas para a análise de mercúrio e metilmercúrio em amostras biológicas, assim como detectar populações ameaçadas de intoxicação por contaminação mercurial.

A participação do Brasil neste Programa dá-se ao alto interesse na questão, devido principalmente aos problemas ambientais que estão sendo gerados pelo uso em larga escala do mercúrio metálico nos garimpos de ouro da região Amazônica.

No contexto do Programa e na decorrência deste trabalho algumas regiões foram escolhidas para estudo do conteúdo de mercúrio e metilmercúrio em amostras de cabelo, tendo como objetivo principal a comparação de resultados e a obtenção de quantidade significativa de dados sobre contaminação e exposição ambiental. Essas regiões são constituídas de grupos populacionais, abaixo descritos (VASCONCELLOS et al., 1.992):

- Grupo Controle: constituído de indivíduos sem suspeita de contaminação por mercúrio.

- Grupo Billings: composto por residentes nesta região que é situada numa área altamente industrializada da grande São Paulo. Essa população tende a consumir peixes provenientes da Represa.

- Grupo Xingu: composto por indivíduos de 13 tribos do Parque Indígena do Xingu, situado no Estado do Mato Grosso.

Com a definição dos grupos populacionais, a proposta deste trabalho baseia-se nas seguintes atividades:

- análise de mercúrio total pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) utilizando as propriedades do isótopo ^{197}Hg , de meia-vida de 64,1 h e pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

- análise de metilmercúrio pelo método de Evolução de Cianeto de Metilmercúrio (MeHg-CN) com retenção em papel de filtro impregnado com cisteína e posterior análise por ativação com nêutrons.

- análise de metilmercúrio pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

2 DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS

2.1 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)

Desde sua descoberta em 1936 por C. Hevesy e H. Levy, a análise por ativação progrediu significativamente e tornou-se uma ferramenta analítica versátil e sensível em muitos campos da ciência e tecnologia (DE SOETE et al., 1972).

Devido as propriedades nucleares altamente características e bem definidas dos elementos químicos, essa técnica se aproxima do ideal para um método analítico não-destrutivo, tornando-se um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços.

Uma das vantagens é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade e para muitos elementos trata-se do método analítico mais sensível que se dispõe (vide Tabela 2.1).

Se considerarmos as várias técnicas possíveis de ativação, separação de radionuclídeos e contagem e a possibilidade de determinação de elementos de meias-vidas curtas, pode-se afirmar que a maior parte dos elementos existentes na natureza podem ser determinados na faixa de ng (ou ppb).

Na tabela 2.1 são apresentadas faixas de limites de detecção para vários elementos, utilizando nêutrons de reatores nucleares.

Tabela 2.1 – Limites de detecção para análise por ativação com nêutrons.

Ordem de Grandeza do Limite de Detecção (g)	Elemento
10^{-15}	Eu
10^{-14}	In, Dy
10^{-13}	Mn, Sm, Ho, Lu, Re, Ir, Au
10^{-12}	Na, Ar, V, Co, Cu, Ga, As, Br, Kr, Rh, Pd, Ag, I, Cs, La, Pr, Yb, W
10^{-11}	Al, Cl, K, Sc, Ge, Se, Y, Sb, Xe, Ba, Gd, Tb, Er, Tm, Pt, Os, Hf, Hg, Th, U
10^{-10}	Si, P, Cr, Ni, Zn, Sr, Nb, Ru, Cd, Sn, Te, Ce, Nd, Ta
10^{-9}	F, Ne, Mg, Tl, Rb, Mo, Bi
10^{-8}	S, Ca, Zr, Pb
10^{-7}	Fe
10^{-4}	N, O

Fluxo de nêutrons térmicos = $5 \cdot 10^{12}$ n.cm⁻².s⁻¹

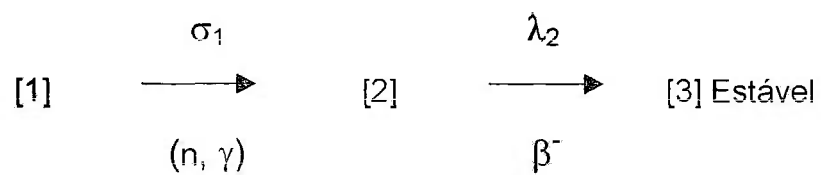
Fluxo de nêutrons epitérmicos = 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹

Tempo de irradiação = 24h

2.1.1 Princípios Gerais

A análise por ativação com nêutrons utilizada como base para este trabalho segue a equação fundamental descrita a seguir.

Supondo um determinado nuclídeo [1] submetido à ativação com nêutrons, formando um isótopo radioativo [2], que decai para isótopo estável [3], conforme esquema a seguir:



onde:

σ_1 é a secção de choque de ativação do nuclídeo [1]

λ_2 é a constante de decaimento do nuclídeo [2]

(n, γ) é a reação de captura radioativa, em que o núcleo captura um nêutron e emite radiação gama

β^- é o tipo de decaimento envolvido com a reação (n, γ)

Obtém-se então a Equação 1 para o cálculo da atividade induzida em um dado elemento após um certo tempo de irradiação:

Equação 1:

$$A_{(t)} = \frac{z \phi \sigma_1 N_{av} m f [1 - e^{-0,693 t/t_{1/2}}]}{M}$$

onde:

- $A_{(t)}$ é a atividade medida, em contagens por unidade de tempo
- z é o coeficiente de detecção (eficiência do detector)
- ϕ é o fluxo de nêutrons ($n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)
- σ_1 é a secção de choque de ativação isotópica
- N_{Av} é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$)
- m é a massa do elemento irradiado (g)
- f é a abundância isotópica do nuclídeo alvo (100% = 1)
- t_i é o tempo de irradiação
- $t_{1/2}$ é a meia-vida do radionuclídeo formado
- M é a massa atômica do elemento irradiado (u.m.a.)

Após um determinado tempo de decaimento t , a atividade do radioisótopo é dada, de acordo com a lei do decaimento, por:

Equação 2:
$$A(t) = A(t_0) e^{-0,693t/t_{1/2}}$$

Sendo t_0 o tempo inicial ($t_0 = 0$), a partir do qual se quer avaliar a atividade do radioisótopo.

2.1.2 Análise por Ativação Comparativa

Até hoje foram estudados principalmente dois métodos de análise por ativação: Análise por Ativação Absoluta e Análise por Ativação Comparativa. O método absoluto implica no conhecimento de uma série de variáveis com certa precisão e exatidão, como por exemplo:

- fluxo de nêutrons com exatidão de $\pm 5\%$;
- secção de choque de ativação com erros de 5 a 30% para muitas reações (n, γ);
- meias-vidas dos radioisótopos formados com erro médio de $\pm 2\%$ para meias-vidas entre 5 e 10 dias, $\pm 3\%$ para meias-vidas entre 15 e 60 dias e $\pm 11\%$ para meias-vidas entre 0,5 a 4 anos.

- eficiência do sistema de detecção (de determinação difícil e demorada) e
- principalmente tempo de irradiação, fator significativo para tempos curtos de irradiação, com erros de $\pm 3\%$.

Por essas razões o método analítico de ativação absoluta não é muito conveniente na prática e pode conduzir a erros consideráveis na determinação das massas dos elementos de interesse. Por este motivo, costuma-se empregar com maior frequência o método de análise por ativação comparativa, descrito a seguir.

No método comparativo, uma quantidade conhecida m_p do elemento que se quer determinar é irradiada juntamente com a amostra, durante o mesmo tempo e sob o mesmo fluxo de partículas ativadoras.

A partir da Equação 1 temos então:

$$A_{\text{amostra}} = \frac{z \phi \sigma_A N_{\text{av}} m_A f [1 - e^{-0,693 t/t_{1/2}}]}{M}$$

$$A_{\text{padrão}} = \frac{z \phi \sigma_P N_{\text{av}} m_P f [1 - e^{-0,693 t/t_{1/2}}]}{M}$$

Fazendo a relação entre essas duas equações e cancelando os termos comuns, temos:

$$\frac{A_A}{A_P} = \frac{m_A}{m_P}$$

$$m_A = \frac{A_A}{A_P} \cdot m_P$$

Em termos de concentrações teríamos então:

$$C_A = A_A C_P M_P e^{-\lambda(t_A - t_P)} / A_P M_A$$

Onde os índices A e P se referem aos dados para amostra e padrão, respectivamente e:

- C** é a concentração do elemento
- A** é a área do pico (taxa de contagem obtida no tempo t)
- t** é o tempo de resfriamento
- M** é a massa da amostra ou do padrão

λ é a constante de decaimento ($\lambda = 0,693/t_{1/2}$; $t_{1/2}$ = meia-vida)

Assim como no método absoluto, no método comparativo há a incidência de erros, citados a seguir:

- abundâncias isotópicas anômalas (para o elemento B, por exemplo, a abundância tem variação de 3 a 4%);
- variações de fluxos de nêutrons em função do tempo (devido as flutuações sofridas no fluxo do reator ao longo de um período de tempo);
- variação do fluxo de nêutrons como função da posição de irradiação, motivo este que leva a irradiações de amostras e padrões em um mesmo recipiente de irradiação;
- atenuação do fluxo de nêutrons pelas próprias amostras e padrões

Neste trabalho utilizou-se o método de análise por ativação com nêutrons comparativa, que é o método mais empregado ainda, principalmente nos laboratórios de pesquisa.

2.1.2.1 Padrões

Os padrões utilizados no método de análise por ativação comparativa devem ser preparados misturando-se cuidadosamente quantidades conhecidas com exatidão, dos elementos que se deseja determinar.

Como ocorre em todos os métodos comparativos, a etapa de preparação dos padrões é de fundamental importância pois a exatidão dos resultados obtidos dependerá em grande parte da quantidade dos padrões utilizados.

Para isso deve-se utilizar reagentes de alta pureza, de preferência espectroscopicamente puros, água bidestilada ou desionizada e depois destilada, vidraria calibrada e tomar cuidado de maneira geral para não haver incidências de contaminação.

Outros requisitos importantes para os padrões preparados são os seguintes:

- o padrão deve conter uma única espécie ativável (a preferência é dada para óxidos, nitratos, oxalatos e formas elementares, em vez de, por exemplo, cloretos, brometos, iodetos, sulfatos, etc.)

- o padrão deve ser facilmente solúvel nos solventes mais usuais
- o padrão deve ser não-higroscópico e de fácil pesagem
- o padrão deve resistir a irradiação e a decomposição térmica

2.1.2.2 Amostras

A análise por ativação com nêutrons comparativa é de caráter multidisciplinar e utilizada com frequência em campos como o da geoquímica, onde o conhecimento das concentrações de diversos elementos pode auxiliar o pesquisador a formular hipóteses e testar teorias sobre a formação, distribuição e interações físicas e químicas dos variados minerais que fazem parte de uma rocha, solo ou minério.

Amostras biológicas, tais como cabelos, sangue, urina, tecidos de órgãos, têm sido exaustivamente analisadas por este método de análise, instrumentalmente ou empregando métodos de separação radioquímica. Uma vez que o papel relevante que desempenham os elementos-traço nos organismos, inúmeros trabalhos foram realizados procurando relacionar certas doenças, como a de Alzheimer,

osteoporose, depressão, cirrose e outras, com o conteúdo de elementos-traço nos monitores biológicos.

Neste trabalho, as amostras de cabelo dos grupos controle e Billings foram coletadas pelos funcionários do IPEN-CNEN/SP, diretamente com os indivíduos. Ao se coletar, teve-se à mão tesouras e outros materiais previamente limpos e a cada troca de indivíduo doador, o material era novamente limpo, visando evitar contaminações. Durante a coleta, um formulário (Anexo3 deste trabalho) era preenchido com os dados do indivíduo, visando a elaboração de um *data sheet*.

Para os indivíduos do Parque Indígena do Xingu, os colaboradores da Universidade Federal de São Paulo foram devidamente instruídos sobre a coleta e amostragem, sendo que as amostras chegavam devidamente separadas e identificadas.

2.1.2.2.1 Coleta e Preparação

As amostras de cabelo utilizadas neste trabalho foram coletadas e reparadas de acordo com procedimento recomendado pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica).

A coleta foi feita com tesouras de aço-inox adequadamente descontaminadas e o cabelo foi retirado da região occipital, o mais próximo possível do escalpo. Foi coletada cerca de 1 g de cabelo de cada indivíduo, quando possível, e o formulário que consta no Anexo 3 deste trabalho.

Após a coleta, as amostras foram transferidas para envelopes plásticos, previamente limpos e descontaminados e um formulário com os dados de cada indivíduo foi preenchido e codificado, conforme a amostra. Entre cada coleta a tesoura era limpa e descontaminada.

Após a coleta, a amostra foi cortada em pedaços inferiores a 1 mm, com o auxílio de uma tesoura e em local limpo.

A seguir, foi utilizado o procedimento de lavagem, conforme a descrição:

- montou-se um funil com papel de filtro sobre um erlenmeyer
- colocou-se a amostra em um béquer
- adicionou-se acetona p.a. na quantidade aproximada do dobro do volume de amostra e agitou-se com o auxílio de uma bagueta de vidro
- esperou-se a amostra decantar e descartou-se a acetona sobrenadante

-adicionou-se água destilada (na mesma quantidade de acetona) ao béquer e agitou-se por 10 min

-esperou-se, novamente, a amostra decantar, e desprezou-se o sobrenadante

-repetiu-se o procedimento com água destilada por mais duas vezes
-adicionou-se novamente acetona, agitando-se por 10 min e descartou-se o sobrenadante, após a amostra decantar

-com o auxílio de "jatos" de acetona, transferiu-se a amostra de cabelo para o papel de filtro posicionado no funil e aguardou-se até a filtração total da amostra

-transferiu-se o papel de filtro para um local limpo e aguardou-se até a secagem completa do papel de filtro e da amostra.

-transferiu-se a amostra para recipientes limpos e descontaminados onde pôde ficar por tempo indeterminado.

Após o procedimento de lavagem, cerca de 100 a 200 mg de amostra seca foram pesadas em envelopes duplos de polietileno previamente limpos com HNO_3 p.a. diluído.

2.1.3 Irradiação

Após a preparação das amostras e dos padrões, ambos são irradiados, visando a ativação dos núclídeos que os compõem, de acordo com o seguinte fluxo:

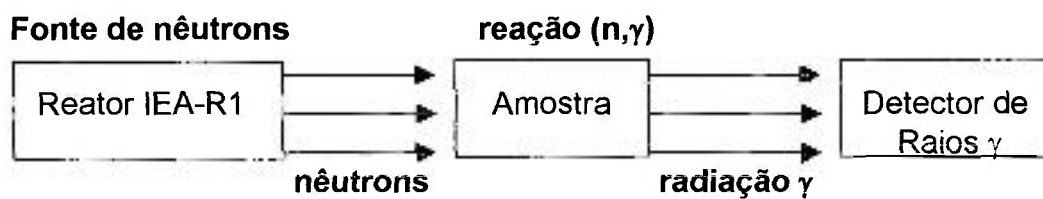


Figura 2.1 - Representação simplificada do método de análise por ativação com nêutrons instrumentais.

As irradiações deste trabalho foram feitas em estações pneumáticas por um tempo de 1h, onde se tem as posições de irradiação do Reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1 (Figura 2.2).

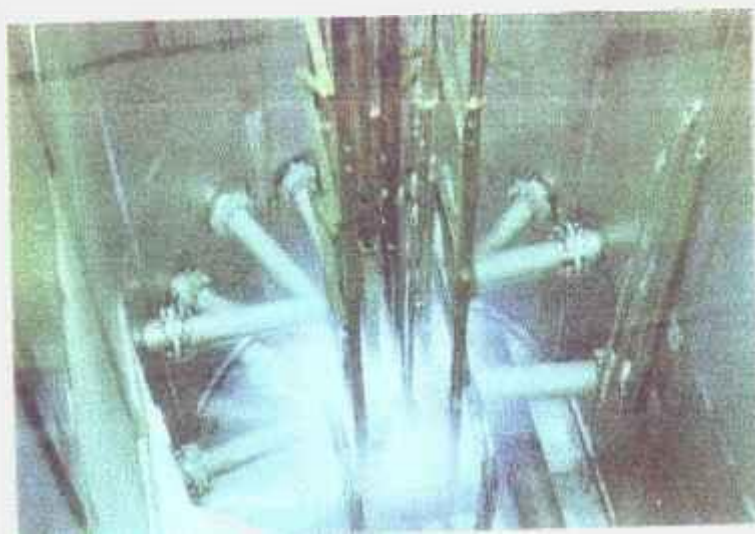


Figura 2.2 – Núcleo do reator Nuclear de Pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

2.2 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV-AAS)

A técnica analítica de CV-AAS (cold vapor atomic absorption spectrometry), espectrometria de absorção atômica acoplada a um sistema de geração de vapor frio, foi utilizada para a determinação das concentrações de mercúrio total e de metilmercúrio nas amostras de cabelo. Algumas observações importantes sobre a técnica encontram-se a seguir:

- as amostras a serem analisadas pelo método devem ser preparadas de acordo com o procedimento pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica), com a utilização de ácido clorídrico para a extração do mercúrio e do metilmercúrio.
- o ácido clorídrico extrai o mercúrio e o metilmercúrio, que ficam em solução acidificada.
- faz-se então a separação de mercúrio do metilmercúrio com a utilização de colunas de resinas aniônicas, obtendo na solução apenas o metilmercúrio.
- faz-se a ruptura da ligação MeHg com o emprego de uma lâmpada ultravioleta e analisa-se pelo método de CV-AAS.
- o vapor frio “transporta” o mercúrio previamente reduzido com solução de cloreto estanoso, para o equipamento de absorção atômica, onde determina-se sua concentração. A concentração de mercúrio detectada no equipamento corresponde à concentração de metilmercúrio na amostra.

2.3 Evolução de Cianeto de Metilmercúrio

Este método de determinação de metilmercúrio foi desenvolvido por ZELENGO E KOSTA, 1972. Consiste na volatilização e complexação do cianeto de metilmercúrio extraído de amostras biológicas acidificadas e posteriormente complexação de mercúrio em papel de filtro impregnado com cisteína e sua posterior determinação de mercúrio total por ativação com nêutrons.

Utiliza-se para este procedimento, células de Conway, conforme descrição detalhada ainda neste trabalho.

O metilmercúrio, por ser um composto volátil e altamente tóxico, necessita de uma série de cuidados durante as extrações e transferências.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Determinação de Mercúrio Total

3.1.1 Padrões de Mercúrio Total

Como padrões sintéticos para a determinação de mercúrio total pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons, foram utilizadas soluções estoque de nitrato de mercúrio, contendo cerca de 2 mg Hg/mL. Estas soluções foram preparadas dissolvendo-se HgO (Aldrich Gold Label, 99,999%) em ácido nítrico (1:1) e levando-se o volume até obter a concentração desejada. A solução de trabalho constituiu-se de uma solução-estoque contendo cerca de 20 µg Hg/mL, obtida por diluição da solução estoque a 1:100. Cerca de 1 µg de Hg na forma de nitrato foram pipetados sobre o papel de filtro, marca Whatman nº 40, previamente impregnado com solução de tioacetamida para complexação do mercúrio, a fim de evitar possível perda de mercúrio por volatilização.

Os padrões sintéticos, após secagem à temperatura ambiente, foram transferidos para envelopes duplos de polietileno, e mantidos em refrigeração até a próxima etapa da análise.

Para o controle constante de exatidão e da precisão da metodologia, são utilizados materiais de referência certificados, com dados fornecidos por laboratórios de alta qualidade como a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), National Institute for Standards and Technology (NIST, Estados Unidos) e National Institute for Environmental Studies (Japão). O padrão Chinese Human Hair GBW 09101 (SHINR-HH), foi enviado em todos os lotes de análises. Cerca de 200 mg desse padrão foram transferidos para envelopes duplos de polietileno e analisados com cada grupo de 5 a 10 amostras.

Para a determinação de mercúrio total pelo método de CVAAS foram utilizados padrões certificados de referência Chinese Human Hair Nr. 5 (GBW 09101), e IAEA-085, conforme procedimento descrito ainda neste capítulo.

3.1.2 Pelo Método de Análise por Ativação com Nêutrons

As amostras de cabelo previamente preparadas foram posicionadas intercaladas juntamente com os padrões, em recipiente plástico (coelho) e irradiadas no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $2 \cdot 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, utilizando para isto, a estação pneumática de irradiação nº III, da Supervisão de Radioquímica, por um período de 30 min a 1h.

Após a irradiação, o coelho foi posicionado em uma blindagem para decaimento, visando minimizar interferências espectrais, que variou de 60 a 90h. O coelho foi então aberto e as amostras e os padrões foram transferidos para castelos de chumbo para posterior manuseio. Os envelopes externos de polietileno foram retirados e amostras e os padrões foram transferidos para suportes constituídos de discos de aço inox com 3 cm de diâmetro e fitas adesivas foram posicionadas sobre as amostras e padrões para evitar contato direto do analista com o material irradiado e possíveis contaminações de equipamentos.

As medidas das radiações das amostras e dos padrões foram feitas em um espectrômetro de raios- γ , constituído de um detector de Ge hiperpuro, marca Ortec, modelo GMX 20195, com resolução de 1,9 keV no pico de 1.332 keV do ^{60}Co , acoplado a um Multichannel Buffer ADCAM 918A e eletrônica associada, sendo todos os módulos também da marca ORTEC. As análises dos espectros foram feitas pelo Programa VISPECT2, desenvolvido pelo Dr. D.Piccot, de Saclay, França.

Para cálculos das concentrações de mercúrio total foram utilizados os picos de 68 e 77 keV do isótopo ^{197}Hg , de meia vida de 64,1 h, e o pico de 278 keV do ^{203}Hg , cuja meia vida é de 65 h.

3.1.3 Pelo Método de CVAAS

O procedimento a seguir descreve detalhadamente a metodologia de determinação de mercúrio total pelo método de CVAAS.

- pesam-se cerca de 30 a 50 mg de cada amostra em tubos de vidro (Pyrex), previamente limpos com ácido nítrico 1:1 e chama;
- adicionam-se cerca de 2 mL de HNO_3 concentrado e deixa-se reagir por cerca de 2 a 3 horas;
- selam-se, então, os tubos de vidro com o auxílio de chama e gás oxigênio e deixa-se a 70 °C por 24 a 48 horas;
- congelam-se os tubos em nitrogênio líquido, abre-se e transfere-se o conteúdo do frasco (HNO_3 + Amostra) para um balão volumétrico de 50 mL;

- completa-se o volume com água destilada e homogeniza-se;
- para a medida, utiliza-se um equipamento de absorção atômica acoplado a um sistema de volatilização a frio;
- o Hg presente na amostra encontra-se na forma Hg^{2+} . Usa-se um forte redutor (cloreto estano) e faz-se com que o Hg passe para a forma Hg^0 . Com o auxílio de nitrogênio gasoso, faz-se o “carregamento” do Hg^0 para a o equipamento de absorção atômica para análise;
- foram utilizados os padrões certificados de referência (CRMs) IAEA-085 e o *Chinese Human Hair Nr. 5*. Para ambos foi usado o mesmo procedimento analítico das amostras;
- utilizou-se também um branco (BG), para conferir a qualidade do ácido nítrico e verificar possíveis contaminações.

A Figura 3.1, a seguir, mostra o equipamento utilizado nos experimentos de CVAAS. Trata-se de um equipamento de absorção atômica acoplada a um sistema de geração de vapor frio.



Figura 3.1 – Equipamento de CV-AAS (absorção atômica acoplada a um sistema de geração de vapor frio).

3.2 Determinação de MeHg por CVAAS

O procedimento abaixo descrito detalha a determinação experimental de metilmercúrio pelo método de CVAAS.

- entre 30 e 50 mg de cada amostra são pesados em tubos plásticos com tampa de rosca;
- como padrões, usam-se CRMs, materiais certificados de referência, com a mesma massa das amostras e deve-se usar um branco, que deve seguir o procedimento completo da análise das amostras;
- preparam-se colunas com resina Dowex-1X8 (forma Cl, 100-200 *mesh*), previamente condicionadas em meio HCl 6M (1:1), cerca de 1,5 mL de solução com a resina. Na coluna, primeiro usa-se um pedaço pequeno de lã de quartzo (posicionando com o auxílio de uma bagueta fina). A seguir acrescenta-se a solução de resina em meio ácido. Adiciona-se água para lavar a parede da coluna (2 a 4 mL) e acima mais um pedaço de lã de quartzo, também posicionando com uma bagueta fina. O mercúrio inorgânico forma complexos em meio clorídrico, que são retidos na coluna aniônica. Nesta etapa as colunas devem ser cobertas com papel alumínio para evitar a decomposição precoce do MeHg;
- a preparação da resina deve seguir este procedimento: usando como suporte abaixo das colunas, béqueres, passa-se água destilada (a resina fica com cor laranja), passa-se HNO₃ 8M (1:1) (a resina fica com cor amarela), passa-se água destilada novamente (a resina fica com cor

laranja) e por último HCl 1:1 (a resina fica com cor amarela). Descarta-se depois o ácido e a água que passaram. Nesta etapa, as colunas devem ser cobertas com papel alumínio, os béqueres devem ser novamente posicionados abaixo das colunas (agora vazios). No dia seguinte, passa-se então: água, HNO₃, água, HCl, seguindo exatamente o mesmo procedimento do dia anterior;

- 10 mL de sol. HCl 6M (1:1) são adicionados aos tubos plásticos contendo as amostras e o padrões certificados; homogeneiza-se. Nesta etapa, deve ser colocado papel alumínio ao redor dos tubos plásticos para evitar entrada de luz (fotossensível);
- posicionam-se os tubos plásticos em um agitador automático e agita-se por 20 a 24 h;
- retiram-se os tubos plásticos do agitador e coloca-se em centrifuga a 6000 rpm por 10 min;
- passa-se o sobrenadante na coluna com resina, agora com tubos de quartzo amparando a solução que passa pela resina. Nesta etapa, as colunas com as resinas devem permanecer no escuro, com papel alumínio ao redor;
- adiciona-se cerca de 5 mL de HCl 6M as amostras dentro dos tubos plásticos, agita-se manualmente e coloca-se novamente na centrifuga por 10 min a 6000 rpm.
- passam-se novamente os sobrenadantes nas colunas com resina;
- completa-se o volume da solução que passou pela resina, no tubo de quartzo, para 20 mL, faz-se a homogeneização com o auxílio de um

homogenizador automático e faz-se as medidas do conteúdo de mercúrio na solução;

- a solução deve apresentar um nível mínimo de Hg pois isso significa que a resina não absorveu o Hg inorgânico;
- o MeHg deve permanecer nessa solução, na forma orgânica. Portanto deve-se evitar o contato com luz, mantendo sempre papel alumínio ao redor;
- se a presença de Hg inorgânico nas soluções for insignificante, os tubos contendo as soluções devem ser posicionados em frente a uma lâmpada UV (1 m, 300W, *Osram-Vilalux*, os tubos são irradiados a cerca de 15 cm da lâmpada) por 48 h ou mais, para haver a conversão de MeHg para Hg⁺⁺. Após retirar os tubos de quartzo da lâmpada, homogeneizar com auxílio de um homogenizador automático;
- faz-se então a medida da quantidade de Hg inorgânico após a quebra da molécula orgânica, em um equipamento de CVAAS (*cold vapour atomic absorption spectrometry*). Caso seja desejado, Hg inorgânico pode ser determinado separadamente, eluindo-se a resina com cerca de 10 mL de HNO₃ 8M. Determina-se além da concentração de Hg inorgânico na solução (não total), a diferença entre Hg inorgânico e orgânico. A concentração de Hg total pode ser determinada por AAN;

A seguir é detalhada a coluna utilizada neste experimento (Figura 3.1).

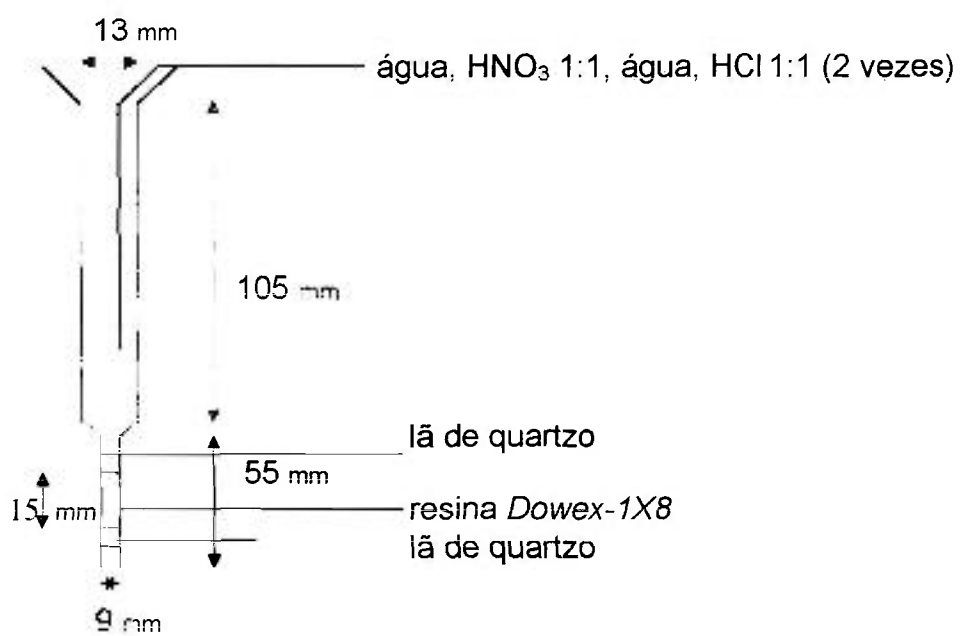


Figura 3.2 - Coluna de troca iônica usada para separar MeHg extraído das amostras de cabelo

3.3 Pelo Método de Evolução de Cianeto de Metilmercúrio

Este método foi utilizado para a determinação de metilmercúrio em algumas amostras de cabelo dos diversos grupos populacionais, baseando-se num trabalho de ZELENKO e KOSTA (1972) com diversas adaptações feitas experimentalmente no IPEN.

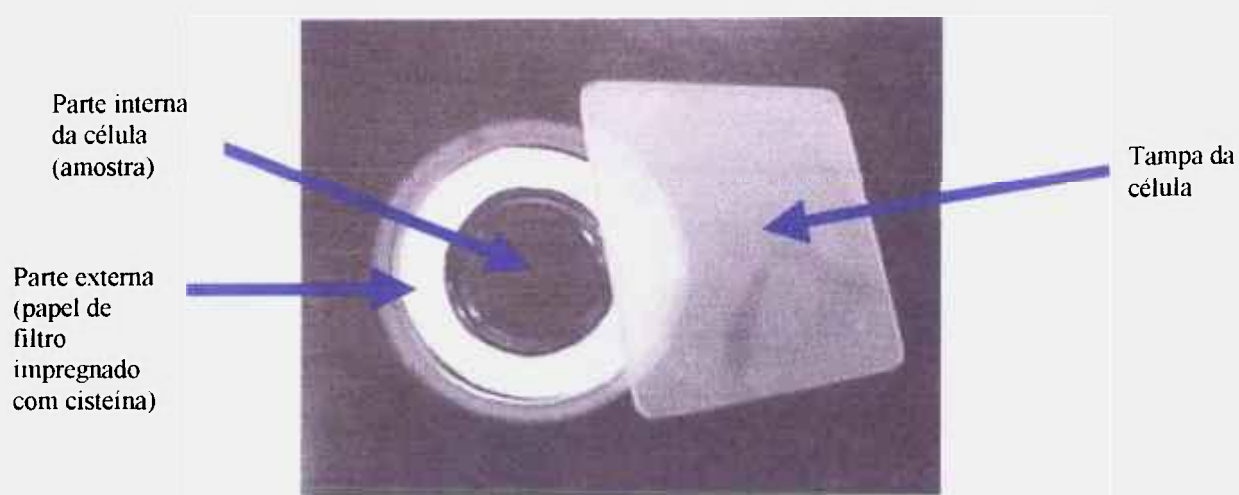


Figura 3.3 – Célula de Conway, utilizada no procedimento de Evolução de Cianeto de Metilmercúrio para a determinação de metilmercúrio.

Utilizando-se a célula de Conway, Figura 3.2, o experimento segue o seguinte procedimento:

Na parte mais externa da célula de colocou-se um anel de papel de filtro previamente impregnado com solução de cloreto de L-cisteína, ($C_3H_7NO_2.HCl$).

Cerca de 70 mg da amostra de cabelo foram colocados na parte interna da célula de Conway. A seguir, adicionou-se 250 μL de solução saturada de hexacianoferrato de potássio(II), $K_4[Fe(CN)_6]$ e homogenizou-se.

A função do $K_4[Fe(CN)_6]$ é a de extrair o MeHg da amostra de cabelo por meio da formação do cianeto de metilmercúrio volátil ($MeHgCN$). Para facilitar a homogenização da solução com a amostra, adicionou-se de uma a três gotas de metanol p.a. (H_3COH).

Logo a seguir acrescentou-se 500 μL de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 16M, homogeneizou-se rapidamente e fechou-se imediatamente a célula.

Para evitar liberação de compostos voláteis durante o experimento, deve-se umedecer com ácido sulfúrico concentrado, a lateral da célula antes de fechá-la com

a tampa. O ácido sulfúrico forma o ácido hidrocianico, HCN, por reação com o hexacianoferrato de potássio(II) a elevadas temperaturas, de acordo com a equação:



O ácido hidrocianico, HCN, na presença de tecido biológico contendo metilmercúrio, MeHg, reage, resultando no cianeto de metilmercúrio, MeHg-CN volátil.

O ácido sulfúrico, H₂SO₄, além de fornecer íons H⁺ para a formação de ácido hidrocianico, HCN, reduz a quantidade de vapor d'água, por ser higroscópico, prevenindo a decomposição da cisteína e ajudando na homogeneização da amostra.

Concentração muito alta de ácido sulfúrico, como também temperaturas muito elevadas, favorece a formação de monóxido de carbono, CO, de alta toxicidade, e devem ser evitadas.

Após a adição de amostras e de reagentes, colocou-se a célula de Conway a 75 °C por um período de 14 h. Nesta etapa de procedimento ocorre a formação do cianeto de metilmercúrio, MeHg-CN, que é complexado no papel de filtro impregnado com solução de cisteína.

Após a célula voltar à temperatura ambiente, retirou-se cuidadosamente o anel de papel de filtro da célula e embalou-se em envelope duplo de polietileno. Determinou-se por análise por ativação com nêutrons, então, a concentração de mercúrio total no papel, que é diretamente proporcional à quantidade de metilmercúrio nas amostras de cabelo.

4 RESULTADOS

A seguir encontram os resultados de mercúrio e metilmercúrio dos grupos populacionais estudados, assim como os resultados dos materiais de referência utilizados na determinação da exatidão e precisão dos resultados.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos para o teor de mercúrio total no material de referência IAEA085, por AANI e a Tabela 4.2 apresenta os resultados das análises de mercúrio total no material de referência IAEA-086, por Análise por Ativação Instrumental.

Tabela 4.1 – Resultados das análises de mercúrio total no material de referência IAEA-085, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código do Padrão	Hg Total (mg/kg)
1	29,8
2	29,4
3	25,1
4	29,5
5	30,1
6	28,8
7	26,5
8	26,3
9	24,4
10	24,7
11	26,7
12	25,5
13	21,9
14	27,1
15	26,7
16	28,2
17	26,2
18	30,6
19	25,4
20	23,7

$n = 20$
 $\bar{x} = 26,83$
 $s = 2,36$

$s_{rel} = 8,8\%$
 valor certificado = 23,2 $\mu\text{g/g}$
 $e_{rel} = 15,6 \%$

Tabela 4.2 – Resultados das análises de mercúrio total no material de referência IAEA-086, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código do Padrão	Hg Total (mg/kg)
1	0,55
2	0,62
3	0,77
4	0,64
5	0,74

$n = 5$
 $\bar{x} = 0,664$
 $s = 0,090$

$s_{rel} = 13,6\%$
 valor certificado = 0,573
 $e_{rel} = 15,9 \%$

Os resultados obtidos para esses materiais de referência estão dentro do que espera para a análise de elementos em baixa concentração.

No caso do material de referência IAEA085, deve ser observado que a certificação foi bastante difícil, em parte devido ao fato de o material ter sido preparado por *spiking* de cabelos humanos com mercúrio.

O *Department of Environmental Chemistry* do Jozef Stefan Institute, de Ljubljana, Eslovênia, laboratório considerado padrão pela IAEA, obteve por exemplo, o valor de 25,8 mg/kg para o mercúrio total no IAEA085, o que corresponderia a uma diferença (erro relativo) de 4,0 % em relação ao presente trabalho, sendo essa diferença considerada coerente com a metodologia.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos para o mercúrio total nos cabelos da População Controle, obtidos pelo método de análise por ativação com nêutrons. Segundo VASCONCELLOS, 1994, estes resultados concordam com os obtidos por outros autores para a população brasileira.

Tabela 4.3 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do Grupo Controle, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
4	0,52
5	1,04
6	2,51
9	1,29
12	1,91
14	0,38
17	1,14
18	2,15
19	0,96
C1	1,05
C2	0,26
C3	0,26
C4	2,10
C5	0,83
C6	0,74
C7	0,82
C8	0,75
C9	1,37
C10	0,88
C11	1,33
C12	0,88
C13	0,53
C14	0,59
C15	0,75
C16	0,39
TFR1	1,13
TFR2	0,97
TFR3	1,09
TFR4	1,04
TFR5	0,65
TFR7	1,72
TFR8	0,46
TER9	1,61
IQ1	1,11
IQ3	0,44
IQ6	0,68
IQ7	2,88

$n = 38$

$\bar{x} = 1,06$

$\bar{x}_G = 0,90$

mediana = 0,96

$s = 0,614$

$s_G = 1,79$

intervalo = 0,26 – 2,88

Na Tabela 4.4 constam os resultados obtidos para mercúrio total nos cabelos de residentes próximos à Represa Billings, no Estado de São Paulo, que eventualmente podem consumir peixes contaminados por resíduos industriais.

Tabela 4.4 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do Grupo Billings, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
B2	3,04
B3	0,91
B4	1,07
B5	0,81
B6	0,95
B7	0,76
B8	0,33
B9	0,56
B10	0,93
B11	1,09
B12	0,41
B13	0,66
B14	0,85
B15	1,14
B16	0,74
B17	0,38
B18	0,30
B19	0,31
B20	0,54
B21	0,98
B22	0,33
B23	3,00
B24	1,78
B25	0,53
B26	0,74
B27	0,58
B28	0,35
B29	0,49

$n = 28$

$\bar{x} = 0,88$

$\bar{x}_G = 0,71$

mediana = 0,74

$s = 0,68$

$s_G = 1,85$

intervalo = 0,30 – 3,04

O teste ANOVA mostrou que não há diferença significativa entre os teores de mercúrio nos cabelos dessa população, se comparados com os da População Controle e assim esse grupo não corre o risco de contaminação mercurial.

A Tabela 4.5 mostra os resultados das análises de mercúrio total nos cabelos coletados da Tribo Suiá, aqui denominada 1º Grupo. Pode-se imediatamente verificar que os teores de mercúrio são muito mais altos que os do Grupo Controle e essa diferença significativa foi confirmada pelo teste estatístico ANOVA.

Tabela 4.5 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 1º Grupo do Xingu (Tribo Suiá) do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
1225	16,5
1226	14,5
1228	18,0
1230	13,4
1234	20,7
1241	16,7
1242	17,6
1244	16,0
1245	19,2
1247	19,7
1248	18,0
1250	14,3
1251	11,4
1253	23,8
1255	34,3
1269	11,2
1274	20,8
1277	6,90
1278	20,0
1280	18,6
1281	14,3
1285	18,4
1286	20,2
1293	16,5
1324	32,8
1341	19,4
1652	26,1

$n = 27$

$\bar{x} = 18,50$

$\bar{x}_G = 17,06$

mediana = 18,0

$s = 5,9$

$s_G = 1,38$

intervalo = 6,87 – 34,3

Da Tabela 4.6 constam os resultados obtidos para mercúrio total e metilmercúrio nos cabelos dos indivíduos da Tribo Suiá, obtidos pelo método de CVAAS, nos laboratórios do *Department of Environmental Chemistry* do Jozef Stefan Institute (Ljubljana, Eslovênia).

Tabela 4.6 – Resultados das análises de mercúrio total e de metilmercúrio em cabelos de índios do 1º Grupo do Xingu (Tribo Suiá), do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)	MeHg (mg/kg)	% MetilHg
1225	18,3	16,3	89,1
1226	15,3	13,1	85,6
1228	19,2	16,7	86,9
1230	13,1	12,4	94,7
1234	21,3	18,4	86,4
1241	17,7	14,9	84,2
1242	16,7	13,7	82,0
1244	18,1	15,0	82,9
1245	15,9	14,4	90,6
1247	14,2	14,2	100
1250	14,7	13,4	91,2
1251	11,5	9,47	82,3
1253	20,1	18,5	92,0
1255	26,5	23,3	87,9
1269	11,3	10,1	89,4
1274	20,6	18,0	87,4
1277	5,36	4,79	89,4
1278	19,1	16,3	85,3
1280	15,5	14,1	91,0
1281	17,7	15,4	87,0
1285	19,9	18,4	92,5
1286	20,6	20,6	100
1293	14,7	10,2	69,4
1324	26,4	25,7	97,3
1341	16,4	15,4	93,9
1652	24,1	22,8	94,6

Hg Total = n = 26

\bar{x} = 17,5

s = 0,68

\bar{x}_G = 16,7

s_G = 1,38

mediana = 17,7

MeHg = n = 26

\bar{x} = 15,6

s = 4,5

\bar{x}_G = 14,9

s_G = 1,40

mediana = 15,0

As médias aritmética e geométrica e as medianas obtidas pelos métodos de AANI e CVAAS são bastante concordantes, conforme pode ser observado nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Por outro lado, verifica-se que praticamente a totalidade do mercúrio presente nos cabelos apresenta-se como metilmercúrio.

As tabelas seguintes, de 4.7 em diante, apresentam os resultados obtidos para as concentrações de mercúrio total e, em alguns casos, de metilmercúrio, nos cabelos dos grupos de 2 a 13, que foram analisados.

Em todos esses grupos, verificou-se a mesma tendência, ou seja, os teores de mercúrio foram significativamente mais elevados que para o Grupo Controle, utilizando o teste ANOVA, a um nível de confiança de 95%.

Esses altos teores de mercúrio em cabelos de habitantes da Região Amazônica já foram constatados por diversos autores, segundo *review* apresentado recentemente (MAHAFFEY, 1.999).

Tabela 4.7 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 2º Grupo do Xingu (Tribo Uaurá), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
23	7,70
210	13,4
418	15,9
504	9,10
537	14,5
705	21,6
708	10,2
711	10,3
727	12,2
731	10,1
801	7,20
807	8,90
937	18,2
5099	14,3
5262	15,3
5572	10,0
6029	11,1
6930	6,50

$n = 18$

$\bar{x} = 12,0$

$\bar{x}_G = 11,4$

mediana = 10,7

$s = 4,02$

$s_G = 1,38$

intervalo = 6,54 – 21,64

Tabela 4.8 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 2º Grupo do Xingu (Tribo Uaurá), do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)	MeHg (mg/kg)	% MeHg
210	-	7,55	-
418	-	12,9	-
537	11,5	9,22	80
705	13,9	11,5	83
727	10,1	7,70	76
937	21,7	11,6	53
5099	-	10,0	-
5192	12,1	11,0	90
5262	13,1	11,5	88
6029	10,1	9,21	91

n = 7

\bar{x} = 13,2

s = 4,0

\bar{x}_G = 12,8

s_G = 1,3

mediana = 12,1

n = 10

\bar{x} = 10,2

s = 1,8

\bar{x}_G = 10,1

s_G = 1,2

mediana = 10,5

Tabela 4.9 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 3º Grupo do Xingu (Tribo Panará ou *Krem-Akrore*), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
1906	12,75
1907	7,88
1908	13,24
1909	5,06
1911	5,66
1914	10,01
1915	7,02
1916	8,33
1925	5,48
1926	11,15
1928	8,10
1930	7,30
1931	9,34
1935	6,54
1936	4,47
1937	7,23
1941	6,58
1945	6,58
1946	10,03
1949	7,12
1951	5,37
1952	6,88
1953	9,47
1954	8,22
1957	18,54
1964	6,54
1966	5,43
1973	9,92
1979	10,61
1980	15,14
1981	6,83
1983	9,53
2159	8,28
2172	10,30
2205	10,54

$n = 35$

$\bar{x} = 8,67$

$\bar{x}_G = 8,24$

mediana = 8,22

$s = 2,98$

$s_G = 1,38$

intervalo = 4,5 – 18,5

Tabela 4.10 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 4º Grupo do Xingu (Tribo Coicuro), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
132	12,6
133	16,9
135	14,5
176	25,3
334	16,0
371	17,9
380	13,4
381	17,5
382	13,8
383	10,3
390	16,2
397	20,2
513	10,0
514	12,9
578	12,3
583	11,1
585	15,3
594	12,1
595	13,9
597	11,3
607	11,5
611	16,7
616	6,8
617	10,0
618	11,7
650	12,0
653	15,1
813	7,20
820	15,8
821	15,8
895	7,30
917	9,90
928	13,7
957	13,0
5018	10,2
5040	17,8
5051	11,1
5055	16,9
5057	13,3
5085	11,8
5127	16,7
5147	13,0

Continuação da Tabela 4.10	
5148	10,0
5185	12,6
5200	8,80

$n = 46$

$\bar{x} = 13,2$

$\bar{x}_G = 12,7$

mediana = 13,0

$s = 3,8$

$s_G = 1,4$

intervalo = 4,8 – 25,3

Tabela 4.11 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 5º Grupo do Xingu (Tribo Matipu), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
3	8,30
286	11,5
316	13,0
389	9,20
633	7,30
634	1,70
653	15,1
682	12,2
692	10,4
5156	12,9
5198	14,7

$n = 11$

$\bar{x} = 10,6$

$\bar{x}_G = 9,4$

mediana = 11,5

$s = 3,9$

$s_G = 1,9$

intervalo = 1,7 – 15,1

Tabela 4.12 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 6º Grupo do Xingu (Tribo Pavuru), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
305	18,1
425	18,7
435	13,0
438	24,4
440	18,6
444	22,7
447	28,2
448	17,6
449	17,5
452	8,10
458	12,2
463	13,0
466	13,0
480	21,6
524	27,7
883	21,8
5115	20,5
5278	18,9
5280	18,8
5353	57,3

$n = 20$

$\bar{x} = 20,6$

$\bar{x}_G = 19,0$

mediana = 18,8

$s = 10,0$

$s_G = 1,5$

intervalo = 8,1 – 57,3

Tabela 4.13 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 7º Grupo do Xingu (Tribo Juruná), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
1154	23,5
1155	12,6
1156	28,2
1159	25,0
1160	28,4
1161	14,1
1163	16,2
1167	18,4
1167-2	21,8
1169	14,9
1170	19,1
1172	19,0
1173	11,7
1175	12,6
1176	19,4
1181	12,7
1182	17,0
1183	18,4
1184	16,2
1186	15,8
1189	30,2
1190	19,9
1201	9,90
1207	14,9
1222	14,0
1223	18,0
1224	13,2
1334	13,8
1365	11,1
1494	15,4
1645	21,8
1754	2,48
1996	13,0
2335	20,6
2336	9,10
2337	12,0
2369	13,3
6056	12,6

$n = 39$

$\bar{x} = 16,5$

mediana = 15,5

$\bar{x}_G = 15,5$

$s = 5,5$

intervalo = 2,48 – 30,2

Tabela 4.14 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 8º Grupo do Xingu, do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
1	13,9
2	16,0
3	12,5
4	27,6
5	24,5
6	17,9
7	31,7
8	30,2
9	29,1
10	48,6
11	19,6
12	18,4
13	18,7
14	12,5
15	13,1
16	13,7
17	19,3
18	13,9
19	11,8
20	14,5
21	18,2
22	6,70
23	17,6
24	11,7
25	14,1
26	18,8
27	16,6
28	15,9
29	-
30	14,3
31	19,1
32	28,1
33	14,0
34	13,7
35	11,5

Continuação da Tabela 4.14

36	16,2
37	14,1
38	21,3
39	2,10
40	17,3
41	20,4
42	14,7

 $n = 41$ $\bar{x} = 17,2$

mediana = 16,24

 $\bar{x}_G = 16,3$ $s = 6,5$

intervalo = 2,10 – 31,7

Tabela 4.15 – Resultados das análises de mercúrio total por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) e metilmercúrio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS) em cabelos de índios do 9º Grupo do Parque Indígena do Xingu.

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)	MeHg (mg/kg)	% MeHg
2	13,2	12,0	91
6	25,0	22,8	91
7	23,7	23,7	100
8	10,9	10,5	96
9	21,5	20,8	97
10	16,0	14,9	93
11	15,7	14,4	92
12	16,3	13,4	82
17	21,8	16,9	78
18	16,3	14,7	90
21	21,8	18,0	83
22	15,4	14,5	94
23	17,2	17,2	100
25	19,9	15,8	79
26	12,1	10,0	83
28	17,0	15,3	90

n = 16

\bar{x} = 17,7

s = 4,1

\bar{x}_G = 17,3

mediana = 16,6

intervalo = 10,9 – 25,0

n = 16

\bar{x} = 15,9

s = 3,9

\bar{x}_G = 15,51

mediana = 15,1

intervalo = 10,0 – 22,8

Tabela 4.16 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 10º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)	MeHg (como Hg) mg/kg
267	2,32	-
1375	3,41	-
1377	2,82	-
1381	2,33	-
1382	1,62	-
1387	1,98	-
1407	1,69	-
1509	1,48	-
1531	9,19	7,92
1555	4,24	-
1558	5,99	5,46
1577	1,49	-
1859	26,1	24,2
1904	4,05	-
2031	4,12	-
2189	2,41	-
2225	1,50	-
2243	2,19	-
2258	2,27	-
3309	12,6	12,0

$n = 20$

$\bar{x} = 4,69$

$s = 5,78$

$\bar{x}_G = 3,22$

$s_G = 2,17$

mediana = 2,37

intervalo = 1,48 – 26,1

$n = 20$

$\bar{x} = 12,40$

$s = 8,32$

$\bar{x}_G = 10,58$

$s_G = 1,89$

mediana = 9,96

intervalo = 5,46 – 24,2

Tabela 4.17 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 10º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)
72	26,0
273	16,7
290	21,0
409	18,6
410	33,1
780	1,48
924	17,0
1383	1,52
1405	1,94
1414	4,50
1428	1,68
1429	1,78
1447	7,14
1540	2,05
1541	2,11
1542	2,68
1574	2,75
1588	2,27
1605	2,18
1606	9,29
1883	2,72
1978	2,84
2006	4,59
2254	3,28
2257	4,45
5269	21,7
7510	2,36

$$\bar{x} = 8,07$$

$$s = 9,04$$

$$\bar{x}_G = 4,72$$

$$s_G = 2,76$$

$$s_{rel} = 112,03\%$$

$$\text{mediana} = 2,84$$

$$\text{intervalo} = 1,48 - 33,14$$

Tabela 4.18 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 11^o Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Hg Total (mg/kg)	MeHg (mg/kg)	% MeHg
2	15,1	12,8	84,7
3	17,5	17,5	100
4	33,4	32,8	98,2
6	22,9	18,8	82,1
7	7,20	11,4	100
9	20,1	14,5	72,1
10	12,2	12,2	100
11	32,2	32,2	100
12	15,8	13,4	87,6
13	25,2	25,2	100
14	11,9	11,9	100
15	15,3	15,2	99,3
16	15,9	14,1	88,7
17	10,4	9,07	87,2
18	16,6	13,2	79,5
19	18,0	22,6	100
20	22,8	21,4	93,9
22	12,8	11,5	89,8
23	5,46	4,38	80,2
24	8,90	9,54	100
25	26,5	26,5	100
26	22,9	21,5	93,9
27	31,0	31,0	100
28	16,5	14,8	89,7
29	18,3	13,1	71,6
125	11,3	7,33	64,9
129	13,5	13,5	100
144	17,1	10,8	63,2
146	14,1	10,1	71,6
159	15,2	12,1	79,6
160	13,6	13,6	100
184	20,5	20,5	100
285	27,1	27,1	100
365	20,7	22,4	100
499	16,2	18,3	100
500	10,8	13,8	100
506	9,60	9,83	100
512	16,5	15,1	91,5
563	11,6	11,8	100
899	28,2	29,0	100
970	19,6	20,7	100

Continuação da Tabela 4.17			
976	10,3	11,1	100
1128	13,7	11,1	81,0
2418	41,8	22,6	54,1
5059	25,5	19,5	76,5
5081	13,6	14,0	100
5128	11,7	14,2	100
5135	36,2	32,5	89,8
5136	27,2	23,9	87,9
5217	15,1	14,7	97,3
5560	11,5	10,9	94,8

$n = 51$

$\bar{x} = 18,2$

$s = 7,8$

$\bar{x}_G = 16,7$

$s_G = 1,52$

mediana = 16,2

intervalo = 5,46 – 41,8

$n = 51$

$\bar{x} = 16,9$

$s = 7,0$

$\bar{x}_G = 15,5$

$s_G = 1,52$

mediana = 14,2

intervalo = 4,38 – 32,8

Tabela 4.19 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 12º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Total Hg (mg/kg)	MeHg (mg/kg)	% MeHg
1001	6,60	6,69	100
1003	13,6	12,6	92,6
1006	12,8	11,6	90,6
1220	18,8	15,3	81,4
1353	11,0	10,1	91,8
1485	12,1	10,9	90,1
1632	11,6	9,40	81,0
1896	10,1	8,15	80,7
2072	8,00	7,42	92,7
2113	13,8	12,6	91,3
2135	12,2	12,1	99,1
2244	13,3	13,3	100
2266	15,3	12,8	83,7
2409	8,65	8,83	100
6050	14,0	11,5	82,1
6051	16,1	13,8	85,7
6624	13,5	4,26	31,5
6806	8,73	8,73	100

n = 18

\bar{x} = 12,2

s = 3,06

\bar{x}_G = 11,8

s_G = 1.30

mediana = 12,5

intervalo = 6,60 – 18,8

n = 18

\bar{x} = 10,6

s = 2,8

\bar{x}_G = 10,1

s_G = 1.37

mediana = 11,2

intervalo = 4.26 – 15,3

Tabela 4.20 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 13º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da amostra	Concentração de Hg Total (mg/kg)
A Boioavi	1,23
A Caicré	2,70
A Poimbá	2,49
A1387	2,04
A1405	2,11
A1414	11,1
A1429	5,53
A1447	8,38
A1510	3,13
A1635	1,99
A1636	3,50
A1864	4,03
A1881	4,95
A2010	2,89
A2014	5,17
A2187	2,08
A2242	1,80
A2257	2,58
A2329	2,39
A2451	2,46

$$n = 20$$

$$\bar{x} = 3,63$$

$$s = 2,43$$

$$\bar{x}_G = 3,10$$

$$s_G = 1,72$$

$$\text{mediana} = 2,64$$

$$\text{intervalo} = 1,23 - 11,10$$

Na Tabela 4.18 são apresentados alguns resultados obtidos para os experimentos de análise de metilmercúrio pelo método de evolução de cianeto de metilmercúrio.

Pode-se verificar que os resultados não foram satisfatórios, o que se deve provavelmente a perdas do mercúrio durante a irradiação, devido a ruptura da ligação química entre o Hg e o grupo metila.

É necessária uma otimização adicional deste método, para que se obtenham melhores resultados.

Tabela 4.21 – Resultados das análises de metilmercúrio pelo método de Evolução de Cianeto de Metilmercúrio seguido de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).

Código da Amostra	MeHg (mg/kg) Eslovênia	MeHg (mg/kg) IPEN	Diferença (%)
1225 – GI	16,3	7,02	(56,9)
1225 – GI	16,3	2,92	(82,1)
1225 – GI	16,3	14,3	(11,5)
1228 – GI	16,7	15,0	(10,0)
1230 – GI	12,4	6,66	(46,3)
1234 – GI	18,4	4,32	(76,5)
1241 – GI	14,9	15,3	2,6
1242 – GI	13,7	0,67	(95,0)
1245 – GI	14,4	7,82	(45,7)
1251 – GI	9,47	5,57	(58,8)
1269 – GI	10,1	1,58	(84,4)
1277 – GI	4,79	3,61	(24,6)
1281 – GI	15,4	12,8	(16,8)
1285 – GI	18,4	0,60	(96,7)
1293 – GI	10,2	5,50	(46,0)
1293 – GI	10,2	6,77	(33,6)
1324 – GI	25,7	18,8	(26,9)
1341 – GI	15,4	7,09	(54,0)
1341 – GI	15,4	2,90	(81,2)
1652 – GI	22,8	19,8	(0,87)

A Tabela 4.19 apresenta um sumário dos resultados obtidos para os 15 grupos populacionais estudados, onde se pode ver claramente as diferenças entre os grupos do Xingu e o Grupo Controle.

Tabela 4.22 - Sumário dos resultados de mercúrio total nos grupos Populacionais.

Grupo Populacional	n	\bar{x}	s	Mediana	\bar{x}_G	Intervalo
Grupo Controle	38	1,06	0,55	0,96	0,93	0,20 - 2,5
Grupo Billings	28	0,88	0,68	0,74	0,71	0,30 - 3,0
1º Grupo (Xingu)	27	18,5	5,9	18,0	17,1	6,9 - 34,3
2º Grupo (Xingu)	18	12,0	4,0	10,7	11,4	6,5 - 21,6
3º Grupo (Xingu)	35	8,70	3,0	8,2	8,2	4,5 - 18,5
4º Grupo (Xingu)	46	13,2	3,8	13,0	12,7	4,8 - 25,3
5º Grupo (Xingu)	11	10,6	3,9	11,5	9,4	1,7 - 15,1
6º Grupo (Xingu)	20	20,6	10,0	18,8	19,0	8,1 - 57,3
7º Grupo (Xingu)	39	16,5	5,5	15,8	15,5	2,5 - 30,2
8º Grupo (Xingu)	41	17,2	6,0	16,2	16,3	2,1 - 31,7
9º Grupo (Xingu)	16	17,7	4,1	16,6	17,3	10,9 - 25,0
10º Grupo (Xingu)	27	8,10	9,0	2,8	4,7	1,5 - 33,1
11º Grupo (Xingu)	51	18,2	7,8	16,2	16,7	5,46 - 41,8
12º Grupo (Xingu)	18	12,2	3,06	12,5	11,8	6,60 - 18,8
13º Grupo (Xingu)	20	3,63	2,43	2,64	3,10	1,23 - 11,10
Total:	435					

Tabela 4.23 - Resultados das análises de mercúrio total em padrões certificados de referência *Chinês H-5* e *IAEA-085* pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Material de Referência	Hg Total (mg/kg)	Média ± DP	Valor Certificado (mg/kg)	Erro Relativo (%)
18/TotHg1	<i>Chinês H-5</i>	2,00 1,90	1,95 ± 0,07		9,7
19/TotHg2	<i>Chinês H-5</i>	1,90			12,0
42 TotHg3	<i>Chinês H-5</i>	2,30 2,30	2,30 ± 0,00		6,1
43/TotHg4	<i>Chinês H-5</i>	2,00			7,4
44/TotHg5	<i>Chinês H-5</i>	2,41		2,16 ± 0,21	10,4
68/TotHg6	<i>Chinês H-5</i>	1,92			11,1
69/TotHg7	<i>Chinês H-5</i>	2,00 2,00	2,00 ± 0,00		7,4
81/TotHg8	<i>Chinês H-5</i>	2,12 2,17	2,14 ± 0,03		0,93
82/TotHg9	<i>Chinês H-5</i>	1,93 2,21	2,07 ± 0,20		4,2
21/TotHg1	<i>IAEA-085</i>	25,3			1,6
22/TotHg2	<i>IAEA-085</i>	24,4 25,6	25,0 ± 0,8	25,7 ± 0,38	2,7

As tabelas 4.20 e 4.21 mostram ainda alguns resultados obtidos por CVAAS para a análise dos materiais de referência GBW 09101 (chinês), IAEA085 e DORNM-1, para mercúrio total e metilmercúrio. Os erros relativos foram de, no máximo, 12%, o que pode ser considerado como adequado para esse nível de concentração.

Esses resultados, assim como os dos grupos 11 e 12 do Xingu, foram obtidos durante o estágio do aluno no Jozef Stefan Institute, em Ljubljana, Eslovênia, por um período de três meses.

Tabela 4.24 - Resultados das análises de metilmercúrio em padrões certificados de referência DORM-1 e IAEA-085 pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Material de Referência	MeHg (mg/kg)	Média ± DP	Valor Certificado (mg/kg)	Erro Relativo (%)
23/MeHg1	DORM-1	0,66 0,79	0,72 ± 0,09		1,5
23/MeHg2	DORM-1	0,67		0,731 ± 0,060	8,3
10/MetHg3	DORM-1	0,74	0,73 ± 0,01		0,1
		0,73			
22/MeHg1	IAEA-085	2,00			0
22/MeHg2	IAEA-085	22,7	21,7 ± 1,3		3,1
		20,8		22,4 ± 0,65	
11/MeHg3	IAEA-085	25,5	25,9 ± 0,6		13,5
		26,3			

É importante ressaltar que esse treinamento consistiu em uma contribuição significativa, visto que os laboratórios brasileiros têm ainda pouca experiência em análises de metilmercúrio.

Tabela 4.25 - Resultados das análises de mercúrio total em padrões certificados de referência *Chinese H-5* e IAEA-085, pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Material de Referência	Hg Total (mg/kg)	Média ± DP	Valor Certificado (mg/kg)	Erro Relativo (%)
18/TotHg1	Chinese H-5	2,00 1,90	1,95 ± 0,07		9,7
19/TotHg2	Chinese H-5	1,90			12,0
42 TotHg3	Chinese H-5	2,30 2,30	2,30 ± 0,00		6,1
43/TotHg4	Chinese H-5	2,00			7,4
44/TotHg5	Chinese H-5	2,41		2,16 ± 0,21	10,4
68/TotHg6	Chinese H-5	1,92			11,1
69/TotHg7	Chinese H-5	2,00 2,00	2,00 ± 0,00		7,4
81/TotHg8	Chinese H-5	2,12 2,17	2,14 ± 0,03		0,93
82/TotHg9	Chinese H-5	1,93 2,21	2,07 ± 0,20		4,2
21/TotHg1	IAEA-085	25,3			1,6
22/TotHg2	IAEA-085	24,4 25,6	25,0 ± 0,8	25,7 ± 0,38	2,7

Tabela 4.26 - Resultados das análise de metilmercúrio em padrões certificados de referência DORM-1 e IAEA-085, pelo método de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

Código da Amostra	Material de Referência	Hg Total (mg/kg)	Média ± DP	Valor Certificado (mg/kg)	Erro Relativo (%)
23/MeHg1	DORM-1	0,66 0,79	0,72 ± 0,09		1,5
23/MeHg2	DORM-1	0,67		0,731 ± 0,060	8,3
10/MetHg3	DORM-1	0,74 0,73	0,73 ± 0,01		0,1
22/MeHg1	IAEA-085	2,00			0
22/MeHg2	IAEA-085	22,7 20,8	21,7 ± 1,3	22,4 ± 0,65	3,1
11/MeHg3	IAEA-085	25,5 26,3	25,9 ± 0,6		13,5

5 CONCLUSÃO

As metodologias analíticas utilizadas para a determinação de mercúrio total em amostras de cabelo, tanto a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) quanto a espectroscopia de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS), mostraram-se perfeitamente adequadas, o que foi comprovada pelos resultados obtidos para a análise de materiais de referência, para os quais os desvios padrões relativos e erros relativos obtidos estiveram dentro do esperado para a análise de elementos-traço, na faixa de partes por milhão, ou miligramas/quilograma.

No que se refere às análises do metilmercúrio, MeHg, realizadas no Jozef Stefan Institute de Ljubljana, Eslovênia, pelo método de CVAAS, após separação das espécies de mercúrio por troca iônica, os valores obtidos quanto à precisão e exatidão, aos níveis de concentrações analisados, também podem ser considerados adequados.

A comparação dos resultados obtidos para o Hg total, para os indivíduos residentes junto à represa Billings, com os resultados do grupo controle não mostrou diferenças significativas, por meio do teste ANOVA, o que indica não estar esse grupo populacional exposto à poluição por mercúrio, na época da coleta das amostras de cabelo.

No que se refere aos grupos populacionais residentes no Parque Indígena do Xingu, constatou-se diferenças significativas nas concentrações para o mercúrio total, chegando um dos grupos a apresentar média 20 vezes maior a concentração encontrada para o Grupo Controle, que foi de 1,1 mg/kg, sendo que existem diferenças significativas também entre as tribos do mesmo grupo.

As concentrações de metilmercúrio encontradas nas amostras de cabelo de alguns desses grupos indígenas correspondeu à quase totalidade do mercúrio determinado, variando de cerca de 70 à 100% do mercúrio total.

Este fato indica que provavelmente essas populações estão expostas à contaminação mercurial por meio do consumo de peixes, que são a principal fonte de proteínas dos indígenas residentes no Parque do Xingu.

Essa conclusão constitui-se na principal contribuição do presente trabalho, que mostrou que populações consideradas como ainda protegidas dos problemas oriundas do exploração indiscriminado de ouro na Amazônia eventualmente podem estar sob risco.

Como já foi apresentado no capítulo 4, a EPA, Environmental Protection Agency, dos Estados Unidos (MAHAFFEY, 1999), está

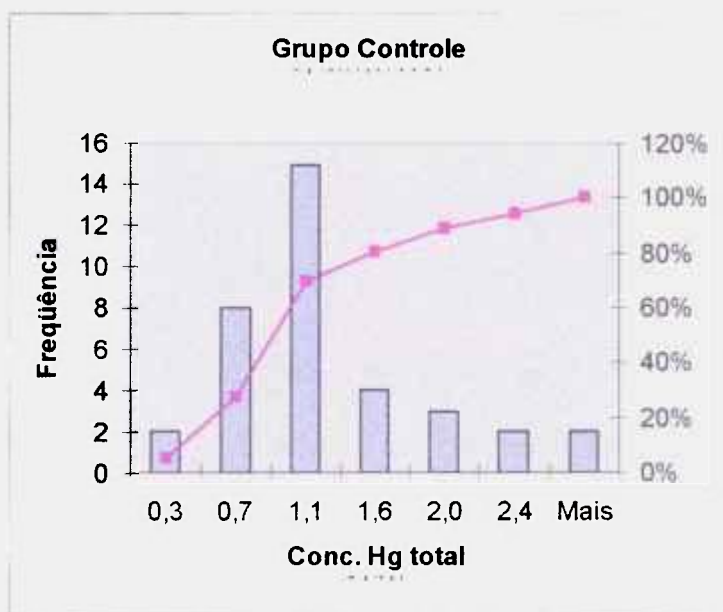
considerando que o valor mais seguro, principalmente para mulheres em idade reprodutiva, deveria ser de cerca de 1 mg/kg de mercúrio no cabelo.

O presente trabalho abriu a possibilidade de investigações futuras no Parque Indígena do Xingu, sendo necessário viabilizar a coleta principalmente de peixes, solos, sedimentos e água da região para a análise das espécies de mercúrio, numa tentativa de obter uma melhor compreensão das fontes de contaminação mercurial e do ciclo biogeoquímico do mercúrio na região.

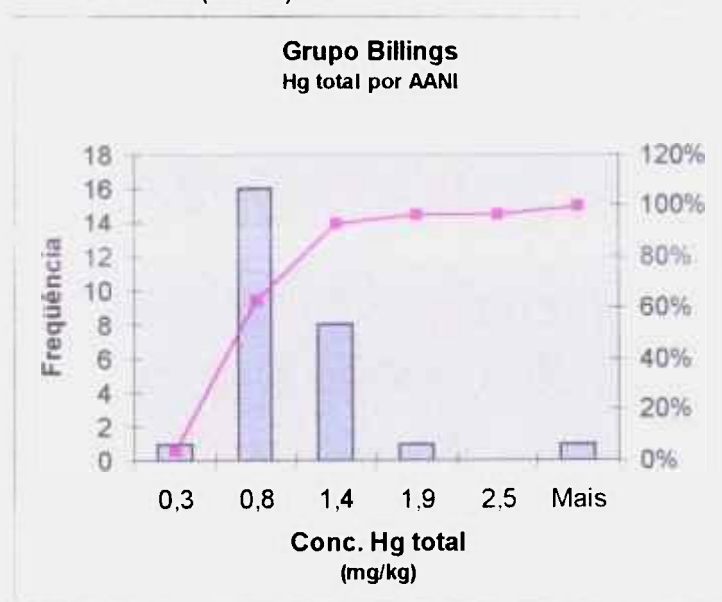
6 ANEXOS

Anexo 1 – Histogramas de análise de tendência referente aos resultados de mercúrio e de metilmercúrio dos grupos populacionais.

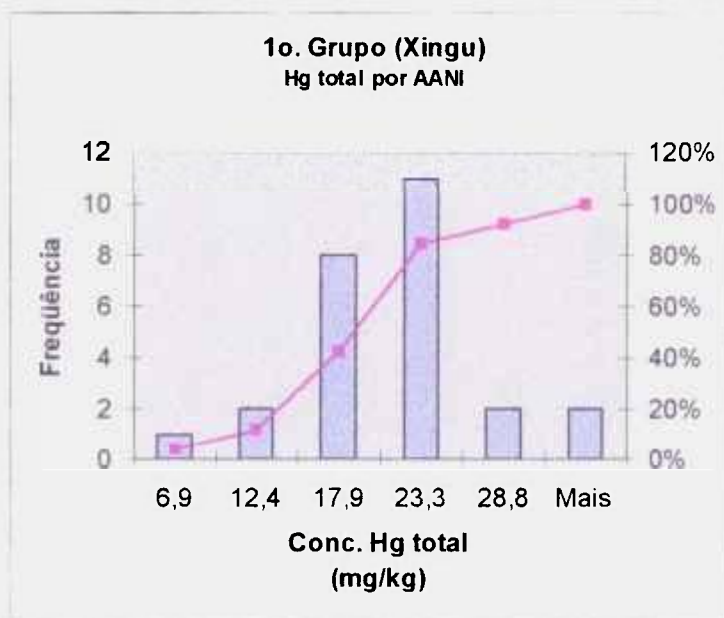
Histograma 1 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do Grupo Controle, por Análise por Ativação com Nêutrons



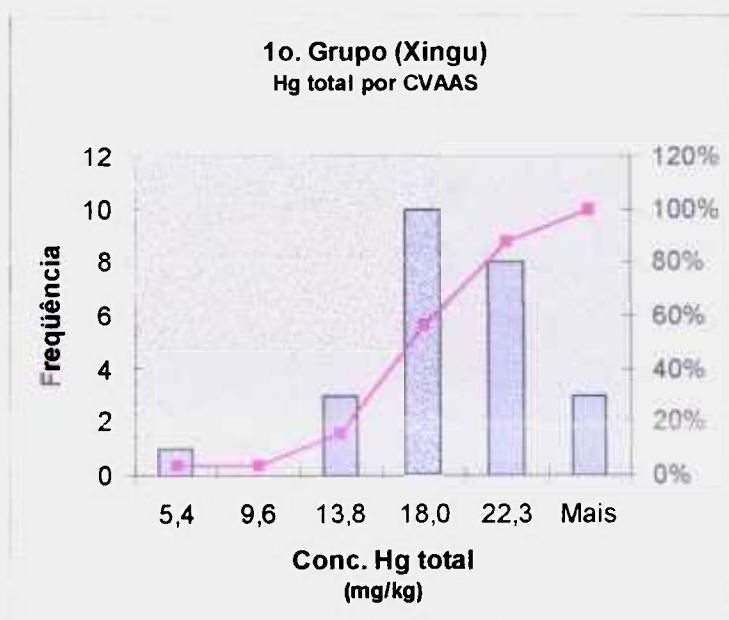
Histograma 2 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos do Grupo Billings, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



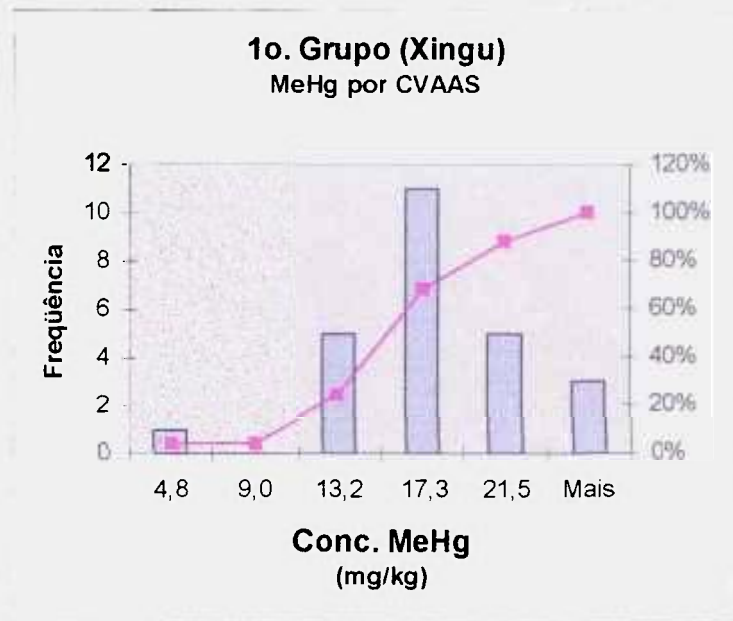
Histograma 3 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 1º Grupo do Xingu (Tribo Suiá) do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



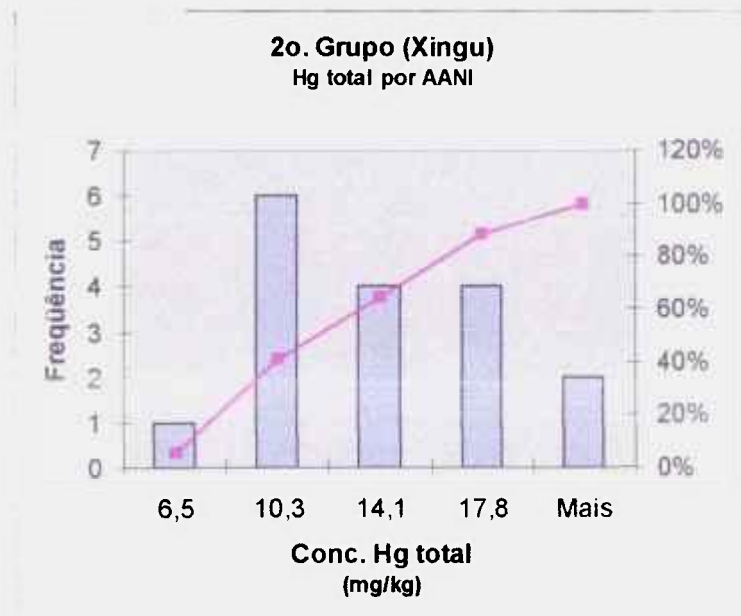
Histograma 4 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 1º Grupo do Xingu (Tribo Suiá) do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).



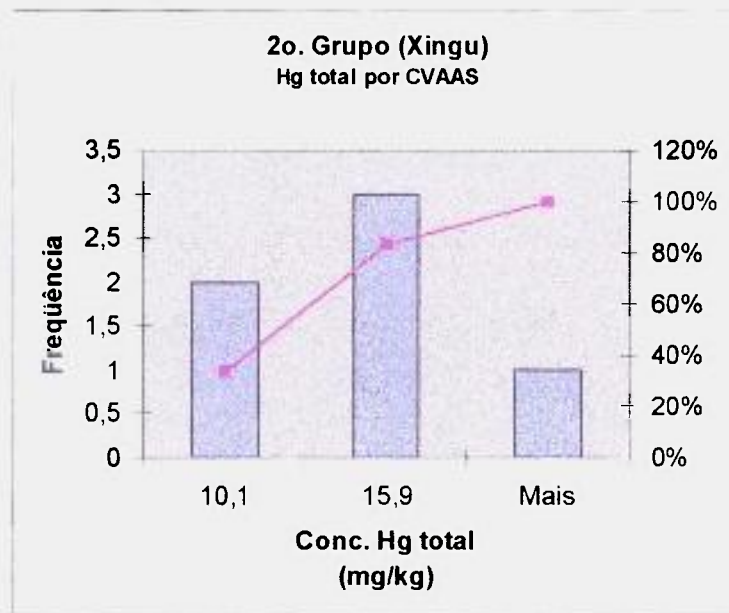
Histograma 5 – Resultados das análises de metilmercúrio total em cabelos de índios do 1º Grupo do Xingu (Tribo Suiá) do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).



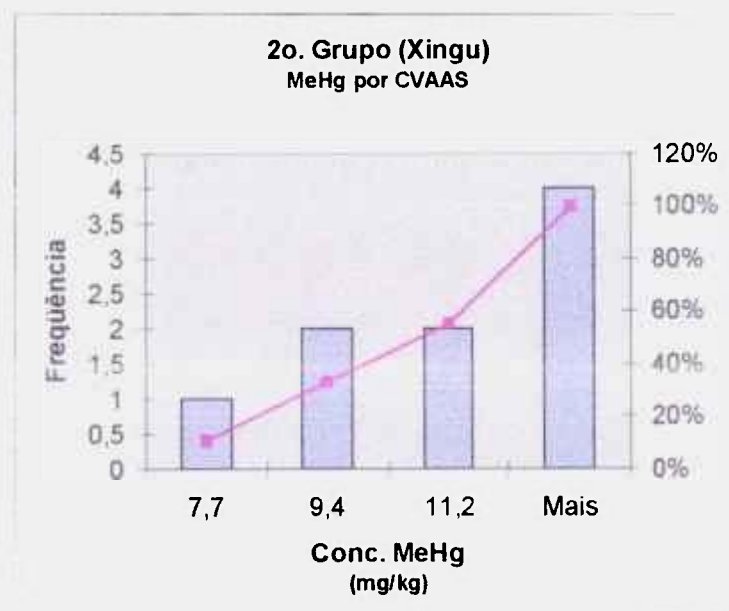
Histograma 6 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 2º Grupo do Xingu (Tribo Uaurá), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



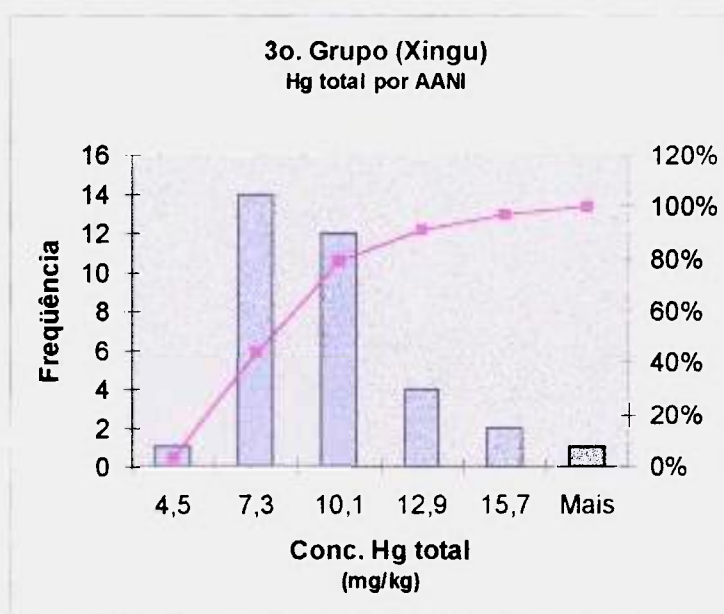
Histograma 7 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 2º Grupo do Xingu (Tribo Uaurá), do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).



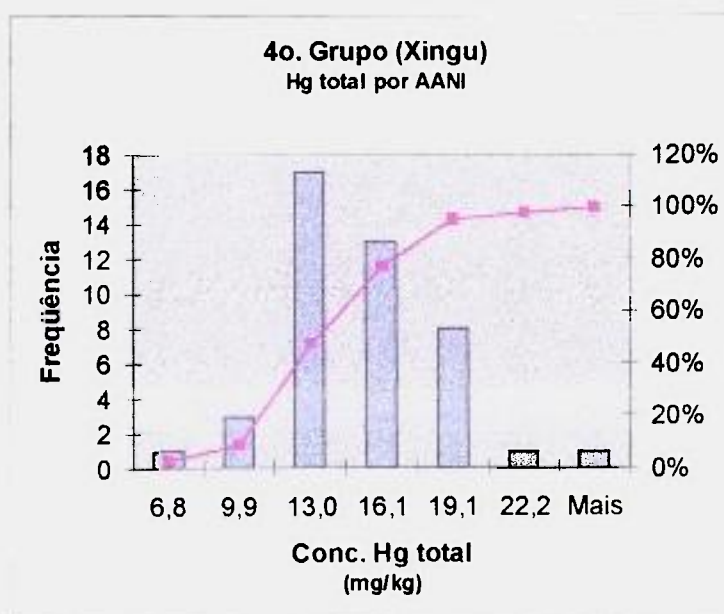
Histograma 8 – Resultados das análises de metilmercúrio em cabelos de índios do 2º Grupo do Xingu (Tribo Uaurá), do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).



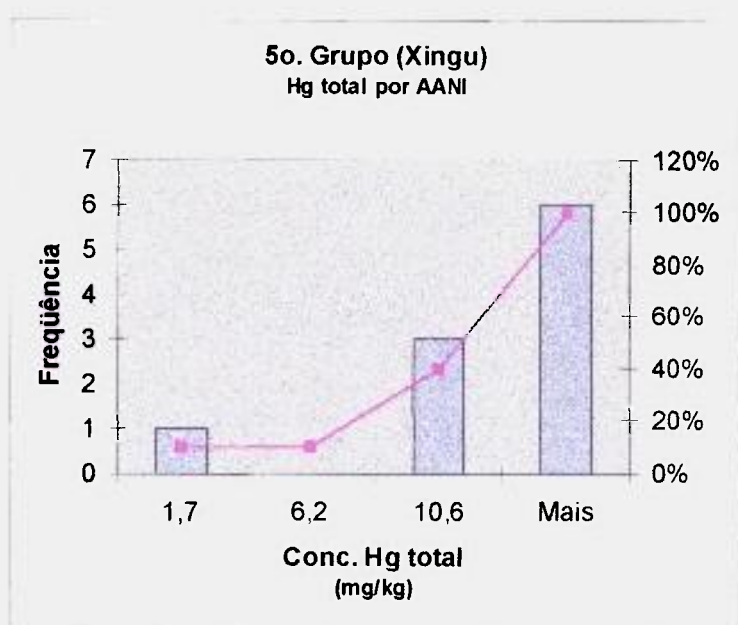
Histograma 9 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 3º Grupo (Tribo Panará ou *Krem-Akrore*), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



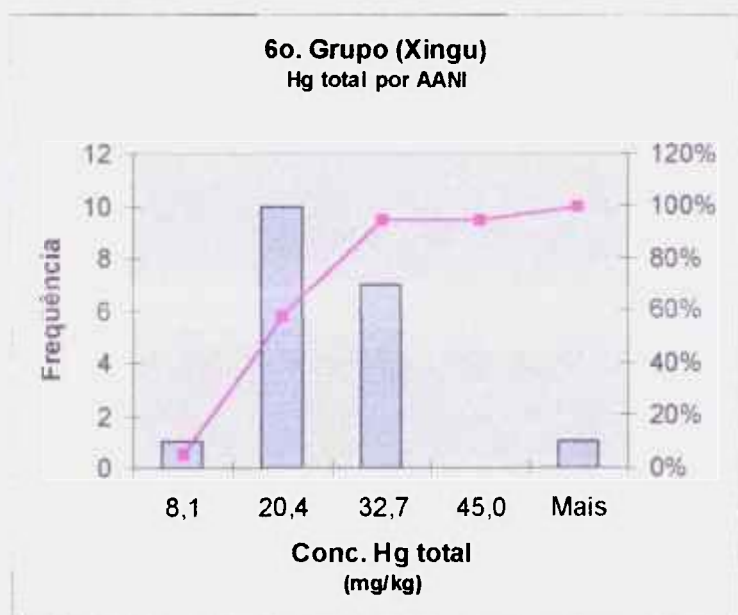
Histograma 10 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 4º Grupo (Tribo Coicuro), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



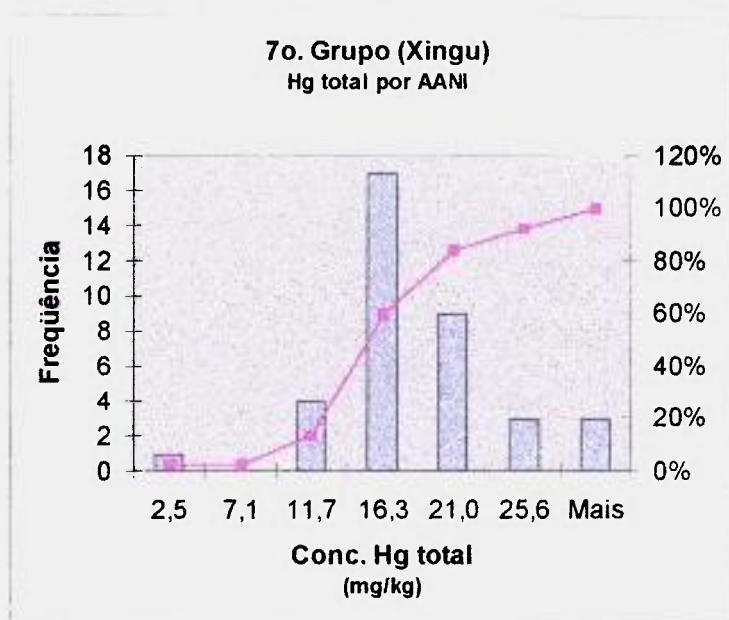
Histograma 11 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 5º Grupo (Tribo Matipu), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



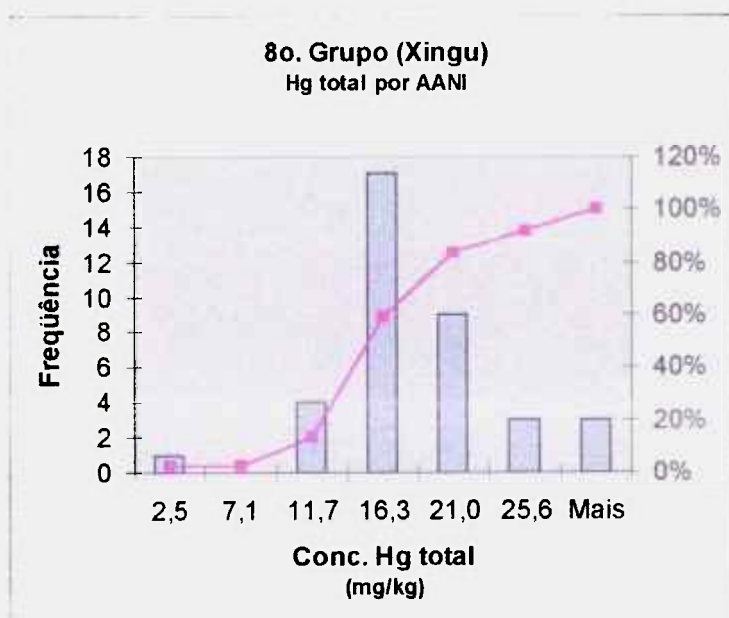
Histograma 12 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 6º Grupo (Tribo Pavuru), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



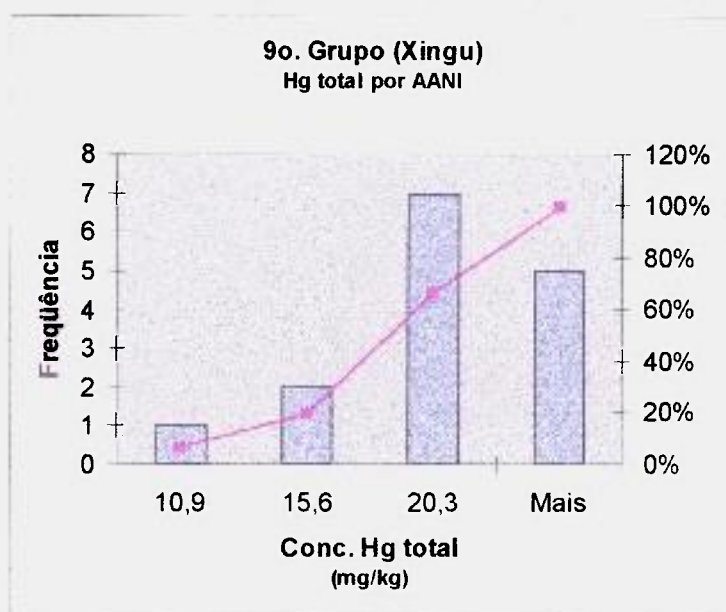
Histograma 13 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 7º Grupo (Tribo Juruná), do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



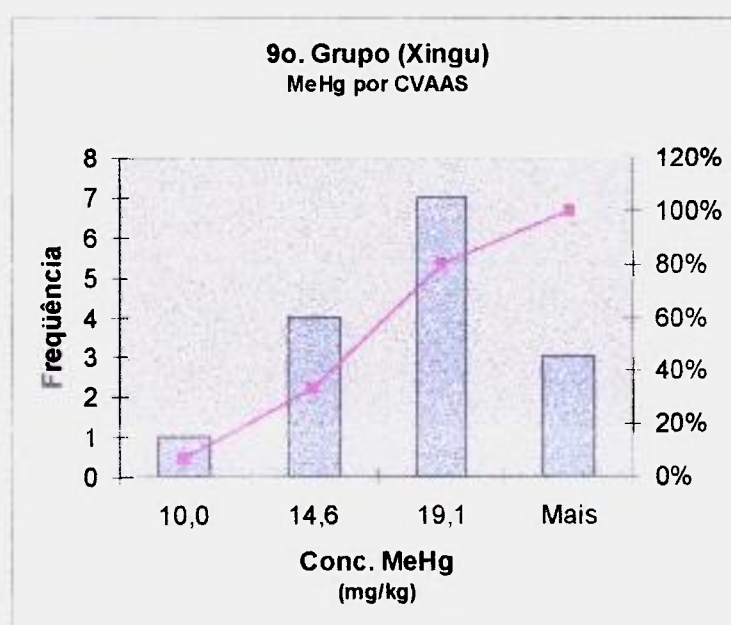
Histograma 14 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 8º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



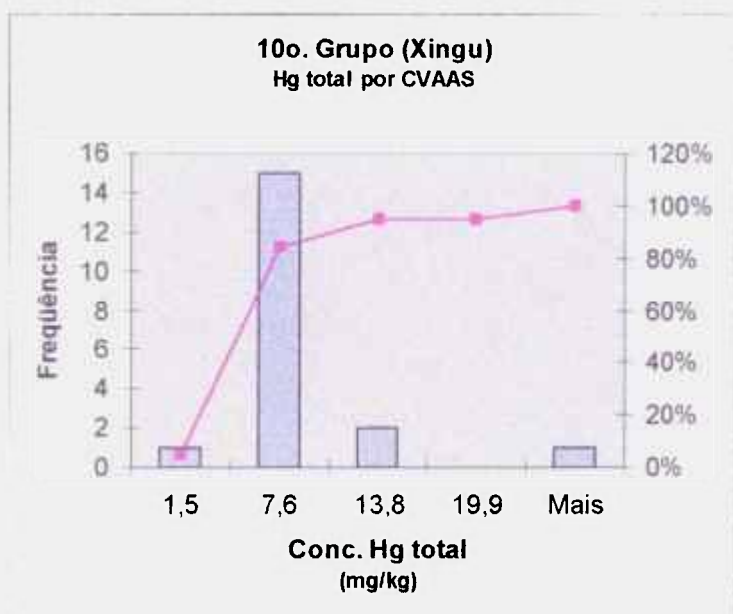
Histograma 15 – Resultados das análises de mercúrio total por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI) em cabelos de índios do 9º Grupo do Parque Indígena do Xingu.



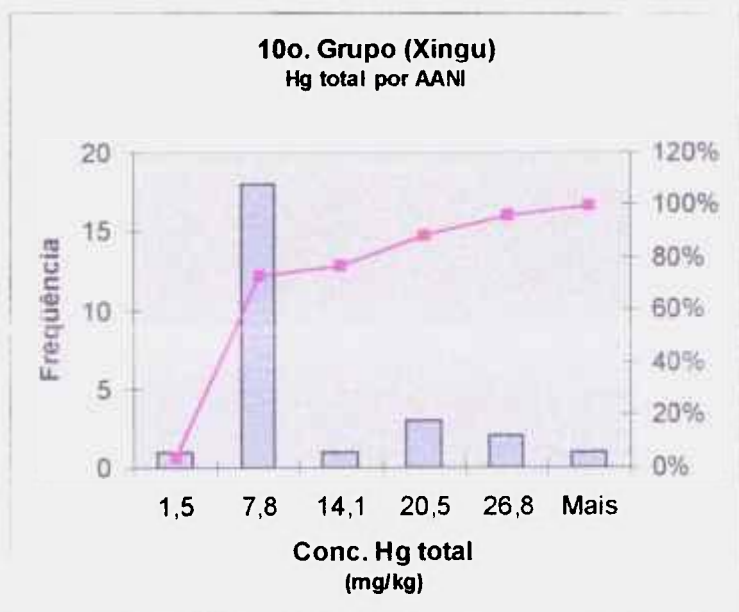
Histograma 16 – Resultados das análises de metilmercúrio por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS) em cabelos de índios do 9º Grupo do Parque Indígena do Xingu.



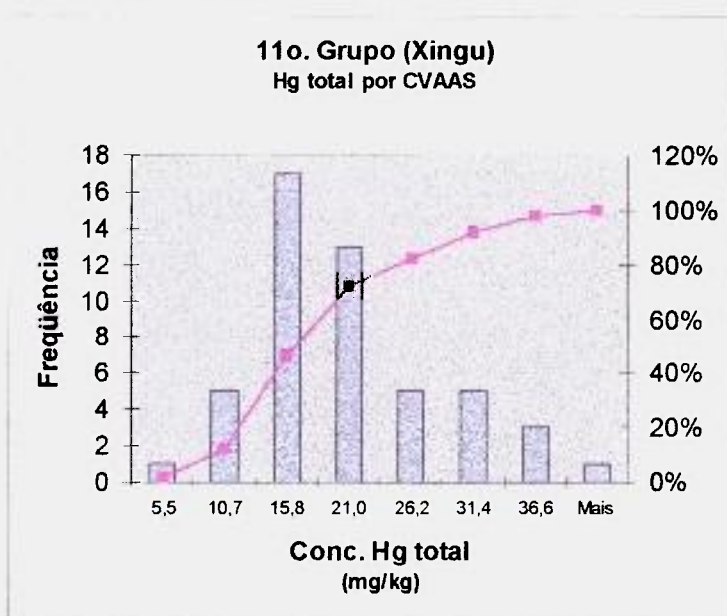
Histograma 17 – Resultados das análises de mercúrio total e metilmercúrio em cabelos de índios do 10º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).



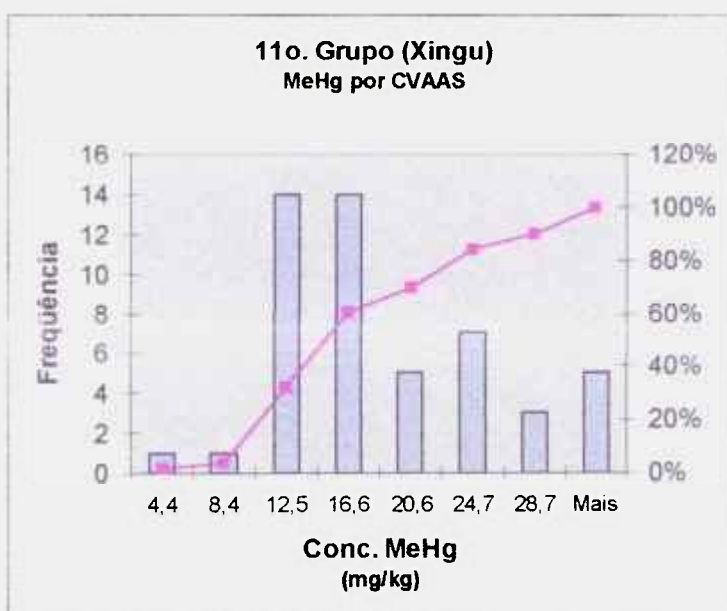
Histograma 18 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 10º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



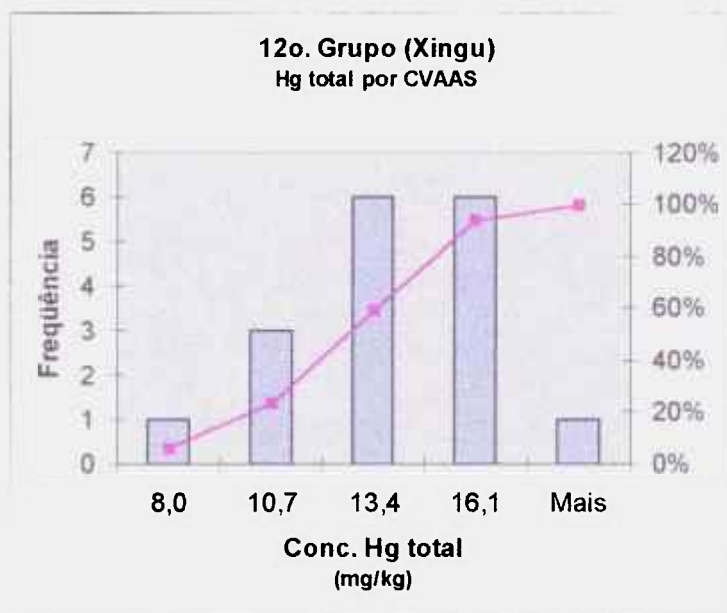
Histograma 19 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 11º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).



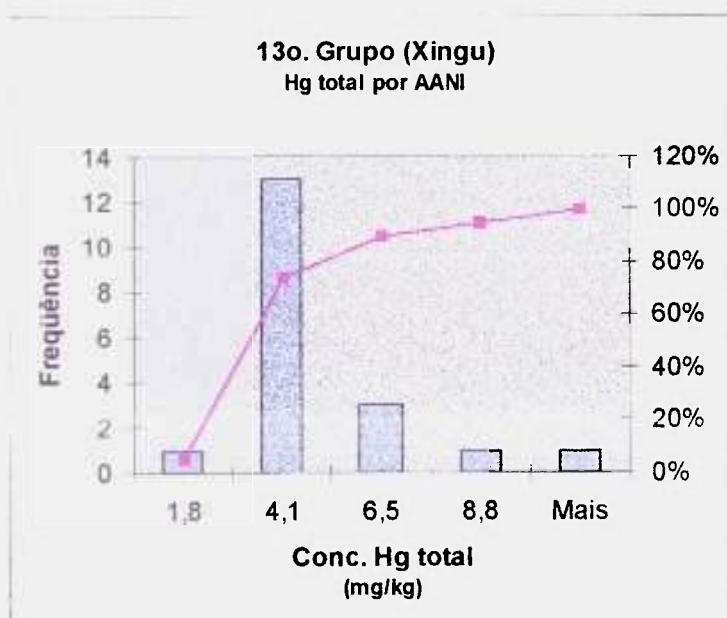
Histograma 20 – Resultados das análises de metilmercúrio em cabelos de índios do 11º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)



Histograma 21 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 12º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS).

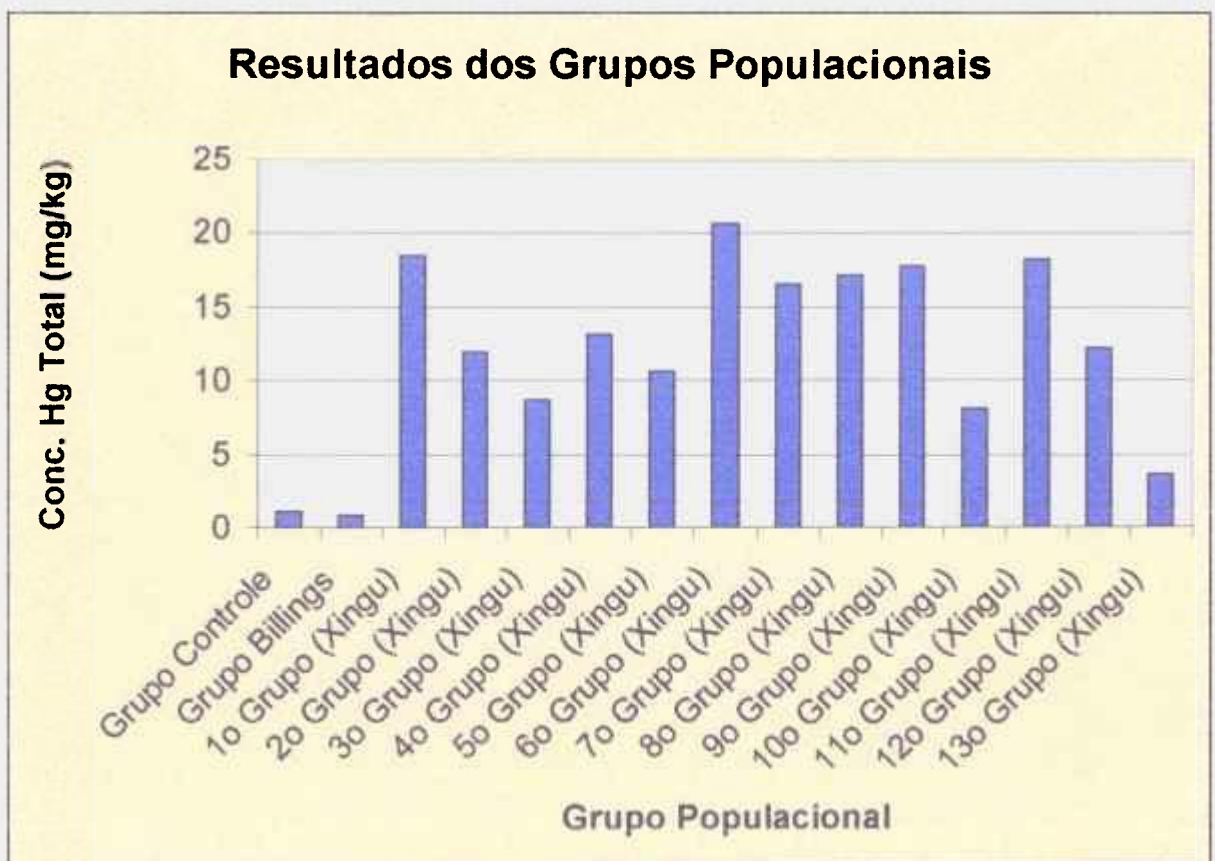


Histograma 23 – Resultados das análises de mercúrio total em cabelos de índios do 13º Grupo do Parque Indígena do Xingu, por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (AANI).



Anexo 2 – Quadro resumo dos resultados das análises de mercúrio total nos grupos populacionais.

Figura 5.1 – Relação entre os resultados de mercúrio total nos diversos grupos populacionais estudados



Anexo 3 – Formulário utilizado na identificação das amostras durante a coleta de cabelos dos indivíduos do Grupo Controle e Grupo Billings.

COLETA DE CABELO

COD. AMOSTRA

NOME:

IDADE: SEXO: RAÇA:

ENDEREÇO: BAIRRO:

QUANTO TEMPO RESIDE NESTE BAIRRO:

ONDE MORAVA ANTES:

OCUPAÇÃO PRINCIPAL: QTO. TEMPO: h / DIA:

OUTRA OCUPAÇÃO : QTO. TEMPO: h / DIA:

OCUPAÇÃO ANTERIOR : QTO. TEMPO: h / DIA:

HÁBITOS ALIMENTARES:

COME PEIXE? SIM NÃO

PROVENIÊNCIA DO PEIXE CONSUMIDO:

BILLINGS OUTRO RIO MAR

ESPECIES MAIS CONSUMIDAS:

FREQUÊNCIA DE CONSUMO DE PEIXE / SEMANA E QTDE.:

FREQUÊNCIA DE CONSUMO DE FRUTOS DO MAR E QTDE.:

SOFRE DE ALGUMA DOENÇA? QUAL?

TOMA ALGUM MEDICAMENTO? QUAL? FREQUÊNCIA:

NOS ÚLTIMOS 6 MESES FICOU DOENTE?

TOMOU ALGUM MEDICAMENTO? QUAL? FREQUÊNCIA:

NO TRATAMENTO DE CABELO VOCÊ USA:

SO SABONETE XAMPÚ CREME RINSE

TINTURA LÍQUIDO PARA PERMANENTE / ALISAMENTO

OUTROS:

OBS:

QUAL A ÁGUA QUE VOCÊ USA PARA:

TOMAR BANHO BEBER

1- ÁGUA DIRETAMENTE DA BILLINGS

2- ÁGUA DE POÇO OU MINA

3- ÁGUA DA SABESP

DATA DA COLETA RESPONSÁVEL:

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAKIR, F., DAMLUJI, S.F., AMIM-ZAKI, L., MURTADHA, M., KHALIDI, A., AL-RAWI, N. Y., TIRRITI, S., DHAHIR, H.I., CLARKSON, T.W., SMITH, J. C., & DOHERTU, R.A, Methylmercury poisoning in Iraq, *Science*, 181: 230–241, 1.973.

BENCZE, K., What contribution can be made to biological monitoring by hair analysis? Part I, *Fresenius J.An.Chem.*, 338: 58-61, 1.990.

BENCZE, K., What contribution can be made to biological monitoring by hair analysis? Part II, *Fresenius J.An.Chem.*, 337: 867-876, 1.990.

CÂMARA, V. DE M., COREY, G, O caso dos garimpos de ouro do Brasil, OMS, Metepec, México, 1.992.

CHATT, A., KATZ, S.A., Hair analysis – application in the biomedical and environmental sciences, VCH Publishers, Inc., New York, 1.988.

DE SOETE, D., GIJBELS, R., HOSTE, J., Neutron activation analysis, Wiley – Interscience, London, 1.972.

ETO, K., Pathology of Minamata Disease, *Toxicological Pathology*, 25(6): 614-623, 1.997.

IAEA Reference Methodos for Marine. Pollution Studies, Number 46, October 1.987.

IPCS, Environmental Health Criteria 101, Methylmercury, World Health Organization, Geneva, 1.990.

LACERDA, L.D., SALOMONS, W., Mercúrio na Amazônia: Uma bomba relógio química?, *Série Tecnologia Ambiental*, CETEM, Centro de Tecnologia Mineral, 1-4 e 12, 1.992.

MAHAFFEY, K.R., Research needed to support risk assessmente and risk management of methylmercury contamination, *NIMD Forum'99*, Minamata, Japan, October 12-13, 1.999.

M.B.A. VASCONCELLOS, G. PALETTI, M.G.M. CATHARINO, M. SAIKI, D.I.T. FÁVARO, R.G. BARUZZI, D.A. RODRIGUES, A.R. BYRNE, M.C. FORTI, Studies on mercury exposure of some Brazilian population groups living in the Amazonic region by means of hair analysis, *NIMD FORUM'99* (Minamata, Japan, 12-13 October 1.999).

MINERAL COMMODITY SUMMARIES, disponível na World Wide Web em <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity&mercury/430396.txt>

NOGUEIRA, M., Jornal Folha de São Paulo, 4º Caderno, Saúde, 29 de Maio de 1.994.

NOGUCHI, K., SHIMIZU, M., MORIKAWI, K., Activation analysis of mercury in head hair of dentists, Radioisotopes (29) 221-225, 1.980.

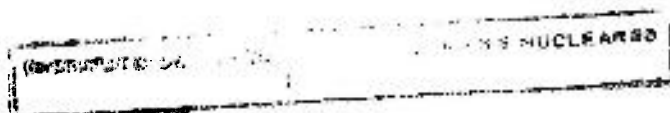
OHLWEILER, O.A., Química Inorgânica, Vol.1, Editora da USP, São Paulo, p. 385, 1.971.

OLSZEWER, E., SMITH, B., LAGANÁ, S., Manual de Interpretação do mineralograma, Editora Technopress, 1a. Edição, p. 145-160, 1.998.

PROTOCOLO IAEA: Reference Methods for Marine Pollution Studies, Number 46 (Draft), October, 1.987.

QUINSBERRY, E., BOMAN, J., Disponível da World Wide Web: www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/6835/, 1.999

RUSSEL, J.B., Química geral, Editora McGraw-Hill, p. 756-757, 1.980.



SAIKI, M., VASCONCELLOS, M.B.A., MYIAMOTO, C.S., PALETTI, G., DEUCHER, G.P., FÚLFARO, R., Hair analysis: application in the biomedical and environmental sciences, IV Int.Symp. on Orthomolecular Medicine, São Paulo, 16 e 17 de Setembro de 1.993.

SAIKI, M., VASCONCELLOS, M.B.A., DE ARAUZ, L.J., FÚLFARO, R. Determination of trace elements in human head hair by neutron activation analysis, In: 4th Int.Conf. Methods and Application of Radioanalytical Chemistry, Kailua Kona, 6 a 11 de Abril de 1.997.

TSUBAKI, T. & IRUKAYAMA, K., Minamata Disease, Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier Science Publishers, 1.977.

VASCONCELLOS, M.B.A., SAIKI, M., PALETTI, G., PINHEIRO, R.M.M. PINHEIRO, BARUZZI, R.G., hair of Brazilian populational groupe by neutron activation analysis, J.Radion.Nucl.Chem; Articles, 179(2): 369-376 (1.994).

VASCONCELLOS, M.B.A., SAIKI, M., Mineralograma por exame de cabelo: possibilidades e indicações, Atualidades em Geriatria, Ano 4, nº 23, p. 45-46, 1.999.

VASCONCELLOS, M.B.A., SAIKI, M., PALETTI, G. CATHARINO, M.G.M., BARUZZI, R. RODRIGUES, D.A., CUTEN, J. BYRNE, A.R., Environmental exposure to mercury and methylmercury of Brazilian indians populational groups, 4th Int.Conf. Congress of Isthern, Taormina, Itália, 25 a 28 de Setembro de 1.995.

WHO (1.989b) Evaluation of certain food additives and contaminants. Thirty-third report of the joint FAO/WHO Expert Commiltec on Food Additives, Geneva (WHO Technical Report Series 776).

ZELENKO, V., KOSTA, L., A new method for the isolation of methylmercury from biological tissues and its determination at the ppm level by gas chromatography, Talonto, 20, 115-23; 1.973.