

SUSAN DE CÁSSIA ALEXANDRE

**AVALIAÇÃO DE ÁREA CONTAMINADA POR MERCÚRIO TOTAL
EM DESCOBERTO – MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de Magister Scientiae.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS, BRASIL
2006**

SUSAN DE CÁSSIA ALEXANDRE

**AVALIAÇÃO DE ÁREA CONTAMINADA POR MERCÚRIO TOTAL
EM DESCOBERTO – MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 28 de abril de 2006.

Profª Izabel Christina D. D. Azevedo
(Conselheira)

Profª Ann Honor Munteer
(Conselheira)

Profª Cristina Maria Magalhães de Souza

Prof. Raphael Bragança Alves Fernandes

Prof. Eduardo Antônio Gomes Marques
(Orientador)

Aos meus pais, por todos esses anos de paciência e confiança, pelo incentivo aos estudos e pelo apoio que sempre me deram na realização de meus projetos.

Aos meus amados irmãos Leandro, Renata, Samara e Leonardo, que sempre me indagavam pelo andamento da dissertação e que vibraram quando informei sobre seu término.

Ao Carlos Henrique fonte de permanente de incentivo para realização deste trabalho, pelo apoio, companheirismo e paciência.

Aos meus amigos.

A todos vocês dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Eduardo Antônio Gomes Marques, a atenção, competência, e disposição de sempre.

Ao amigos Adonai, José Fernando, Ana e Célia, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e amigos do Departamento de Engenharia Civil.

Aos professores componentes da banca examinadora meu agradecimento pela gentileza com que se dispuseram a ler, comentar e propor sugestões para melhorias.

A FAPEMIG e a CAPES, pelo apoio financeiro.

Por fim, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente, conscientemente ou não, para a conclusão desta pesquisa.

A todos, muito obrigado.

CONTEÚDO

LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Propriedades do mercúrio	6
3.2. Espécies químicas de mercúrio.....	7
3.3. Emissões globais de mercúrio.....	9
3.4. Ciclo biogeoquímico do mercúrio	12
3.4.1. Alquilação do Mercúrio	15
3.4.2. Comportamento químico do mercúrio no solo.....	18
3.4.3. Comportamento químico do mercúrio na água	19
3.5. O mercúrio no Brasil.....	21
3.6. Impactos do Mercúrio no Meio Ambiente	22
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	26
4.1. Área de estudo	26
4.2. Material.....	28
4.3. Metodologia.....	31
4.4. Coleta de Amostras	35
4.5. Análises Realizadas	37
4.5.1. Análises das amostras de água.....	37
4.5.2. Ensaio em Solos e Sedimentos	37
5. RESULTADOS	39

5.1. Resultados das análises de água.....	39
5.2. Resultados das análises de solo.....	41
5.3. Resultados das análises de sedimentos	45
6. DISCUSSÃO.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Características físico-químicas do mercúrio.....	6
Tabela 3.2. Principais espécies químicas de mercúrio em amostras ambientais biológicas	7
Tabela 3.3. Exemplo de fontes de antrópicas de emissão de mercúrio.....	10
Tabela 3.4. Estimativas das emissões globais de mercúrio para a atmosfera.....	10
Tabela 3.5. Estimativas das emissões de mercúrio atmosférico no Brasil	12
Tabela 3.6. Concentrações típicas de Hg nos diferentes compartimentos ambientais.....	12
Tabela 3.7. Características físico-químicas do metilmercúrio.....	16
Tabela 3.8. Concentrações de mercúrio em águas naturais de diversas procedências.....	20
Tabela 3.9. Valores máximos permitidos de mercúrio nas diferentes classes de corpos d'água.....	23
Tabela 3.10. Valores orientadores para solo e água subterrânea para detecção de contaminação por mercúrio.....	25
Tabela 5.1. Resultados do pH e DBO das amostras de água.....	39
Tabela 5.2. Concentração de mercúrio na água.....	40
Tabela 5.3. Resultado do ensaio de Granulometria conjunta das amostras de solos e sedimentos.....	42
Tabela 5.4. Resultados das análises químicas em solos.....	43
Tabela 5.5. Resultados das análises químicas em sedimentos.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Distribuição espacial das emissões globais de mercúrio.....	11
Figura 3.2. O ciclo do mercúrio.....	15
Figura 4.1. Mapa de localização do município de Descoberto no Estado de Minas Gerais.....	26
Figura 4.2. Vista geral do vale do Ribeirão do Grama, Município de Descoberto, MG	27
Figura 4.3. Mapa topográfico da calha do Ribeirão do Grama.....	28
Figura 4.4. Foto mostrando a haste com o frasco na ponta, para coleta de amostras de água.....	29
Figura 4.5. Foto do amostrador de sedimento.....	30
Figura 4.6. Foto do trado de aço inox.....	30
Figura 4.7. Modelo de Elevação do vale do Ribeirão do Grama.....	33
Figura 4.8. Mapa de detalhe da área mais a jusante no Ribeirão do Grama.....	34
Figura 4.9. Mapa com a localização das amostras.....	36
Figura 5.1. Teor de mercúrio presente nas amostras de água	41
Figura 5.2. Teor de mercúrio presente nas amostras de solo	44
Figura 5.3. Teor de mercúrio presente nas amostras de sedimento.....	45

RESUMO

ALEXANDRE, Susan de Cássia, M.S., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2006. **Avaliação de área contaminada por mercúrio total em Descoberto – Minas Gerais.** Orientador: Eduardo Antônio Gomes Marques. Conselheiros: Izabel Christina D Almeida Duarte de Azevedo e Ann Honor Mounteer.

A questão da contaminação do meio ambiente por metais pesados é um dos principais objetos de estudo das ciências que lidam com o meio ambiente físico, na atualidade. O mercúrio se destaca neste contexto, devido à sua elevada toxicidade e grande mobilidade nos ecossistemas. No Brasil, a questão da contaminação do meio ambiente pelo mercúrio é mais preocupante nas áreas de garimpos de ouro, que representam a fonte emissora de mercúrio antrópico mais importante. Relatos recentes também apontam para a ocorrência de pequenas contaminações a partir de consultórios odontológicos. No município de Descoberto foi detectado mercúrio metálico, provavelmente, devido à exploração de ouro que existiu na região no século XIX. O contato inicial com o metal foi realizado por moradores da área rural, devido a um corte efetuado no terreno, após longo período chuvoso, que provocou o afloramento do mercúrio, em sua forma líquida. O objetivo deste trabalho é avaliar o grau de contaminação de algumas das áreas possivelmente contaminadas (em superfície e subsuperfície), a fim caracterizá-las fisicamente. Além disso, espera-se, poder determinar a variação dos possíveis teores de contaminação ao longo de um ano hidrológico. Especificamente, procurou-se detectar teores de mercúrio em amostras de água, solos e sedimentos de alguns corpos d'água que ocorrem na região. A metodologia adotada permitiu comprovar a existência de elevados teores de mercúrio nas águas do Ribeirão do Grama, bem como teores consideráveis nos solos e sedimentos desta microbacia.

ABSTRACT

ALEXANDRE, Susan de Cássia, M.S., Universidade Federal de Viçosa, April, 2006.

Evaluation of polluted area by total mercury at Descoberto – Minas Gerais.

Adviser: Eduardo Antônio Gomes Marques. Committee Members: Ann Honor Mounteer and Izabel Christina D Almeida Duarte de Azevedo.

At this time an environmental contamination by heavy metals is the main subject of science's studies. In this context mercury highlight due its high toxicity and great mobility by ecosystems. In Brazil, the environment contamination by mercury is the worried question in areas of gold's mines, that represent the most important source of anthropogenic mercury. Recent reports also look the occurrence upon to small contaminations starting from dentist's clinics. At Descoberto municipal district metallic mercury was detected, probably, due gold exploration that happened by this area in the century XIX. The first contact with this metal happened by residents from rural area. Human activities changes the local topography followed by a long rainy period allow rainfall infiltrates the ground and released mercury liquid. This work's subject is to evaluate a degree of contamination from possible polluted areas (in a surface and subsurface) and by the way characterize it. Besides it is intended to determine the possible tenors variation of the contamination along one hydrologic year. In specific case, it tried to detect tenors mercury in samples of water, soils and sediments from water bodies located in this area. The adopted methodology allowed to prove an existence of high mercury tenors in waters from Ribeirão do Grama like a considerable tenors in soils and sediments of this drainage basin.

1. INTRODUÇÃO

A agressão antrópica ao meio ambiente tem sido considerada sob diversas formas. No Brasil, a abordagem ao tema “contaminação do meio físico” é recente, mas tem recebido bastante atenção devido à crescente demanda por conhecimento sobre os efeitos e dinâmica das diferentes formas de contaminação.

A questão da contaminação do meio ambiente por metais pesados é um dos principais objetos de estudo das ciências que lidam com o meio ambiente físico, na atualidade. Isso se deve ao fato de que as diversas atividades industriais e agrícolas geram efluentes que contêm uma ampla variedade dessas espécies químicas, como o Cd, Pb e Hg, que estão geralmente associados à poluição ambiental, devido à sua toxicidade e propriedade de acumulação em organismos.

O mercúrio se destaca neste contexto, devida à sua elevada toxicidade e grande mobilidade nos ecossistemas. Este metal pode ser encontrado em todas as esferas do ambiente, sendo liberado a partir de fontes naturais (gaseificação da crosta terrestre, emissões vulcânicas e evaporação natural de corpos d'água) e antrópicas, como por exemplo, a queima de combustíveis fósseis e a mineração de ouro e prata.

Na superfície terrestre o mercúrio pode ser depositado em solos e em ambientes aquáticos, onde sofre transformações físico-químicas, chegando a formar compostos organometálicos, como o metilmercúrio, que podem ser absorvidos por organismos, como, por exemplo, peixes, atingindo assim o homem.

A presença de mercúrio no corpo humano ocasiona grandes danos à saúde. Devido à sua acumulação progressiva e irreversível, ele se deposita nos tecidos, causando lesões graves, principalmente, nos rins, fígado, aparelho digestivo e sistema nervoso central.

Desde a década de 1960, o mercúrio tem despertado atenção devido à sua grande capacidade destruidora da saúde humana, o que pôde ser observado em

alguns acidentes ocorridos no Japão, causado pela eliminação de metilmercúrio em corpos d'água e, no Iraque, Irã, Paquistão e Guatemala, causados, pelo uso de compostos de mercúrio como fungicidas para tratamento de sementes de grãos. Após estes incidentes houve proibição do descarte de mercúrio em corpos hídricos por parte das nações industrializadas, e sua utilização como fungicida em sementes de alimentos foi proibida em vários países, inclusive no Brasil.

No Brasil, a questão da contaminação do meio ambiente pelo mercúrio é mais preocupante nas áreas de garimpos de ouro, que representam a fonte emissora de mercúrio antrópico mais importante. Relatos recentes também apontam para a ocorrência de pequenas contaminações a partir de consultórios odontológicos.

A utilização sem critérios desse material na amalgamação do ouro desde 1850, em condições precárias, tornou crítica a situação dessas áreas, que se encontram principalmente na região amazônica, e que vêm sendo foco de vários estudos. Entretanto, algumas ocorrências vêm evidenciando a necessidade de pesquisas em outras regiões que utilizam ou utilizaram o mercúrio no processo de apuração do ouro, principalmente, em épocas passadas, como é o caso do estado de Minas Gerais.

Em Minas Gerais, no município de Descoberto, situado a 370 km de Belo Horizonte, Zona da Mata do estado de Minas Gerais, o metal foi encontrado por acaso em 2002, quando um morador da zona rural fazia correções na estrada de acesso à sua propriedade. Um corte efetuado no terreno, após longo período chuvoso, provocou o afloramento do mercúrio, em sua forma líquida.

Nesta região moram 74 famílias, num total de 300 pessoas. A área em torno do foco, com cerca de 450 ha, é constituída por mata natural, muitas nascentes e cachoeiras, e diversas espécies de fauna e flora. Para piorar a situação, o sistema de captação de água que serve à cidade de Descoberto, que está sob a responsabilidade da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), está situado à jusante da área afetada.

A matéria abaixo foi publicada no jornal Tribuna de Minas em 20 de março de 2003, e descreve, sucintamente, o problema:

“Segundo registros históricos, o local foi cobiçado por garimpeiros que descobriram ouro na serra, que, mais tarde deu origem à cidade de Descoberto. Uma empresa inglesa explorou minas de ouro, na região,

até 1892, com a utilização de mercúrio no processo de apuração deste metal.

Os moradores realizaram uma coleta do material exposto, perfazendo um total de cerca de 600 gramas. Este material foi enviado ao Ministério Público de São João Nepomuceno e à COPASA concessionária da exploração da bacia hidrográfica local.

No dia 21 de fevereiro de 2003 o Secretário Municipal de Descoberto acionou a Vigilância Ambiental da Diretoria Regional de Saúde de Juiz de Fora que foi ao local e elaborou um relatório da situação atual. Relatório este que serviu para acionar os órgãos ambientais tais como FEAM, Secretaria Estadual de Saúde e Vigilância Sanitária, FUNASA, etc.

Hoje, existe uma comissão formada entre os municípios de São João Nepomuceno e de Descoberto e os órgãos ambientais pertinentes, visando elaborar um sistema de gerenciamento da área contaminada e sua possível remediação.

Profissionais de saúde pública investigam se há correlação de casos de anomalias com mercurialismo – intoxicação por mercúrio. Haja vista a existência de um Relatório preliminar de Vigilância Epidemiológica que aponta mortes por insuficiência renal crônica e neoplasias, e fetos com anencefalia (ausência total ou parcial de cérebro), entre 2000 e 2002. Há, ainda, registro de criança com focomelia (atrofia ou ausência de braços e pernas).

As anomalias foram detectadas na população que mora na área contaminada. O relatório não é conclusivo e a investigação prossegue.

A prefeitura de Descoberto reforça o pedido de apoio feito à Secretaria de Estado de Saúde e admite que não tem recursos para assumir ações de prevenção, investigação e correção do problema.

A inclusão deste tema nos programas de vigilância visa atender aos critérios recomendados pela Organização Mundial da Saúde, segundo os quais o mercúrio metálico constitui substância química prioritária para atividades de vigilância.

Esses critérios referem-se à gravidade dos efeitos de uma substância sobre o organismo humano, localização e concentração do agente no

ambiente, persistência no meio ambiente, transformação ambiental e características da população exposta.”

A região apresenta uma preocupante contaminação ambiental de dimensão ainda desconhecida. Tem-se notícia da existência de contaminação em diversas áreas situadas nas proximidades do foco. Neste sentido, este trabalho vem contribuir com os estudos que vêm sendo realizados na região.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o grau de contaminação por mercúrio metálico de algumas das áreas possivelmente contaminadas (em superfície e subsuperfície) no município de Descoberto, Minas Gerais, a fim caracterizá-las física e quimicamente. Com os dados obtidos, pretende-se poder determinar a variação dos possíveis teores de contaminação ao longo de um ano hidrológico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Propriedades do mercúrio

O mercúrio é líquido a temperatura ambiente, sendo já conhecido e usado pela humanidade, há pelo menos, 3500 anos. Desde o século VI a.C. o mercúrio já era usado como medicamento na China e na Índia. A utilização do mercúrio no processo de amalgamação do ouro já era conhecida pelos fenícios em 2700 a.C. Se não estiver confinado e submerso, à temperatura ambiente o mercúrio metálico evaporará e formará vapores monoatômicos de mercúrio, sem cor e inodoros. A 350°C, o elemento oxida-se rapidamente, produzindo o óxido mercúrico (HgO) de cor vermelha. Ele é capaz de dissolver o ouro, a prata, o chumbo e os metais alcalinos, formando ligas relativamente consistentes (amalgamas). Suas características físico-químicas são apresentadas na Tabela 3.1 (Steinnes, 1995; Souza e Barbosa, 2000; UNEP, 2002; Azevedo, 2003; Olivares, 2003).

Tabela 3.1. Características físico-químicas do mercúrio

Propriedade	Valor	Propriedade	Valor
Classificação periódica	Grupo IIB	Potencial de ionização	10,43 eV
Número atômico	80	Condutividade térmica	8,34 W/(m·K)
Massa atômica	200,59 uma	Condutividade elétrica	$1,04 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$
Isótopos naturais	196, 198, 199, 200, 201, 202, 204	Potencial de oxidação	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- - 0,788 \text{ V}$
Densidade	$13579,04 \text{ kg/m}^3$	Elétrons de valência	6 s^2
Ponto de fusão	-38°C	Raio iônico	(Hg^{2+}) $1,10 \text{ \AA}$
Ponto de ebulição	357°C	Forma cristalina	Romboédrica
Calor específico	$140 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$	Pressão de vapor	$0,0002 \text{ Pa a } (-38^\circ\text{C})$

Fonte: Olivares (2003)

O sulfeto de mercúrio, minério denominado cinábrio, contém maior percentual de mercúrio (86,2% do metal), com quantidade suficiente para extração mineral. O cinábrio é encontrado em rochas próximas de atividades vulcânicas recentes, em

veios ou fraturas minerais e, em áreas próximas de fontes de água termais, cujas maiores reservas encontram-se em Almaden (Espanha) (Micaroni et al., 2000; Araújo, 2003; Azevedo, 2003).

No Brasil, houve mineração de mercúrio (cinábrio) na região de Ouro Preto até fins do século XVII. Estas antigas lavras subterrâneas encontram-se hoje exauridas e abandonadas.

3.2. Espécies químicas de mercúrio

O mercúrio ocorre naturalmente no meio ambiente e existe em um grande número de espécies químicas. As principais espécies do mercúrio são o mercúrio elementar e as espécies orgânicas e inorgânicas, sendo que as formas mais comuns no meio ambiente são os compostos mercuriais orgânicos e inorgânicos. Essas diferentes espécies apresentam solubilidade, reatividade e toxicidade diferentes, conseqüentemente comportam-se de diferentes modos no meio ambiente, provocando distintos impactos nos ecossistemas e na saúde. A também influi no transporte do mercúrio dentro dos compartimentos ambientais (U.S.EPA, 1997; Nakahara, 1983, citado por Marins et al., 2002; UNEP, 2002).

As principais espécies de mercúrio presentes em amostras ambientais e biológicas são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Principais espécies químicas de mercúrio em amostras ambientais e biológicas

Mercúrio elementar		Hg ⁰
Espécie inorgânica	Íon mercúrico	Hg ²⁺
	Íon mercurioso	Hg ⁺
	Sulfeto de mercúrio	HgS
Espécie orgânica	Metilmercúrio	CH ₃ Hg ⁺
	Etilmercúrio	C ₂ H ₅ Hg ⁺
	Fenilmercúrio	C ₆ H ₅ Hg ⁺
	Dimetilmercúrio	(CH ₃) ₂ Hg

Fonte: Morita et al. (1998)

Compostos inorgânicos de mercúrio, também chamados de sais de mercúrio, são formados a partir da combinação dos íons Hg(I) e Hg(II) com elementos como cloro, enxofre e oxigênio, e se apresentam, em sua maioria em forma de pó ou

crystal branco, com exceção do sulfeto de mercúrio (HgS), que é vermelho e fica preto quando exposto à luz. Os sais de mercúrio são suficientemente voláteis para existirem como gás, porém sua solubilidade e reatividade levam a uma deposição mais rápida que o elemento mercúrio. Suas propriedades físico-químicas estão relacionadas ao ânion ao qual o metal está ligado. O sulfato de mercúrio, por exemplo, possui elevada solubilidade em água, enquanto o cloreto de mercúrio é bastante solúvel em solventes orgânicos (UNEP, 2002; Azevedo, 2003; Adeniji, 2004).

Quando se liga ao carbono, através de ligação covalente C-Hg, o mercúrio forma compostos orgânicos chamados organomercuriais que são encontrados principalmente no solo e na água. Esses compostos são do tipo R_2Hg e $RHgX$, onde X representa átomos ou grupos como cloro, bromo, iodo, cianeto e hidroxila, e R representa um agrupamento orgânico, como o radical metila (CH_3). A ligação carbono-mercúrio é quimicamente estável, não sendo rompida em água e nem por ácidos ou bases fracas (U.S.EPA, 1997; Mayasa, 2001; UNEP, 2002; Johasen e Hawkins, 2003; OMS, 1978, citado por Azevedo, 2003).

Os compostos organomercuriais são, em sua maioria, representados pelo metilmercúrio, que é a espécie mais tóxica do mercúrio, sendo facilmente incorporada pela biota. O metilmercúrio é a principal causa das doenças e intoxicações por mercúrio que causaram grandes desastres como o da baía Minamata no Japão, onde uma fábrica, lançou metilmercúrio como resíduo nas águas da baía, contaminando os peixes e, conseqüentemente, a população. A toxicidade do metilmercúrio deve-se ao fato de ser totalmente absorvido pelo trato gastrointestinal e ser lentamente eliminado, ultrapassar a barreira encefálica e placentária, além de ser eliminado pelo leite materno. A principal forma de intoxicação por metilmercúrio é a ingestão de peixes e mariscos (Fadini, 1999; Clarkson, 1994, citado por Marins et al., 2002; UNEP, 2002; Azevedo, 2003).

O mercúrio metálico, que também foi muito usado na medicina antiga, é pouco tóxico, sendo raro o envenenamento. Ele praticamente não é absorvido pelo contato com a pele e, mesmo quando ingerido, não causa maiores males. Sua exposição ocorre principalmente quando respirado como vapor onde pode ser absorvido pelos pulmões. A principal forma de exposição aos vapores de mercúrio ocorre durante a queima do amálgama nos garimpos de ouro, mas o principal

caminho à exposição da população em geral ao mercúrio elementar é o amálgama dental (Souza e Barbosa, 2000; UNEP, 2002; Jacobi, 2003).

3.3. Emissões globais de mercúrio

O mercúrio é liberado ou reemitido para a atmosfera através de um grande número de fontes naturais e antrópicas (Michelazzo, 2003).

Emissões de mercúrio naturais são definidas como a mobilização ou liberação de mercúrio existente naturalmente na crosta terrestre através de processos naturais, com transferência de massa de mercúrio para a atmosfera. As emissões antrópicas são caracterizadas por mobilização ou liberação de mercúrio por atividades humanas, com transferência de massa de mercúrio para a atmosfera. A reemissão de mercúrio é a transferência para a atmosfera, através de processos geológicos e biológicos, do mercúrio depositado no solo, que foi previamente emitido por atividades humanas ou naturais (U.S.EPA, 1997).

Emissões naturais de mercúrio para o ambiente originam-se de solo e vegetação, queima de floresta, superfícies de águas, e fontes geológicas (como emissões da crosta terrestre, atividades vulcânicas, e terremotos) (OECD, 1995).

As emissões antrópicas, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana podem ser divididas em fontes pontuais e fontes difusas. As emissões de fontes difusas são definidas como emissões tipicamente pequenas, porém numerosas e, normalmente, não podem ser geograficamente localizadas. As emissões de fonte pontual são as fontes antrópicas associadas a um ponto geográfico fixo. As emissões pontuais são subdivididas em combustão, produção industrializada e fontes mistas. Exemplos de fontes antrópicas de emissão de mercúrio são apresentados na Tabela 3.3 (U.S.EPA,1997).

Tabela 3.3. Exemplo de fontes de antrópicas de emissão de mercúrio de acordo com a classificação U.S.EPA

Fontes Difusas	Fontes Potuais		
	Combustão	Produção Industrial	Fontes Mistas
Quebra de lâmpadas Tintas Uso em laboratório Amálgamas odontológicos Fontes móveis (veículos automotores) Depósitos de resíduos sólidos Queimas agrícolas	Caldeiras (industriais, comercial, residenciais) Carvão óleo e gás Fogões a lenha Incineração de resíduos urbanos, hospitalares e industriais Incineração de lodo de estações de tratamento de esgotos	Cloro-soda Cal e cimento Mercúrio metálico e compostos de mercúrio Baterias e aparatos eletro- eletrônicos Pirometalurgia Pb, Zn, Cd, Cu Refinarias de petróleo Instrumentos (termômetro, etc) Polpa e papel Reciclagem de lâmpadas fluorescentes	Catalisadores de mercúrio Produção de pigmento Produção de explosivos

Fonte: U.S.EPA (1997)

Na Tabela 3.4 são apresentadas as estimativas de diferentes autores para as emissões globais naturais e antrópicas de mercúrio.

Tabela 3.4. Estimativas das emissões globais de mercúrio para a atmosfera (ton/ano)

	Emissões antrópicas	Emissões Naturais	Total
Lantzy et al. 1979	11000 (para 1975)	-	-
Lindqvist et al 1984	2000-10000	<15000	2000 - 25000
Nriagu y Pacyna 1988, Nriagu 1989	3560 (910-6200)	2500 (100 - 4900)	6060 (1010-11100)
Fitzgerald 1986	2000	3000 - 4000	5000-6000
Lindqvist et al 1991	4500 (3000-6000)	3000 (2000-9000)	7500 (5000-15000)
Pirrone et al. 1996	2199 (para 1992)	(2200-3200)	
Porcella et al. 1996	(2000)	-	(5000-6000)

Fonte: OECD (1995), MAYASA (2002)

A emissão de mercúrio na atmosfera por diferentes países não é homogênea. A quantidade emitida não varia apenas pela diferença territorial de cada país ou o número de habitantes. Diferentes fontes apresentam diferentes contribuições para

emissão de mercúrio as quais são mais ou menos significativas para cada país (Olivares, 2003).

O Canadá estimou que sua emissão antrópica de mercúrio atmosférico para o ano de 1995 foi de 11.109 kg. Os Estados Unidos apresentaram uma taxa de emissão de 158.100 kg/ano, referente ao ano de 1995. A maior contribuição é devida à queima de carvão em caldeiras, para produção de energia elétrica (51.600 kg/ano), seguido da combustão de lixo municipal (29.600 kg/ano) e queima de carvão em caldeiras industriais (20.700 kg/ano) (U.S.EPA, 1997; Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001).

As emissões européias de mercúrio de fontes antrópicas para a atmosfera diminuíram de aproximadamente 630 toneladas em 1990, para 340 toneladas em 1995 e para, aproximadamente, 200 toneladas em 2000. (Pacyna, 1996; Pacyna et al., 2001; EMEP MSC-W, 2002 citado por Pacyna et al., 2002).

A Figura 3.1 apresenta a distribuição espacial das emissões de mercúrio em toneladas por ano.

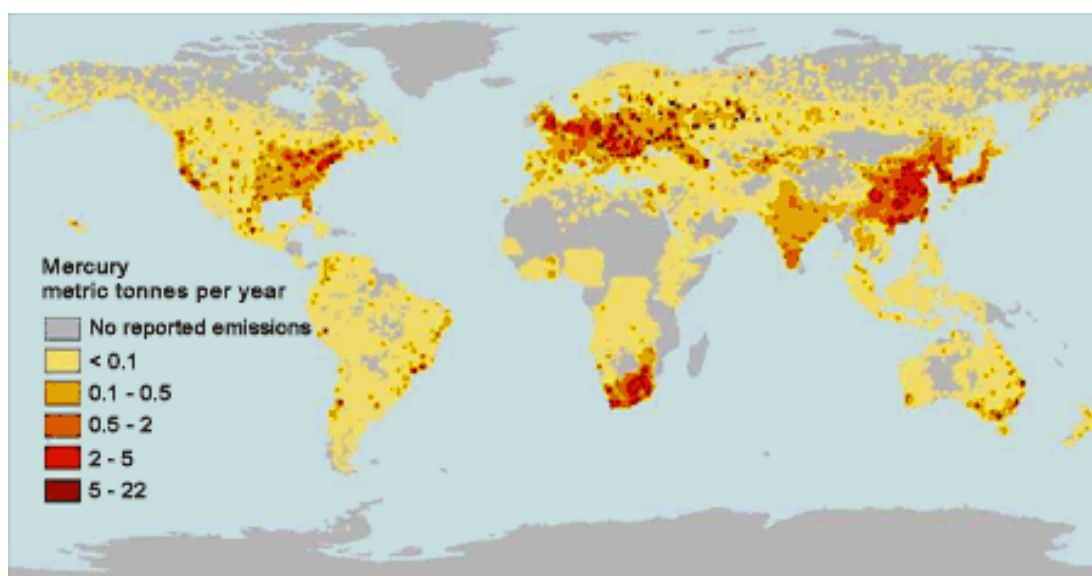


Figura 3.1. Distribuição espacial das emissões globais de mercúrio (ton/ano/m²). **Fonte:** UNEP (2002)

No Brasil, estudos mostraram que a principal fonte de emissão antrópica de mercúrio são os garimpos de ouro, responsáveis por mais de 65% do total das emissões antrópicas. Também foi constatado que as queimadas são o quarto setor com maior contribuição para emissão de mercúrio (7,5%). Apesar da quantidade de mercúrio na vegetação ser muito pequena, o grande volume de vegetação queimada

anualmente no Brasil (principalmente na Amazônia), faz que este setor tenha uma contribuição significativa (Lacerda,1997).

Abaixo estão listados os resultados obtidos por Lacerda (1997) para as emissões antrópicas de mercúrio no Brasil para diferentes setores:

Tabela 3.5. Estimativas das emissões de mercúrio atmosférico no Brasil - fontes industriais e mineração de ouro.

Setor		Emissão (t.ano ⁻¹)	% do total
Produção de Cloro		11,65	10,1
Produção de KOH		0,37	0,3
Tintas e Pigmentos		0,34	0,3
Eletro-Eletrônico		0,02	<0,1
Combustão	Carvão	0,004	<0,1
	Óleo	0,01	<0,1
	Biomassa	0,12	0,1
Pirometalurgia	Chumbo	0,19	3,9
	Zinco	4,30	
	Cádmio	0,05	
Produção de Aço e Ferro		12	10,4
Queimadas		8,7	7,5
Garimpo		77,9	67,3
Total		115,7	100

Fonte: Lacerda (1997)

3.4. Ciclo biogeoquímico do mercúrio

O mercúrio, em pequenas concentrações, pode ser encontrado em todos os meios geológicos, e é permanentemente liberado para a atmosfera devido à sua volatilidade. As elevadas temperaturas no manto da Terra resultam na alta mobilidade do mercúrio à superfície. Em zonas de fraturas geológicas profundas estes processos acontecem mais intensamente. Nesses locais estão localizados os cinturões geoquímicos de mercúrio, onde as concentrações de mercúrio da camada superior excedem seus valores médios. Em algumas partes desses cinturões a acumulação intensiva de mercúrio resulta na formação de depósitos extraíveis (Jonasson e Boyle, 1971; Bailey al do et., 1973) citado por UNEP, 2002).

A Tabela 3.6 apresenta as concentrações típicas de mercúrio nos diferentes compartimentos ambientais.

Tabela 3.6. Concentrações típicas de Hg nos diferentes compartimentos ambientais

	Descrição	Concentrações
Solo	Rochas Ígneas e Minerais	0.1-0.03 ppm (peso seco)
	Solos Agrícolas	0.03-0.15 ppm (peso seco)
	Solos Contaminados (atividades humanas)	10 a 100 vezes mais alto
	Sedimentos	
Ar	Áreas não industrializadas	1-4 ng/m ³
	Áreas industrializadas	20-50 ng/m ³
Água	Mercúrio total	
	Água subterrânea	0.5-15 ng/litro
	Lagos	2-12 ng/litro
	Rios	0.01-6 ng/litro
	Mar	0.05-3 ng/litro
	Metilmercúrio	
Água corrente	0.4-0.6 ng/litro	
Lagos	0.04-0.8 ng/litro	
Água de chuva	<0.5-0.6 ng/litro	
Sedimentos	Não-contaminados	0.05 ppm (peso seco)
	Normal	0.2-0.4 ppm (peso seco)
	Contaminado (atividades humanas)	1->20 ppm (peso seco)
Biota	Peixe de água doce	0.2-7 ppm (peso fresco)
	Peixe de água salgada	0.01-1.5 ppm (peso fresco)
	Atum, peixe espada	0.3-7 ppm (peso fresco)
	Moluscos	0.01-1 ppm (peso fresco)
	Plantas	<0.1 ppm (peso fresco)
Homem	Urina	<1,5 µg/litro
	Cabelo	0,1 a 2 µg/litro
	Sangue	0,1 a 5 µg/litro

Fonte: OECD (1995), FEAM (2005)

Uma vez liberado para a atmosfera, seja através de fontes naturais ou antrópicas e independente da forma química, se estabelece o ciclo do mercúrio. Através deste ciclo, o mercúrio é transportado e distribuído entre os compartimentos ambientais. Durante o seu ciclo, o mercúrio sofre uma série de transformações químicas, mudando de um estado de oxidação para outro. Essas transformações envolvem uma série de reações químicas complexas denominadas de ciclo biogeoquímico do mercúrio, onde os compostos de mercúrio e o mercúrio elementar são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e terrestres. A conversão entre as diferentes espécies do mercúrio é a base do complexo padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais e de seu enriquecimento biológico (Kitahara, et al, 2000; Souza e Barbosa, 2000; Micaroni, et al., 2000; UNEP, 2002).

A transferência do Hg gasoso entre os diversos compartimentos é controlada pela temperatura, pressão, umidade e pelo gradiente de concentração. Se um compartimento tem uma concentração de Hg⁰ maior que outro, se dará uma emissão do compartimento de maior para o de menor concentração (MAYASA, 2002).

Importantes processos regulam as interações do mercúrio no meio ambiente, influenciando seu comportamento químico, como adsorção e precipitação em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, e formação de complexos com a matéria orgânica. A complexidade da química do mercúrio deve-se ao fato desse elemento formar vários complexos iônicos solúveis, com variados graus de estabilidade, e a possibilidade de vários estados de oxidação. A formação de complexos mercuriais depende do tipo e concentração dos ligantes envolvidos. Portanto, a especiação e complexação do Hg, assim como os parâmetros físico-químicos do sistema, determinam a divisão do metal entre fases sólidas e líquidas, controlando a mobilidade e disponibilidade do Hg no meio ambiente (Melamed e Villas Bôas, 2002).

Resumidamente, o ciclo biogeoquímico do mercúrio envolve as seguintes etapas mostradas de forma simplificada na Figura 3.5 (Steinnes, 1995; Souza e Barbosa, 2000; Micaroni, et al., 2000):

- Mercúrio de origem antrópica (originário de atividades humanas, fábricas, garimpos, mineração etc.) e o natural (devido a emissões vulcânicas, gaseificação da crosta terrestre etc.) são lançados no meio ambiente (atmosfera, corpos d'água e solos);
- na atmosfera o mercúrio elementar é convertido em espécies solúveis em água, podendo ser oxidado pelo oxigênio do ar;
- por meio de um processo denominado deposição seca e úmida o mercúrio precipita com as chuvas e materiais particulados, depositando-se nos solos e corpos d'água;
- principalmente em ambientes aquáticos, mas também no solo, sob determinadas condições físico-químicas, ou pela ação de microrganismos, os íons de mercúrio dos compostos inorgânicos podem se ligar a grupos orgânicos, transformando-se em compostos orgânicos de mercúrio (como por exemplo, metilmercúrio e dimetilmercúrio). Os íons de mercúrio também podem ser reduzidos a Hg⁰;

- parte do mercúrio depositado no solo e na água pode ser transformada lentamente em espécies voláteis sendo reemitido para a atmosfera.

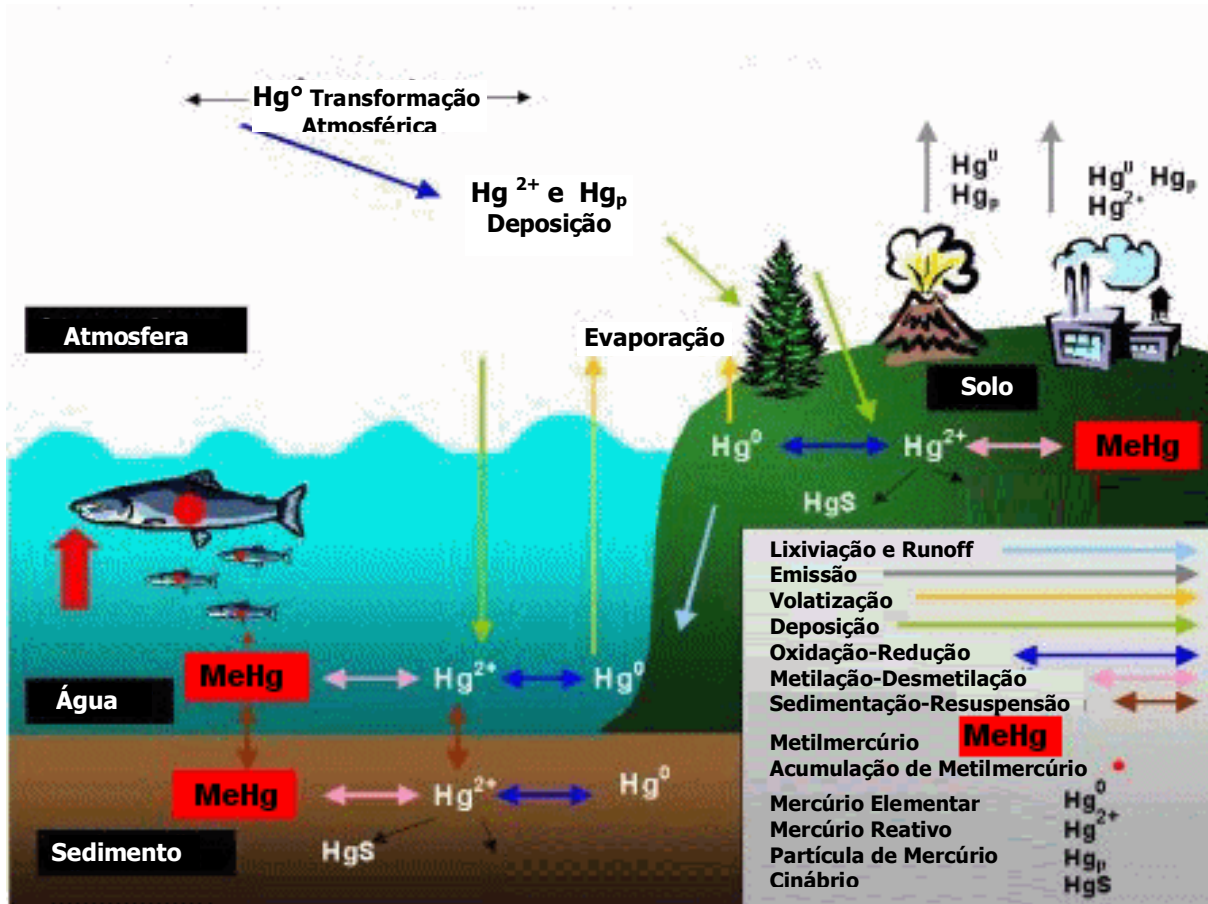


Figura 3.2. O ciclo do mercúrio. Fonte: Agência de Meio Ambiente do Canadá (2005).

3.4.1. Alquilação do Mercúrio

A alquilação é a transformação do mercúrio inorgânico em metil ou dimetilmercúrio. A metilação do mercúrio é importante devido à grande afinidade do metilmercúrio com as proteínas, o que promove sua biomagnificação na cadeia alimentar. A troca de espécies inorgânicas para as formas metiladas é o primeiro passo para os processos da bioacumulação do mercúrio na biota. Considera-se que estes processos ocorrem tanto na coluna d'água quanto no sedimento (Meili, 1991, citado por Fadini, 1999; Micaroni et al., 2000; Azevedo, 2003).

A Tabela 3.7 apresenta as características físico-químicas do metilmercúrio (MetilHg).

Tabela 3.7. Características físico-químicas do metilmercúrio

Propriedades	Valores
Fórmula molecular	CH_3Hg^+
Ponto de fusão	170 °C
Gravidade específica	4,06
Estabilidade	Estável, exceto na presença de oxidantes fortes
Toxicidade (muito tóxico por inalação, ingestão ou através do contato com a pele), perigoso devido aos efeitos acumulativos	Dose letal para ratos (DL-50) 1,95 mg kg ⁻¹
Primeiros sintomas de contaminação no homem	Nível de metilHg no sangue de 200 – 500 ng mL ⁻¹
Solubilidade a 25 °C	> 6 mgL ⁻¹
Concentração de saturação do vapor a 20 °C	94 mg.m ⁻³

Fonte: Adaptado de Bisinoti e Jardim (2004)

O metilmercúrio pode ser formado no meio ambiente por metabolismo microbiano, tal como por bactérias. A metilação é influenciada por uma grande variedade de fatores ambientais, tais como temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de solo ou sedimento e condições de oxi-redução do meio (Villas Boas, 1997, citado por Nascimento e Chasin, 2001; Azevedo, 2003).

A eficiência de metilação microbiana do mercúrio geralmente depende de fatores tais como da atividade microbiana e da concentração de mercúrio biodisponível. A metilação é aumentada com aumento da temperatura e a valores de pH menores que 5 e é estimulada pela presença de outros metais que agem como catalisadores. A metilação fotoquímica (aeróbia) ocorre na presença de grupos doadores de metil, como metanol ou etanol, mas efetivamente com ácidos acético (UNEP, 2002; Porvari, 2003).

Nas camadas superiores do sedimento e nas partículas em suspensão, que são biologicamente ativas, podem ocorrer condições aeróbias e anaeróbias para a metilação, originando a transformação do mercúrio divalente a metilmercúrio e depois a dimetilmercúrio. As condições que favorecem o crescimento bacteriano produzem maior taxa de metilação do mercúrio. A taxa de síntese biológica do metilmercúrio é determinada, principalmente, pela concentração e pela forma química do Hg disponível no ambiente aquático, e também pela composição das espécies microbianas e pelo tamanho da população natural capaz de metilar (Azevedo, 2003).

A metilação abiótica do mercúrio pode ocorrer de várias maneiras (Nascimento e Chasin, 2001; Azevedo, 2003):

- Metilcobalamina não enzimática – Em extratos livres de células de bactéria estritamente anaeróbicas, *Methanobacterium omeliznskii*, foi observada a transferência dos grupos metila da metilcobalamina para os íons Hg^{2+} . Este processo demonstrado em laboratório não é comprovado em condições naturais.
- Material húmico – Os ácidos fúlvico e húmico do solo também podem doar grupos metila para o Hg^{2+} .
- Reação de transmetilação – o MetilHg pode ser formado quimicamente pela reação de transmetilação, na presença de radiação ultravioleta, envolvendo derivados metílicos de estanho. Também pode ser produzido quimicamente no sedimento pela reação de transalquilação, entre mercúrio inorgânico e compostos metílicos e etílicos de chumbo lançados no mesmo corpo d'água.
- Mistura de acetaldeido, Hg^{2+} e NaCl

Enquanto alguns microorganismos metilam o mercúrio no ambiente aquático, outros podem desmetilá-los. Reações de desmetilação por via enzimática, pela ação de liases, podem ocorrer em certas bactérias, mas a decomposição do metilmercúrio também pode ocorrer abioticamente, sendo a decomposição fotolítica a principal via de decomposição abiótica. A luz solar no comprimento de onda de 290-400 nm pode ser absorvida por muitos compostos orgânicos encontrados nas águas, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos e proteínas, podendo transformar o metilmercúrio em Hg^{2+} e Hg^0 ou o Hg^{2+} em Hg^0 . Esta interconversão, metilação-desmetilação, pode estabelecer um sistema dinâmico de reações competitivas que provocaram um equilíbrio entre as concentrações das espécies orgânicas e inorgânicas do mercúrio (Azevedo, 2003; Bisinoti e Jardim, 2004).

Assume-se que as reações de metilação e desmetilação ocorram em todos os compartimentos ambientais, sendo que cada ecossistema atinge seu próprio estado de equilíbrio em relação às espécies individuais de mercúrio. No entanto, devido a bioacumulação do metilmercúrio, a metilação prevalece sobre a desmetilação em ambientes aquáticos (Horvat, 1996, citado por Micaroni et al., 2000; Azevedo, 2003).

Nas camadas inferiores do sedimento o mercúrio é inativo, principalmente sob a forma de sulfeto. Já o metilmercúrio, que representa apenas uma pequena fração

do mercúrio total em ecossistemas aquáticos (geralmente menos de 0,1%) irá se integrar à cadeia trófica ou, em condições de pH apropriadas, será convertido em dimetilmercúrio, que por ser insolúvel e volátil retornará à atmosfera e será recolhido em águas de chuva. Se as chuvas forem ácidas, o dimetilmercúrio retornará a metilmercúrio, retornando ao meio aquático e completando o ciclo (Micaroni et al., 2000; Azevedo, 2003).

3.4.2. Comportamento químico do mercúrio no solo

O solo geralmente tem condições favoráveis à formação de compostos inorgânicos de mercúrio (como $\text{Hg}(\text{OH})$ e HgCl) e o cátion mercúrico pode originar complexos com ânions orgânicos. Assim, os solos possuem uma elevada capacidade de reter e armazenar mercúrio, devido ao forte acoplamento deste com o carbono presente. Este comportamento controla grande parte da mobilidade do mercúrio no solo. A maior parte do mercúrio no solo está ligado a massa orgânica, e é suscetível a ser carregado pela água somente quando está ligado aos sólidos em suspensão ou ao húmus. Por estas razões o mercúrio tem um grande tempo de retenção no solo e, como resultado, o mercúrio acumulado no solo pode ser continuamente liberado para água por longos períodos de tempo, possivelmente cem anos (Pirrone et al., 2001, citado por, UNEP 2002; Azevedo, 2003; Bisinoti e Jardim, 2004).

A acumulação do mercúrio no solo ocorre somente no horizonte superficial rico em matéria orgânica, assim os solos orgânicos têm conteúdos de Hg geralmente mais altos que solos minerais. A retenção de Hg em solo orgânico não é significativa para pH inferior a 4. Em solos neutros ($\text{pH} > 5,5$) minerais de ferro e minerais de argila participam mais eficientemente na adsorção do Hg^{2+} . A máxima adsorção de mercúrio ocorre por volta do pH7, onde o HgOHClO é uma espécie dominante. Também espécies organomercuriais como o clorometilmercúrio e o acetatofenilmercúrio são muito adsorvidos no solo para pH próximos à neutralidade. Em Latossolos a distribuição de matéria orgânica ao longo do perfil do solo controla a distribuição de Hg, podendo ocorrer enriquecimentos em profundidades ricas em matéria orgânica, mas sempre com concentrações bem inferiores às encontradas nos horizontes superficiais. Em solos cultivados, a concentração do Hg é constante

dentro da camada superficial, enquanto abaixo desta camada há uma diminuição gradual. Porém, em muitos casos, o Hg presente no horizonte superficial é idêntico ao do subsolo (Steinnes, 1995; Lacerda, et al., 1999, Melamed e Villas Boas, 2002).

Condições do solo, como o potencial redox, CTC, pH e concentração de Cl⁻ estão diretamente relacionadas com as transformações químicas que o Hg sofre neste meio. Dependendo das condições de oxi-redução do sistema, podem ocorrer as formas Hg⁰ e Hg²⁺, porém, devido à facilidade em formar complexos, o Hg²⁺ raramente ocorre livremente na forma iônica, em condições naturais. Em soluções ácidas o Hg²⁺ é estável a um potencial redox de 0,4V, e normalmente ocorre como o complexo HgCl₂⁰. Em valores de pH > 7 o complexo Hg(OH)₂⁰ é a forma estável do Hg²⁺ (Steinnes, 1995; Adeniji, 2004).

Somente uma pequena fração do Hg²⁺ ocorre em solução no solo. A maior parte está confinada nos minerais do solo ou adsorvida em superfícies sólidas, inorgânicas e orgânicas. O fenômeno de adsorção em solos tem uma influência direta na mobilidade e biodisponibilidade do mercúrio. Outra propriedade importante do Hg é a sua habilidade em formar complexos com o íon sulfeto, fazendo com que a forma iônica seja estável na presença de H₂S e HS⁻, em condições redutoras (Steinnes, 1995; Melamed e Villas Boas, 2002).

3.4.3. Comportamento químico do mercúrio na água

A contribuição de mercúrio para o ambiente aquático é resultado de emissões pontuais diretas, deposição atmosférica, erosão e lixiviação. Para os oceanos a principal fonte é a deposição úmida. A distribuição das diversas espécies de mercúrio que entram no sistema aquático é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento. Em corpos de água doce sem qualquer impacto de lançamento, as concentrações de mercúrio na água são, em média, iguais a 10 ppt. Já em sedimentos de fundo a concentração natural de mercúrio é da ordem de 200 ppb, devido à grande afinidade do mercúrio por partículas em suspensão, que o levam até o sedimento. A concentração de mercúrio em águas de diversas procedências é apresentada na Tabela 3.8 (OECD, 1995; Canela, 1995 citado por, Micaroni et al., 2000; Rodrigues et al., 2002).

Tabela 3.8. Concentrações de mercúrio em águas naturais de diversas procedências

Procedência	Concentração
Chuva e neve	0,01 – 0,18 ppb
Rios e águas de lagos	0,01 – 0,1 ppb
Oceanos e mares	0,005 – 5,0 ppb
Águas termais e algumas águas minerais	0,01 – 2,5 ppb
Águas subterrâneas normais	0,01 – 0,10 ppb
Águas em alto mar	0,5 – 3 ppt
Água potável	5 a 100 ppt
Águas salinas ou de campos de petróleo	0,1 – 230 ppb
Águas oceânicas costeiras	2 – 15 ppt
Água doce de rios e lagos	1 – 3 ppt
Águas de minas de carvão (Donets Basen, USRR)	1 – 10 ppb
Águas de riachos e rios próximos a depósitos de Hg	0,5 – 100 ppb
Águas subterrâneas próximas a minas ou depósitos de sulfetos polimetálicos	1 – 1000 ppb

Fonte: WHO (1976), EPA (1984), HSDC (2000), citado por Nascimento e Chasin (2001)

O ciclo do mercúrio em ambientes aquáticos é muito complexo. Depois de depositado na superfície da água o mercúrio sofre uma variedade de reações químicas, em que as várias espécies do mercúrio podem ser convertidas de uma forma para outra. A forma oxidada (Hg^{2+}) é predominante no sistema aquático, podendo ou não estar associada a ligantes orgânicos ou inorgânicos, onde é convertida a mercúrio elementar ou a metilmercúrio que é a forma mais tóxica e pode ser facilmente incorporado à biota. Em ambientes aeróbicos a matéria orgânica pode oxidar o Hg^0 em Hg^{2+} , enquanto o processo inverso é observado em ambientes anaeróbios. Ao fim de seu ciclo aquático o mercúrio termina depositado no sedimento, incorporado à biota ou retorna à atmosfera através de volatilização (U.S. EPA, 1997; North Carolina, 1999; Queiroz, 1995, citado por Nascimento e Chasin, 2001; MAYASA, 2001; Cossa, et al, 1996, citado por Marins et al, 2002; Porvari, 2003).

Os fatores morfológicos e químicos têm um importante papel na taxa de adsorção e sedimentação do Hg no sistema aquático. A temperatura e parâmetros como pH, potencial de oxirredução, concentração de ânions, turbidez e quantidade de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo e enxofre controlam a natureza das espécies de mercúrio e sua distribuição no ambiente aquático e modificam a sua biodisponibilidade. Os complexos solúveis de mercúrio são adsorvidos no material particulado orgânico e inorgânico e removidos pela sedimentação em corpos hídricos aeróbicos, enquanto, nos sedimentos anaeróbicos os compostos de

mercúrio precipitados são convertidos em sulfeto mercúrico (HgS), por sua elevada insolubilidade, reduz a possibilidade de reciclagem para a coluna (Queiroz, 1995, citado por Nascimento e Chasin, 2001; Marins et al, 2002; UNEP, 2002; Hypolito et al, 2005).

Os sedimentos de rios, lagos e oceanos poluídos com mercúrio são perigosos porque o mercúrio confinado pode permanecer ativo como substrato para a metilação por vários anos, mesmo quando a fonte poluidora é eliminada. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podem quelar as espécies solúveis e insolúveis na água; os últimos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento (Bisinoti e Jardim, 2004).

3.5. O mercúrio no Brasil

No Brasil, o maior problema da contaminação do meio ambiente pelo mercúrio é nas áreas de garimpos de ouro, principalmente na região Amazônica. Vários estudos estão sendo realizados na região desde o início da corrida do ouro. Estima-se que aproximadamente três mil toneladas de mercúrio foram utilizadas na extração de ouro na região norte do país, nos últimos 20 anos. Acredita-se que do total empregado, 62% tenha sido lançado ao ambiente (Vieira e Passareli, 1996; Câmara et al, 1998; Souza de Barbosa, 2000).

O uso do mercúrio em garimpos de ouro também é verificado em outras regiões brasileiras, como no Pantanal e em Minas Gerais, e tem sido objeto de muitos trabalhos. O total descontrolado da utilização deste metal na amalgamação do ouro resulta em uma preocupante contaminação ambiental de dimensões ainda desconhecidas. Estudos realizados pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) verificaram que a garimpagem de ouro tem sido responsável por emissões de mercúrio no solo, no ar e na água superiores a 100 toneladas anuais (Câmara, et al., 1996; Azevedo, 2003; Araújo, 2003).

Nos garimpos o mercúrio metálico é lançado no meio ambiente diretamente nas drenagens como resíduo líquido do processo de amalgamação e, como vapor resultante da queima do amálgama nos garimpos e nas lojas de compra e venda de ouro (Silva, 1993, citado por Silva et al., 2005).

O Brasil não produz mercúrio, sendo a sua importação e comercialização controladas pelo IBAMA, que estabelece a obrigatoriedade do cadastramento das pessoas físicas e jurídicas que importem, produzam ou comercializem o mercúrio metálico. O uso de mercúrio na atividade de extração de ouro é proibido no país, portanto o metal consumido nos garimpos é proveniente de contrabando, via Paraguai, Venezuela e Bolívia (Souza e Barbosa, 2000; Araújo, 2003).

Além dos estudos em regiões de garimpo de ouro, alguns estudos também foram realizados em centros urbanos com o intuito de verificar a presença de mercúrio na atmosfera proveniente de emissões de indústrias (Azevedo, 2003).

No município de Paulínia, Olivares (2003) estimou que são emitidos 147 kg/ano de mercúrio para atmosfera sendo os depósitos de resíduos urbanos a fonte que mais contribui, seguida da queima de combustíveis fósseis.

Estudos realizados no Estado de São Paulo demonstraram a presença de mercúrio nas águas do rio Mogi Guaçu, proveniente dos lançamentos de uma indústria de papel e de vários curtumes. Altos índices de mercúrio também foram encontrados no rio Botafogo, em Recife, devido ao lançamento de efluentes de uma fábrica de cloro-soda. Nas Baías de Guanabara e Sepetiba, no estado do Rio de Janeiro, foram observados altos índices de Hg nas águas marinhas e na biota, principalmente devido ao lançamento de efluentes industriais e domésticos (Azevedo, 2003).

3.6. Impactos do Mercúrio no Meio Ambiente

Um fator muito importante nos impactos do mercúrio no meio ambiente é a sua habilidade resistir a processos naturais de degradação, podendo permanecer por muitos anos sem perder sua toxicidade (Azevedo, 2003).

No Brasil o nível máximo de mercúrio para águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável) é de $1\mu\text{gL}^{-1}$ de mercúrio, como estabelecido pela Portaria N° 518, do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004. Este é um valor bastante permissivo, uma vez que o valor basal para a concentração de mercúrio é da ordem de $0,0001\mu\text{gL}^{-1}$ a $0,003\mu\text{gL}^{-1}$ em águas doces, ou seja cerca de 1000 vezes menor (Horvat, 1993, citado por, Micaroni et al., 2000).

Os sistemas aquáticos ambientais são legislados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) que por meio da Resolução CONAMA N° 357, de 19 de março de 2005, classifica os corpos d'água. A classificação é feita num total de 13 classes de qualidade, sendo que a Resolução separa as águas doces (salinidade < 0,05%) em 5 tipos: Classe Especial e Classes 1 até 4, nas quais as restrições às impurezas diminuem conforme o número da classe aumenta. As águas salobras (salinidade superior a 0,05 % e inferior a 3%) são classificadas como Classe Especial e Classes 1 a 3, e finalmente as águas salinas (salinidade igual ou superior 3 %) também são classificadas em 4 classes: Classe Especial e Classes 1 a 3. A resolução também determina os valores máximos de mercúrio permitido para cada classe de qualidade, conforme apresentados na Tabela 3.9. A mesma legislação estabelece que enquanto não forem feitos os enquadramentos, as águas serão consideradas Classe 2. Dessa forma as águas do Ribeirão do Grama e de seus afluentes são classificadas como Classe 2.

Tabela 3.9. Valores máximos permitidos de mercúrio nas diferentes classes de corpos d'água

Classes	Mercúrio Total
Classe 1 - Águas Doces	0,2 µg/L Hg
Classe 2 - Águas Doces	0,2 µg/L Hg
Classe 3 - Águas Doces	2,0 µg/L Hg
Classe 1 - Águas Salinas	0,2 µg/L Hg
Classe 2 - Águas Salinas	1,8 µg/L Hg
Classe 1 - Águas Salobras	0,2 µg/L Hg
Classe 2 - Águas Salobras	1,8 µg/L Hg

Fonte: Ministério do Meio Ambiente (2005).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo – CETESB - publicou em 2001 o “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, no qual apresentou uma lista preliminar de valores orientadores para proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas, valores estes que foram reformulados em 2005 e apresentados pela DECISÃO DE DIRETORIA N°. 195-2005- E (CETESB, 2005).

O emprego de listas com valores orientadores é uma prática usual em países com tradição na questão do monitoramento da qualidade de solos e águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas. Os valores orientadores são

divididos em: Valor de Referência de Qualidade, Valor de Prevenção ou Alerta e Valor de Intervenção. Esses valores são definidos e têm a sua utilização como segue (Casarini, 2001; CETESB, 2005):

Valor de Referência de Qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, devendo ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas..

Valor Prevenção (VP): é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente

alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

A Tabela 3.10 a seguir mostra os valores orientadores para determinação de contaminação de mercúrio, estabelecidos pela CETESB.

Tabela 3.10. Valores orientadores para solo e água subterrânea para detecção de contaminação por mercúrio

Referência de Qualidade	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco)			Água subterrânea (µg.L ⁻¹)
	Prevenção	Intervenção		Intervenção
		Agrícola	Residencial	Industrial
		APMax		
0,05	0,5	12	36	70
				1

Fonte: CETESB (2005)

Estudo realizados pela Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) nos solos da região de Descoberto avaliaram os valores normais de mercúrio no solo (background). Para avaliação do *background* de mercúrio no solo da região, foram coletadas duas amostras da camada superficial do solo, pela FEAM, e duas amostras de solo coletadas pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), em setembro de 2003, obtendo-se através da concentração média dessas amostras coletadas um valor normal de mercúrio da região igual a 0,305 mg/kg. Assim, para efeitos de avaliação ambiental da presença de mercúrio no solo da região em estudo será considerado um valor de 0,30 mg/kg como valor normal (background) desse metal (FEAM, 2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

A área de estudo está situada na zona rural do município de Descoberto, Zona da Mata de Minas Gerais, a montante de sua sede, no vale do Ribeirão do Grama, a cerca de 5 km da área urbana da cidade. A Figura 4.1 mostra um mapa de localização do município de Descoberto. A foto da Figura 4.2 mostra uma vista geral do vale do Ribeirão do Grama. A Figura 4.3. mostra o mapa topográfico da área de estudo, em que se pode localizar a área inicialmente afetada, o ponto de captação de água da COPASA, e a área urbana de Descoberto.

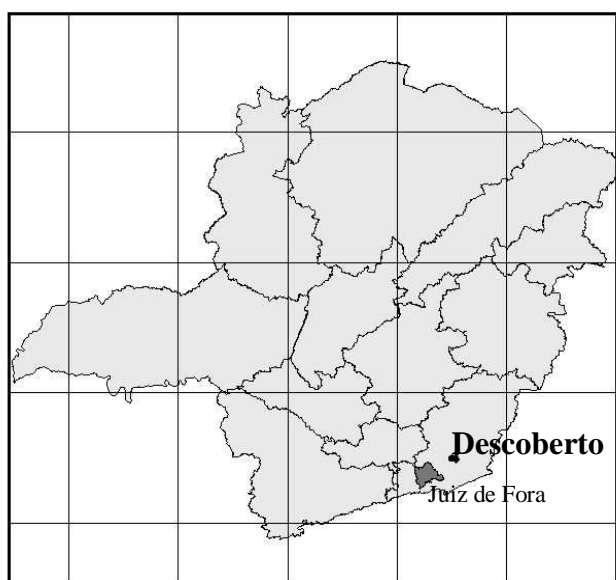


Figura 4.1. Mapa de localização do município de Descoberto no Estado de Minas Gerais.



Figura 4.2. Vista geral do vale do Ribeirão do Grama, Município de Descoberto, MG.

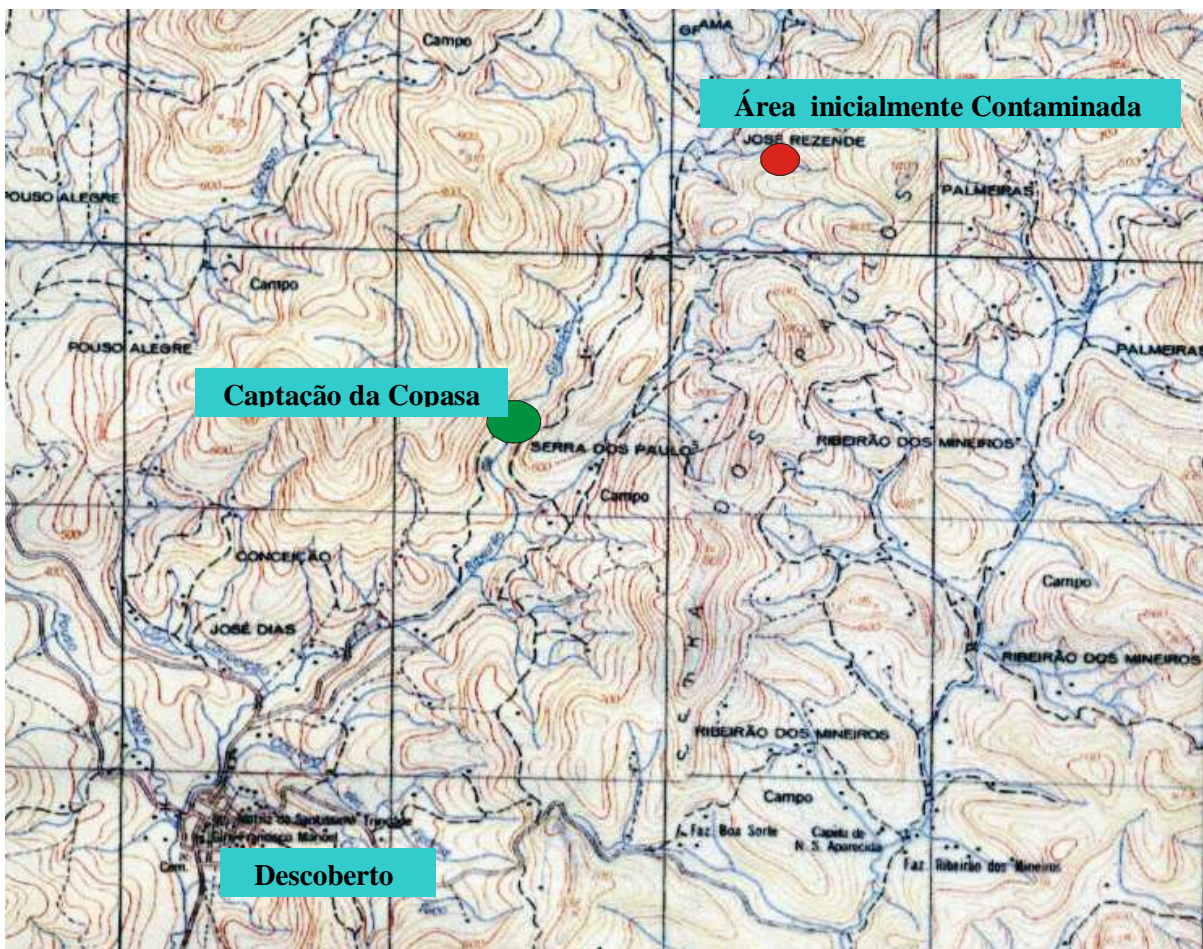


Figura 4.3. Mapa topográfico da calha do Ribeirão do Grama, em que se pode observar a área urbana de Descoberto e a localização do ponto de captação de água da COPASA e a área inicialmente contaminada por mercúrio.

4.2. Material

Para a realização das coletas de amostra de água na calha do Ribeirão do Grama foi utilizada uma haste coletora de amostra em fibra de vidro com abraçadeira compatível aos frascos de 500 mL, com rosca. Para as coletas de amostras de solo e de sedimentos da calha dos corpos de água foi utilizado trado de aço inox, amostrador de plástico com esfera (tipo bailer) e sacos de polietileno.

As fotos das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram fotos da haste coletora de água com o frasco na ponta, o amostrador de sedimento, e o trado de aço, respectivamente.



Figura 4.4. Foto mostrando a haste com o frasco na ponta, para coleta de amostras de água.



Figura 4.5. Foto do amostrador de sedimento.



Figura 4.6. Foto do trado de aço inox.

4.3. Metodologia

A elaboração deste trabalho foi baseada no manual de gerenciamento de áreas contaminadas, desenvolvido pela CETESB/GTZ, o qual utiliza uma metodologia que prevê, com o intuito de otimizar recursos técnicos e econômicos, a adoção de uma estratégia constituída por etapas seqüenciais, em que a informação obtida em cada etapa é a base para a execução da etapa posterior.

Os trabalhos foram constituídos das seguintes etapas:

- coleta de dados de interesse – mapas, textos, dados de ensaios, etc., previamente existentes sobre a possível contaminação por mercúrio na área de Descoberto;
- definição das áreas de interesse;
- identificação de áreas potencialmente contaminadas;
- avaliação preliminar
- investigação detalhada.

Na etapa inicial, foram definidos os limites da região a serem abrangidos pelo presente estudo que, neste caso, foi todo o vale do Ribeirão do Grama, a montante da captação de água da COPASA, até os seus divisores de água.

Após definir a área de interesse, promoveu-se a identificação das áreas potencialmente contaminadas, através de levantamento de dados existentes, visitas de campo e entrevistas com técnicos da prefeitura e moradores da região.

Dentre as informações de interesse levantadas, destacam-se:

- Identificação de possíveis pontos de disposição ou infiltração do mercúrio;
- acidentes ou incidentes ocorridos;
- formas de manuseio do mercúrio encontrado;
- reclamações da população;
- planta topográfica da região; e
- alterações realizadas na área.

A execução da etapa de avaliação preliminar teve o objetivo de fornecer um diagnóstico inicial das áreas potencialmente contaminadas. Para isso foram realizadas visitas de campo e coletas de amostra de solo e água.

A avaliação preliminar serviu para a definição das áreas mais críticas, que foram objeto de estudos mais detalhados na etapa de investigação detalhada, e também dos critérios a serem utilizados na investigação, tais como:

- profundidade a ser investigada;
- malha de investigação e coleta de amostras;
- definição dos pontos de coleta de amostras; entre outros.

Os dados obtidos foram interpretados, buscando a formulação de hipóteses sobre as características das fontes de contaminação e a distribuição espacial da contaminação.

Na etapa de investigação detalhada o objetivo principal foi o de quantificar a contaminação nas áreas selecionadas nas etapas anteriores, em função dos recursos financeiros e dos prazos disponíveis.

Definiu-se uma série de pontos de coleta de água e sedimento ao longo da calha do Ribeirão do Grama, e coletaram-se amostras de solo em uma área a jusante do ponto de inicial detecção de mercúrio, devido a informações de moradores da região de que nessa área também houve garimpagem de ouro (Figura 4.7), para a qual foi elaborada uma malha de amostragem de solo e água (Figura 4.8).

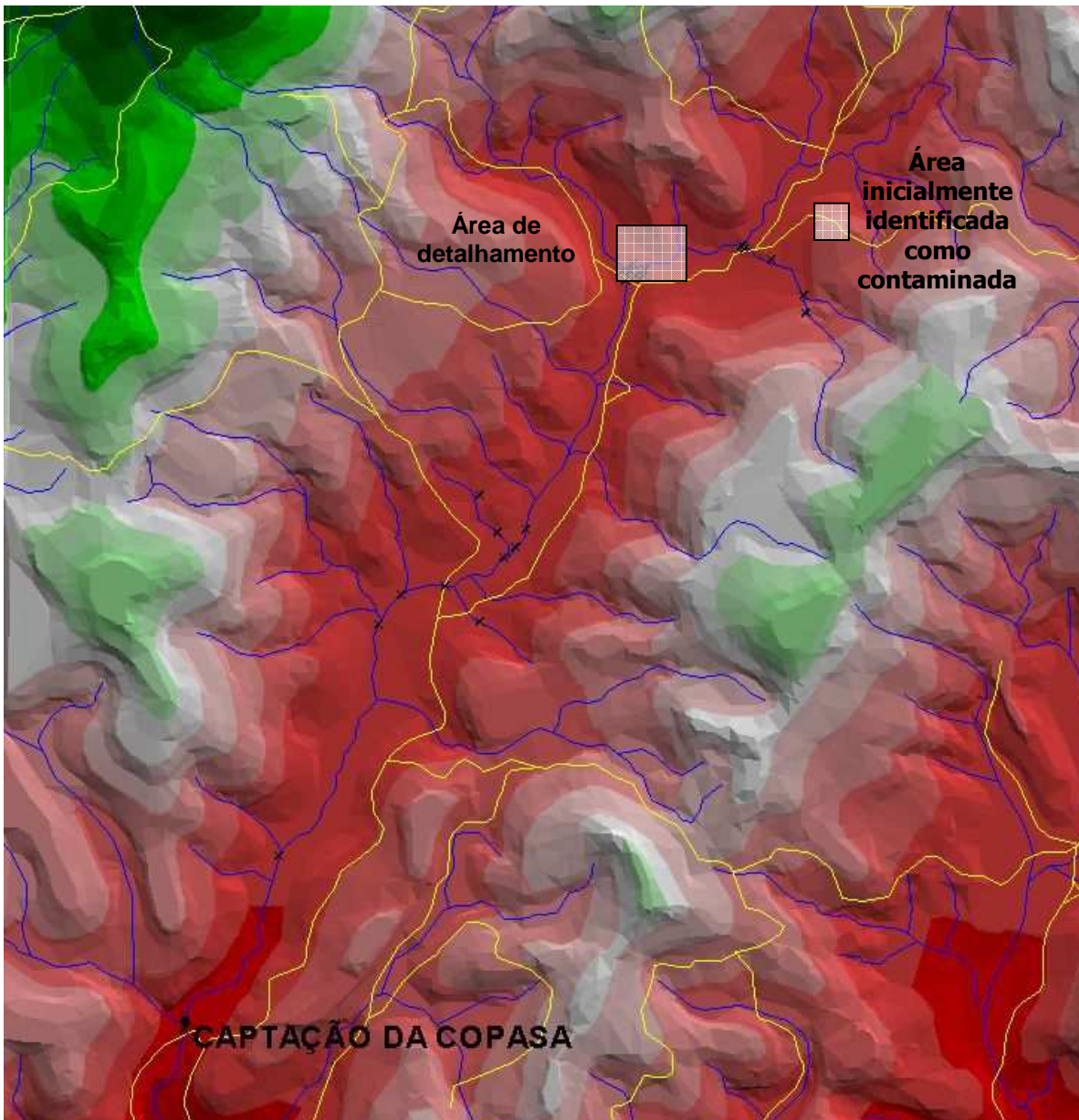


Figura 4.7. Modelo de Elevação do vale do Ribeirão do Grama, indicando a localização da área inicialmente identificada como contaminada e da área detalhada.

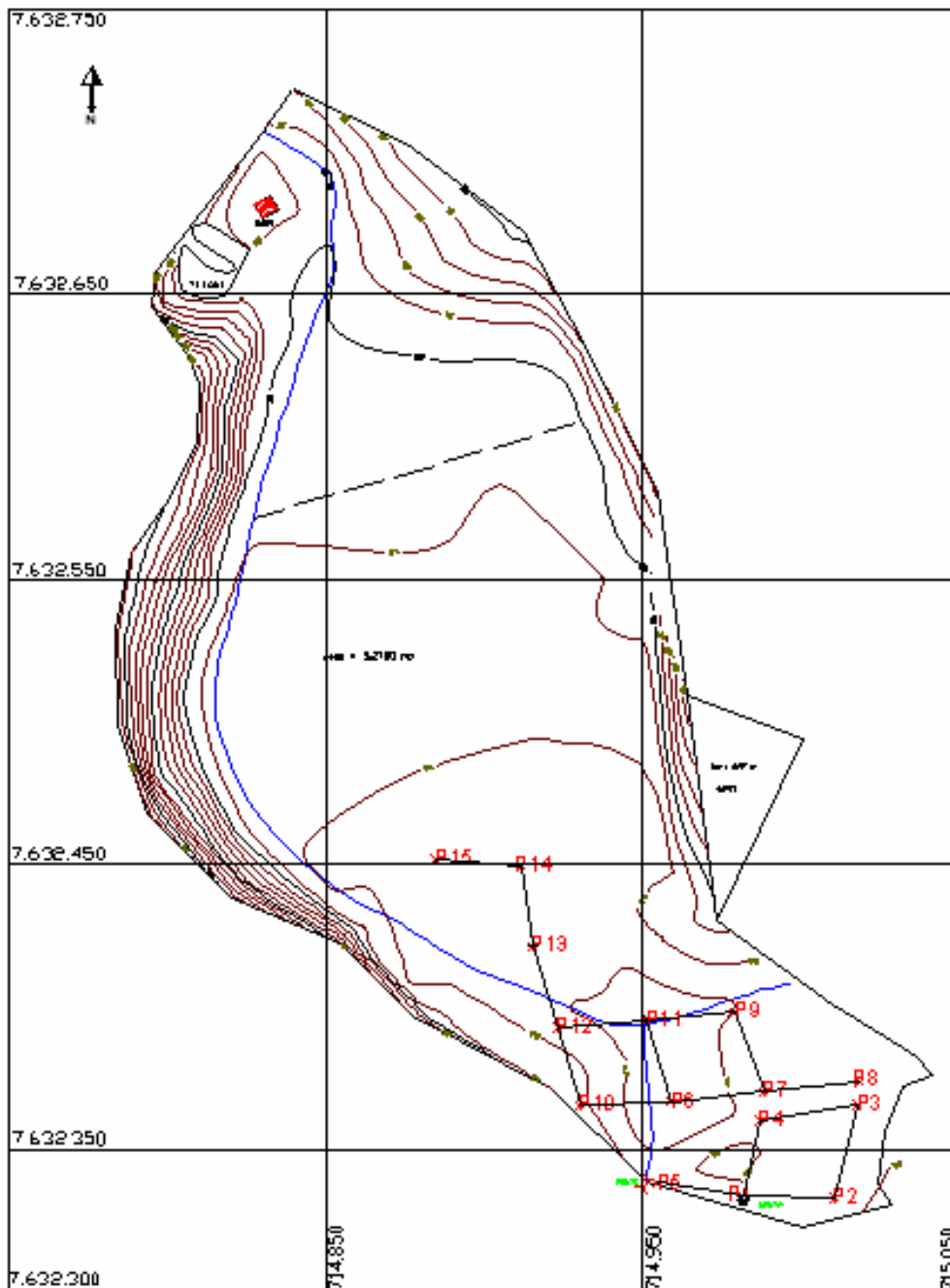


Figura 4.8. Mapa de detalhe da área mais a jusante no Ribeirão do Grama, mostrada na Figura 4.7, indicando os pontos de amostragem de solo.

Assim, a metodologia utilizada é constituída basicamente pelo plano de amostragem, coleta de dados e amostras na área contaminada, análise química das amostras e interpretação dos resultados.

4.4. Coleta de Amostras

As amostras de solo, água e sedimento foram recolhidas na Zona Rural do município de Descoberto, no vale do Ribeirão do Grama, a montante da captação da COPASA. As amostragens foram realizadas em fevereiro (período chuvoso), em julho (período seco) e em novembro (período chuvoso) de 2005.

A coleta de água foi realizada com uma haste coletora e as amostras foram acondicionadas em garrafas de plásticos de 500 mL. A coleta das amostras de solo foi realizada utilizando-se um amostrador manual tipo “trado” de aço. No caso das amostras de sedimento, estas foram recolhidas com amostrador de plástico com esfera (tipo bailer). Todas as amostras foram devidamente etiquetadas, sendo adotados procedimentos para evitar a contaminação cruzada entre as amostras coletadas.

Na primeira campanha foram coletadas 12 amostras de água em pontos distintos (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11 e A12) também foram coletadas amostras de solos em 15 pontos (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14 e P15) a cinco profundidades (0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80cm, 80-100 cm), perfazendo um total de 61 amostras e 7 amostras de sedimentos em 3 pontos diferentes (S1, S2 e S3). Para a segunda campanha, ampliou-se o número de pontos de coleta de amostras de água (B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10 e B11), de maneira a investigar a origem da contaminação verificada em algumas amostras da primeira campanha. Nessa campanha não foi possível realizar as coletas das amostras de solo para os mesmos intervalos de profundidade da campanha anterior, assim, em função de problemas operacionais foram realizadas coletas apenas nas profundidades de 0-30 cm e de 30-60 cm, perfazendo um total de 16 amostras de solo em 8 pontos e 3 amostras de sedimentos. A terceira campanha foi realizada com o objetivo de aumentar o volume de dados existentes, comparar os resultados obtidos nas campanhas anteriores, e permitir a avaliação da influência do regime de chuvas sazonal sobre os teores de contaminação, sendo coletadas mais 14 amostras de água e 10 amostras de sedimentos, sendo que, foram adicionados mais três novos pontos de coleta de sedimentos (S4, S5 e S6). A Figura 4.9 mostra a localização dos pontos de coleta das amostras de água e sedimento.

A Figura 4.9 mostra os locais e os nomes das amostras coletadas.

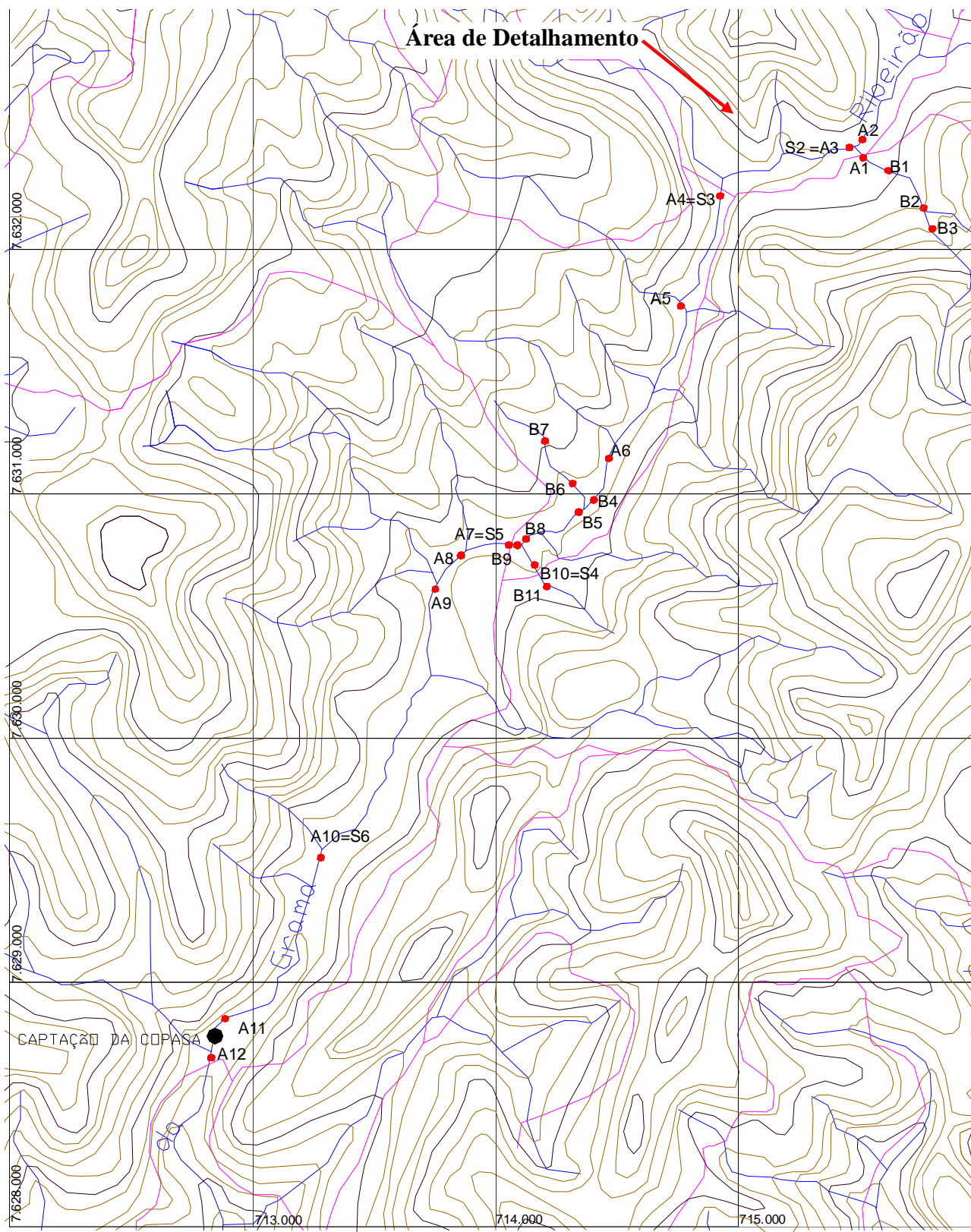


Figura 4.9. Mapa com a localização das amostras.

4.5. Análises Realizadas

Para realização das análises foi utilizada uma metodologia específica para as amostras de água e uma outra metodologia para as amostras de solo e sedimento.

4.5.1. Análises das amostras de água

Nas amostras de água foram realizados análises de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), pH e teor de mercúrio total na água.

Os ensaios de DBO e pH foram realizados com o objetivo de correlacionar com os resultados das análises químicas de mercúrio. As análises de DBO, pH e teor de mercúrio na água foram realizadas no laboratório de Controle de Qualidade da Divisão de Água da Universidade Federal de Viçosa, de acordo com os procedimentos dispostos no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1998).

O princípio do método da análise da DBO consistiu em incubar a amostra em frascos especialmente utilizados para a DBO, à temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ no escuro por um período de cinco dias. No início e ao final do quinto dia mediu-se a concentração de oxigênio dissolvido (OD) presente na amostra e obteve-se por diferença a demanda requerida pelos microrganismos para a oxidação da matéria orgânica na amostra.

O princípio do método da análise de mercúrio na água (Método da Ditizona) foi o seguinte: os íons de Hg^{2+} reagem com a solução de ditizona (diticarbazona difenila) em CHCl_3 , formando um complexo (Hg-ditizonato) de cor laranja. O complexo é quantificado em espectrofotômetro a 492 nm e a concentração de Hg calculada com base numa curva padrão. A concentração mínima detectada é de 2 $\mu\text{g Hg/l}$, para uma amostra de 500 ml.

4.5.2. Ensaios em Solos e Sedimentos

As amostras de solo e sedimentos coletados no Ribeirão do Grama foram submetidas aos seguintes ensaios:

- Granulometria conjunta (peneiramento e sedimentação);

- Teor de mercúrio.

O ensaio de granulometria conjunta (peneiramento e sedimentação) real dos grãos foram realizados com o objetivo de correlacionar com os resultados das análises químicas de mercúrio. Para facilidade de operação optou-se por análise apenas das amostras coletadas nas profundidades de 0-20 cm. Esses ensaios foram realizados no Laboratório da Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa e do teor de mercúrio foram realizados no Laboratório do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Para a realização da granulometria conjugada foi utilizada a norma 7181 (ABNT) e para a determinação da massa específica do solo foi utilizada a norma 6508 (ABNT).

Para a determinação do teor de mercúrio nas amostras de solo e de sedimento adotou-se a metodologia descrita por MALM et al. (1989).

A metodologia consiste em descongelar as amostras à temperatura ambiente, tritura-las e homogeneizá-las. Seguidamente pesa-se cerca de 1,0000 g de amostra, e adiciona-se em banho de gelo 15 mL de uma mistura de H_2SO_4/HNO_3 2:1(v/v), coloca-se em banho de água a 60°C até suspensão clara (\pm 30min). Retiradas do banho de água adiciona-se em banho de gelo cerca de 15mL de $KMnO_4$ a 5% (m/v) e deixa-se em repouso durante 15 minutos, logo em seguida adiciona-se 5mL de $K_2S_2O_8$ a 5% (m/v) e coloca-se em banho de água a 95°C durante duas horas. Espera-se que se arrefeça e filtra-se, de seguida adiciona-se 6mL de NH_2OH HCL a 5% (m/v) no momento de fazer a leitura no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) com geração de hidretos.

5. RESULTADOS

5.1. Resultados das análises de água

Os ensaios de pH, e DBO foram realizados apenas nas amostras coletadas na primeira campanha. A Tabela 5.1 mostra os resultados de pH e DBO medidos nas amostras de água coletadas no Ribeirão do Grama.

Tabela 5.1. Resultados do pH e DBO das amostras de água

Amostras	pH	DBO
A1	7,08	1
A2	7,11	0
A3	7,18	1
A4	6,87	1
A5	6,84	1
A6	6,82	1
A7	6,68	0
A8	6,71	1
A9	6,79	1
A11	7,15	2
A11 Tratamento	6,89	0

Os resultados dos teores de mercúrio encontrados nas amostras de água são apresentados na Tabela 5.2. e no gráfico da Figura 5.1.

Tabela 5.2. Concentração de mercúrio na água

Amostras	1ª Campanha µg /L	2ª Campanha µg/L	3ª Campanha µg/L
A1	n.d.	1,2	n.d.
A2	n.d.	-	n.d.
A3	1,0	1,1	n.d.
A4	n.d.	-	n.d.
A5	n.d.	-	n.d.
A6	n.d.	-	n.d.
A7	3,0	1,2	4,3
A8	n.d.	-	1,1
A9	n.d.	-	n.d.
A10	n.d.	-	n.d.
A11	n.d.	-	2,8
A12	n.d.	-	0,7
B1	-	1,2	-
B2	-	n.d.	-
B3	-	n.d.	-
B4	-	0,1	-
B5	-	n.d.	-
B6	-	n.d.	-
B7	-	0,2	-
B8	-	0,6	0,3
B9	-	n.d.	n.d.
B10	-	n.d.	-
B11	-	n.d.	-

n.d.- não detectado

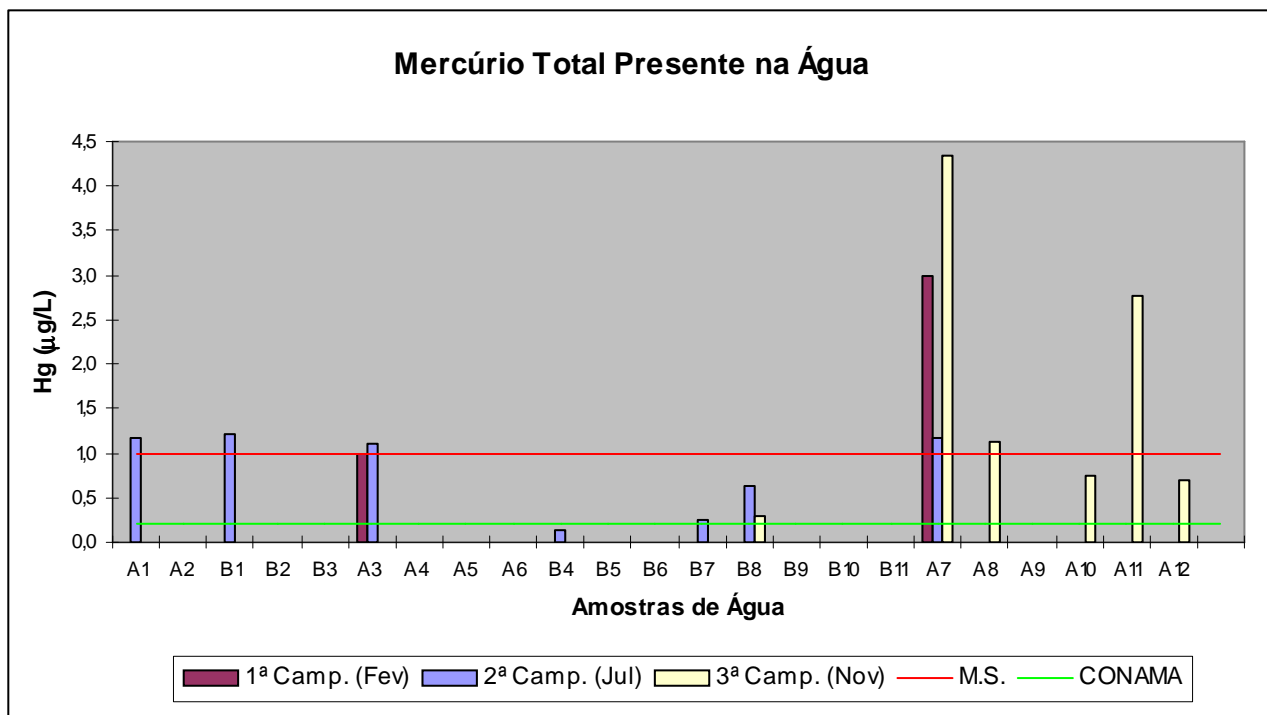


Figura 5.1. Teor de mercúrio presente nas amostras de água.

5.2. Resultados das análises de solo

A Tabela 5.3 mostra os resultados dos ensaios de granulometria conjunta realizados nas amostras de solos, que foram realizados apenas na primeira campanha. A Tabela 5.4 e o gráfico da Figura 5.2 mostram os resultados dos teores de Hg encontrados nas amostras de solo.

Tabela 5.3. Resultado do ensaio de Granulometria conjunta das amostras de solos e sedimentos

Amostra	Diâmetro das partículas	%	Amostra	Diâmetro das partículas	%
P1	Argila	37	P10	Argila	47
	Silte	29		Silte	43
	Areia	34		Areia	8
	Pedregulho	0		Pedregulho	3
P2	Argila	41	P11	Argila	34
	Silte	20		Silte	16
	Areia	39		Areia	46
	Pedregulho	0		Pedregulho	3
P3	Argila	36	P13	Argila	21
	Silte	28		Silte	43
	Areia	33		Areia	15
	Pedregulho	3		Pedregulho	21
P4	Argila	34	P14	Argila	23
	Silte	45		Silte	34
	Areia	19		Areia	40
	Pedregulho	2		Pedregulho	2
P5	Argila	42	P15	Argila	22
	Silte	25		Silte	28
	Areia	30		Areia	43
	Pedregulho	3		Pedregulho	7
P6	Argila	41	P16	Argila	28
	Silte	33		Silte	33
	Areia	20		Areia	37
	Pedregulho	7		Pedregulho	3
P7	Argila	36	S1	Argila	18
	Silte	38		Silte	22
	Areia	23		Areia	56
	Pedregulho	4		Pedregulho	4
P8	Argila	45	S2	Argila	4
	Silte	32		Silte	10
	Areia	17		Areia	70
	Pedregulho	6		Pedregulho	16
P9	Argila	25	S3	Argila	5
	Silte	22		Silte	9
	Areia	54		Areia	83
	Pedregulho	0		Pedregulho	2

Tabela 5.4. Resultados das análises químicas em solos

Identificação	1ª Campanha ppm	2ª Campanha ppm	Identificação	1ª Campanha ppm	2ª Campanha ppm
P1 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,052	0,204	P8 (0-20)	0,053	-
P1 (20-40)	0,035	-	P8 (20-40)	0,012	-
P1 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,035	0,168	P8 (40-60)	0,003	-
P1 (60-80)	0,023	-	P8 (60-80)	0,007	-
P1 (80-100)	0,0212	-	P8 (80-100)	0,036	-
P2 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,227	0,219	P9 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,047	0,090
P2 (20-40)	0,178	-	P9 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,021	0,187
P2 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,045	0,204	P9 (60-80)	0,079	-
P2 (60-80)	0,128	-	P9 (80-100)	n.d.	-
P3 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,042	0,149	P10 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,036	0,086
P3 (20-40)	0,031	-	P10 (20-40)	0,108	-
P3 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,070	0,100	P10 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,023	0,184
P3 (60-70)	0,036	-	P10 (60-80)	0,018	-
P4 (0-20)	0,083	-	P11 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,045	0,237
P4 (20-40)	0,047	-	P11 (20-40)	0,062	-
P4 (40-60)	0,074	-	P11 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,052	0,346
P4 (60-70)	0,033	-	P11 (60-80)	0,052	-
P5 (0-20)	0,033	-	P12 (30-50)	0,025	-
P5 (20-40)	0,038	-	P12 (50-70)	0,029	-
P5 (40-60)	0,040	-	P12 (70-90)	0,022	-
P5 (60-80)	0,040	-	P13 (0-20)	0,041	-
P5 (80-100)	0,025	-	P13 (20-40)	0,028	-
P6 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,047	0,242	P13 (40-60)	0,031	-
P6 (20-40)	0,125	-	P13 (H2O)	0,007	-
P6 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,024	0,203	P14 (0-20)	0,037	-
P6 (60-80)	0,037	-	P14 (20-40)	0,041	-
P6 (80-100)	0,081	-	P15 (20-40)	0,030	-
P7 1ª(0-20) e 2ª(0-30)	0,050	0,125	P15 (40-60)	0,031	-
P7 (20-40)	0,091	-	P15 (60-80)	0,016	-
P7 1ª(40-60) e 2ª(30-60)	0,040	0,145			
P7 (60-80)	0,034	-			
P7 (80-100)	0,030	-			

n.d. – não detectado

Mercurio Total Presente no Solo

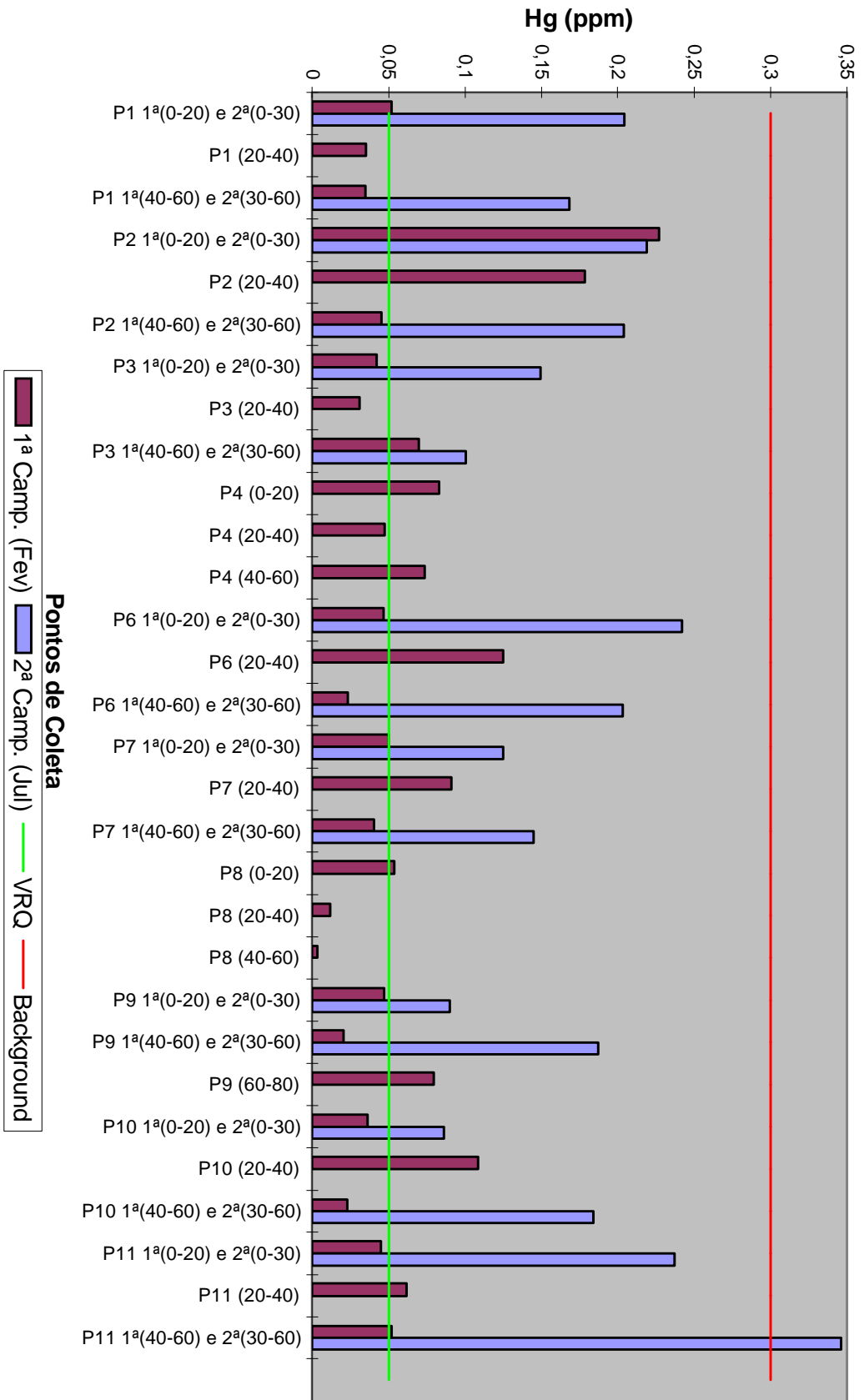


Figura 5.2. Teor de mercúrio presente nas amostras de solo.

5.3. Resultados das análises de sedimentos

Os resultados das análises de sedimentos são apresentados na Tabela 5.5 e no gráfico da Figura 5.3.

Tabela 5.8. Resultados das análises químicas em sedimentos

Identificação	ppm 1ª Camp.	ppm 2ª Camp.	ppm 3ª Camp.
S1 (0-20)	0,020	0,300	0,430
S1 1ª(20-40) e 2ª(0-50)	0,029	-	0,420
S1 (40-60)	0,026	-	0,510
S1 (60-80)	0,023	-	0,260
S1 (80-100)	0,066	-	0,260
S2 2ª(0-50)	n.d.	0,026	0,170
S3 2ª(0-50)	n.d.	0,033	0,110
S4	-	-	0,280
S 5	-	-	0,210
S6	-	-	0,480

n.d. – não detectado

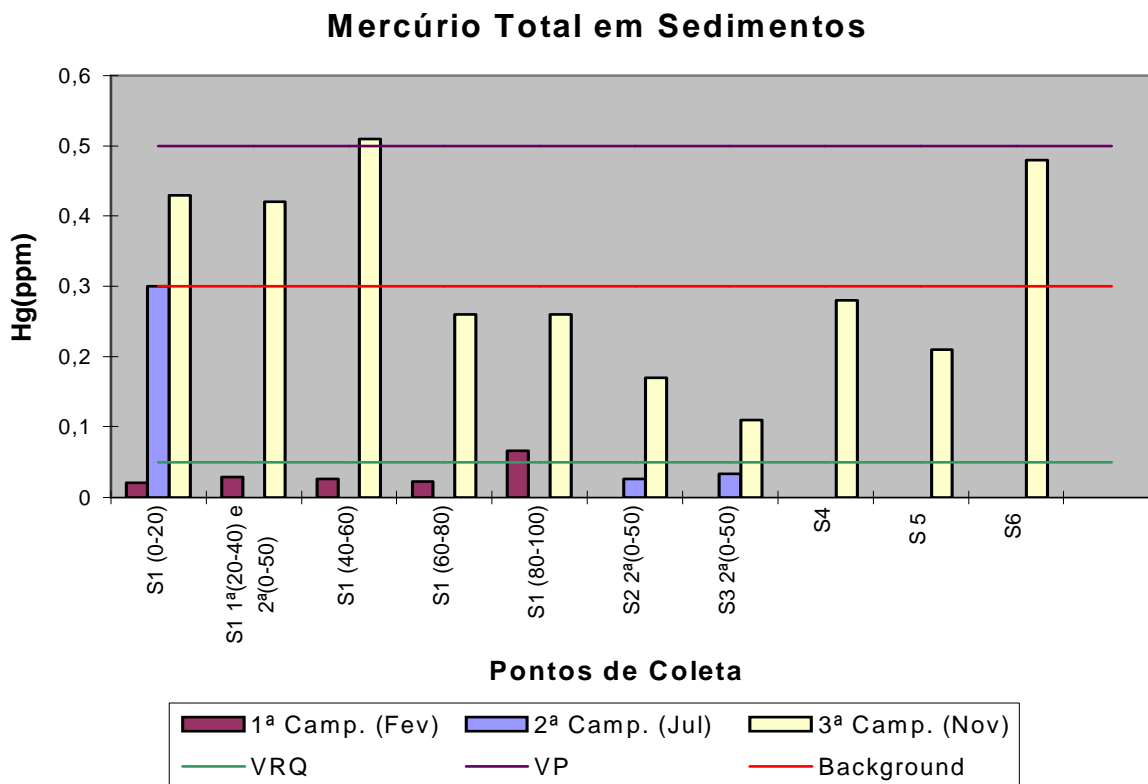


Figura 5.3. Teor de mercúrio presente nas amostras de sedimento.

6. DISCUSSÃO

Os trabalhos desenvolvidos na região confirmam a presença de mercúrio em quantidades consideráveis. As análises químicas realizadas nas amostras de água (41 amostras) apresentaram, em sua maioria concentrações valores inferiores aos limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde para o consumo humano (1mg/L). Em quatorze (14) das quarenta e uma (41) amostras analisadas, foi identificada concentração de mercúrio acima do valor máximo permitido para conservação do equilíbrio natural definido pela Resolução CONAMA N° 357, de 19 de março de 2005 (0,2 µg/L), e dessas em sete (7) foi verificada concentrações maior que o limite para o consumo humano.

No ponto de coleta A7 altos teores de mercúrio foram observados nas três campanhas de coleta. A montante deste ponto na calha do Ribeirão do Grama existe um ponto, A6, que não apresentou teor de mercúrio identificável em nenhuma campanha. Contudo, nos pontos B7 e B8, localizados em afluentes do Ribeirão do Grama, a jusante de B6 e a montante de B7, foram encontrados teores de mercúrio acima de 0,2 µg/L. Esses resultados sugerem uma acumulação de mercúrio no ponto A7 devido ao recebimento de carga dos dois afluentes e à existência de outras fontes poluidora.

A detecção de um teor de mercúrio igual a 2,8 µg/L no ponto A11, é preocupante pois esta amostra foi coletada no canal onde é realizada a captação de água para abastecimento do município de Descoberto, sendo necessário novas investigações neste ponto para confirmar a contaminação. Em relação ao ponto A7 é urgente determinar a proveniência do mercúrio, dada a sua elevadíssima concentração, pois esta água alimenta o gado, irriga os campos, tornando-se motivo de preocupação, em função da toxicidade do metal.

Os resultados obtidos na avaliação da contaminação do solo indicam a presença de mercúrio na área avaliada com concentrações superiores ao Valor de Referência de Qualidade (VRQ) proposto pela CETESB (0,05 ppm) para solos agrícolas, mas abaixo do Valor de Prevenção. Considerando o valor natural (background) verificado para a região (0,3 ppm) apenas uma amostra apresentou concentração superior a tal, mas deve ser observado que esse valor de background é consideravelmente elevado se observado o Valor de Referência da Qualidade (0,05 ppm) sugerido pela CETESB para o Estado de São Paulo. Também pode ser observado um aumento nos teores de mercúrio no período de estiagem, este fato era de se esperar em função de menor percolação de água no perfil de solo e nos sedimentos e, portanto, menor lixiviação de mercúrio.

Os resultados demonstram que existe uma contaminação da drenagem superficial representado pelo Ribeirão do Grama e alguns de seus afluentes. Também foi possível verificar que com o aumento das chuvas ocorreu um aumento nos teores de mercúrio presentes nas águas e nos sedimentos e uma diminuição dos teores de mercúrio no solo, fato que pode ser associado a maior lixiviação do mercúrio presente no solo devido ao maior volume de água que percola pelo solo.

Os sedimentos também apresentaram valores de mercúrio acima do Valor de Referência de Qualidade, sendo esses valores consideravelmente altos, comprovando a alteração química desse meio.

Todas as amostras de sedimentos coletadas na última campanha apresentaram concentrações de mercúrio acima dos valores aceitáveis, e também significativamente superiores às concentrações de mercúrio encontrada nas águas superficiais do Ribeirão do Grama. Observando as concentrações de mercúrio nos sedimentos é possível verificar que a diminuição da velocidade de escoamento da água provoca uma acumulação de mercúrio nos sedimentos. Esses fatos também sugerem que o mercúrio presente no solo é carregado pelas águas para o leito do curso d'água.

A metodologia adotada permitiu verificar a existência de elevados teores de mercúrio nas águas superficiais do Ribeirão do Grama e teores consideráveis em solos e sedimentos. No caso dos solos e sedimentos, os teores estão abaixo dos valores de prevenção, mas devem ser monitorados.

No caso dos teores encontrados na água, os níveis estão acima dos limites estabelecidos para o equilíbrio natural e em alguns pontos acima do limite para

consumo humano indicando que o uso destas águas para o consumo humano e animal deve ser restringido.

O fato de não haver qualquer uso do solo na região que justifique teores tão elevados de mercúrio na água nos faz supor que estes valores devem estar, por conseqüência, relacionados a algum processo de contaminação do terreno. A justificativa mais plausível é aquela descrita no início desta tese, devido à mineração de ouro em tempos do império.

De acordo com fatos históricos as atividades de garimpo de ouro na região de Descoberto foram desenvolvidas por meio da amalgamação do mercúrio, esse tipo de atividade resulta em perdas elevadas de mercúrio para o meio ambiente, o que provavelmente deu origem a contaminação na área identificada em dezembro de 2002. De acordo com moradores locais também houve garimpagem de ouro em outros pontos da bacia do Ribeirão do Grama. A evaporação do mercúrio e conseqüente deposição no solo também pode ter contaminado outras áreas na bacia. Esses fatos sugerem a hipótese de outras áreas estarem contaminadas por mercúrio e, devido ao fato deste permanecer retido no solo por longo período, o mercúrio presente nestes solos estão constantemente liberados para o meio aquático podendo ser assimilada a biota e conseqüentemente atingindo ao homem.

Como existe a possibilidade de outros locais contaminados por mercúrio na região, sugere-se que estudos sejam realizados em outras áreas, a fim de verificar a extensão da contaminação e os ambientes atingidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADENIJI, A. **Bioremediation of arsenic, chromium, lead, and mercury**. National Network of Environmental Management Studies Fellow for U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, 2004.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 19**. Washington. WEF, AWWA, 1998.
- ARAUJO, P.HL.. **A contaminação mercurial dos rios brasileiros e o direito da população à saúde e a um meio ambiente equilibrado**. 2003. 62 p. Monografia (Especialização em Direito Sanitário para Profissionais de Saúde). Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Brasília, 2003.
- AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Carlos, RIMA, São Paulo, 292 p., 2003.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química. Nova**, Vol. 27, No. 4, 593-600, 2004.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução No 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2005.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria N.º 518, DE 25 de março de 2004. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=10959>. Acesso em: 02 jun. 2005.
- CÂMARA, V. M. et al. **Contaminação ambiental por mercúrio metálico na região amazônica**: subsídios para um programa de vigilância das populações expostas. Centro Pan-Americano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente – CEPIS. Disponível em: <http://www.bireme.br/bvstox/E/etext06.htm>. Acesso em: 19 abr. 2005.

- CÂMARA, V. M. et al. Metodologia para prevenir exposição ao mercúrio em adolescentes de garimpos de ouro em Mariana, Minas Gerais, Brasil. CEPIS - **Caderno de Saúde Pública**. Vol.12. N.2, Rio de Janeiro. Abr./Jun., 1996.
- CANADA, Submission by Canada to UNEP Global Mercury Assessment, 2001.
- CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L.; LEMOS, M. M. G. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. CETESB/GTZ. 2.ed. São Paulo, 2001. 247p.(Série Relatórios Ambientais)
- CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L.; LEMOS, M. M. G. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. CETESB, 2001. 103p. (Série Relatórios Ambientais)
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: 02 dez. 2005.
- EBADIAN, M. A et al.. **Mercury contaminated material decontamination methods**: Investigation and Assessment. Hemispheric Center for Environmental Technology (HCET) .Final Report. U.S. Department of Energy, Miami, 61p., 2001.
- ENVIRONMENT CANADA. Mercury and the environment. Disponível em <<http://www.ec.gc.ca/MERCURY/EH/EN/eh-b.cfm>>. Acesso em: 10 jun. 2005.
- FADINI, P. S. **Comportamento biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro (AM)**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente), **Diagnóstico da contaminação ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002**: relatório de progresso. Belo Horizonte – FEAM. Minas Gerais, 2005.
- HIGUERAS, P.; OYARZUN, R. **Contaminación, reales decretos, y el legado minero de España**. Disponível em <www.ucm.es/info/crismine/HTML_Almaden/Almaden_contaminacion.htm>. Acesso em: 15 ago.2005.
- HOLLY. **Mercury Pollutant Minimization Program**. Disponível em <<http://home.comcast.net/~hollywastewater>>. Acesso em: 12 de julho de 2005.

- HYPOLITO, R.; FERRER, L. M.; NASCIMENTO, S. C. Comportamento de espécies de mercúrio no sistema sedimento-água do mangue no município de Cubatão, São Paulo. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 19, n. 1, p. 15-24, 2005.
- JACOBI, P. **Tapajós, ouro e mercúrio. Fatos e boatos sobre a contaminação dos seus habitantes.** Disponível em: <<http://www.geologo.com.br/tapaouromercurio.asp>>. Acesso em: 19 abr. 2005.
- JOHANSEN, V. C.; HAWKINS; G. J. **Mercury emission and speciation from portland cement kilns.** Portland Cement Association, 17p., 2003. (PCA R&D Serial No. 2567^a).
- JORNAL TRIBUNA DE MINAS. Descoberto está sob alerta para conter contaminação. Juiz de Fora 29 de mar. 2003. Caderno Geral, p. 03.
- KITAHARA, S. E. et al. Mercúrio total em pescado de água-doce. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. 20(2):267-273, 2000.
- LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. **Journal of Geochemical Exploration**, v.58, n. 2-3, p. 223-229, 1997.
- LACERDA, L.D. et al. **Mercúrio em solos e sedimentos lacustres na região de Alta Floresta, MT.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999. (Série Tecnologia Ambiental; 23).
- MALM, O.; PFEIFFER, W. C.; BASTOS, W. R.; SOUSA, C. M. M. Utilização do acessório de geração de vapor frio para a análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Ciência e Cultura**, n. 41, v. 1, p. 88-92., 1989.
- MARINS, R. V.; PARAQUETTI, H. H. M.; AYRES, G. A. Alternativa analítica para especiação físico-química de mercúrio em águas costeiras tropicais. **Química Nova**, Vol. 25, No. 3, 372-378, 2002.
- MAYASA, **Documento informativo para la Evaluación Mundial del Mercurio.** Minas de Almadén y Arrayanes, 2001. Disponível em: <http://www.chem.unep.ch/MERCURY/2001-gov-sub/sub78govatt2.pdf>. Acessado em: 18 abr. 2002.
- MELAMED, R; VILLAS BÔAS, R. C. **Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. (Série Tecnologia Ambiental; 25).

- MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio: Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química Nova**, 23(4), 2000.
- MICHELAZZO, P. A. M.. **Monitoração das concentrações de mercúrio gasoso e particulado na atmosfera da região de Paulínea (SP)**. 2003. 64p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- MORITA, M.; YOSHINAGA, J.; EDMONDST, J. S. The determination of mercury species in environmental and biological samples: Technical Report. **Pure & Applied Chemistry**, Vol. 70, No. 8, pp. 1585-1615, 1998.
- NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental v. 1. – Salvador: CRA, 2001.
- NORTH CAROLINA. **TMDL Study Phase I: Mercury Loads to Impaired Waters in the Lumber River Basin**. Department of Environment and Natural Resources Division of Water Quality (NCDE)., North Carolina. 1999.
- OECD. **Risk reduction monograph no. 4: mercury** - Background and National Experience with Reducing Risk. Organisation for Economic Co-operation and Development, 1995. (Environment Monograph series no. 103).
- OLIVARES, Igor Renato Bertoni. **Emissões antrópicas de mercúrio para a atmosfera na Região de Paulínia (SP)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- PACYNA, E. G.; BARRETT, K. J.; PACYNA, J. M. **Comparison of emissions with concentrations in the air and precipitation of mercury, lead and cadmium measured at selected emep stations**. Norwegian Institute For Air Research, (EMEP/CCC-Note 1/2002), 2002.
- PORVARI, P. **Sources and fate of mercury in aquatic ecosystems**. Finnish Environment Institute, Finland: Helsinki 2003.
- RODRIGUES, M. L. K. et al. **Emprego de índices de poluição do grau de contaminação por mercúrio em sedimentos do Arroio Sapucaia e Rio dos Sinos, RS**. In: VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Vitória, 2002. ABES, 2002.
- SILVA, F. A et al. Determination of Hg in water by CVAAS using 2-aminothiazole modified sílica. **Eclética Química**., São Paulo, 30(3): 47-55, 2005.

- SOUZA, J. R.; BARBOSA, A. C. Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. Revista **Química Nova na Escola**, p.03. dezembro/2000.
- STEINNES, E., Mercury. In, Heavy Metals in Soils, Second Edition (BJ Alloway,. ed.), 1995.
- TAVARES, G. A. **Verificação da ocorrência de mercúrio total em lagoas marginais ao Rio Moji-Guaçu, São Paulo, através do uso de cores de sedimentos.** Dissertação de mestrado – Piracicaba: ESALQ, 2000.
- TRAVNIKOV, O.; RYABOSHAPKO, A. **Modelling of mercury hemispheric transport and depositions.** EMEP: MSC-E Technical Report 6/2002.
- U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). **Mercury study report to Congress.** Volume II: An Inventory of Anthropogenic Mercury Emissions in the United States, 1997.
- U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). **Mercury study report to Congress.** Volume III: Fate And Transport Of Mercury In The Environment, 1997.
- U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). **Mercury study report to Congress.** Volume V: Heath effects of mercury and mercury compounds, 1997.
- UNEP. United Nations Environment Programme: Chemicals. **Global Mercury Assessment, 2002.** Genebra,dez. 2002.
- VIEIRA, J. L. F.; PASSARELLI, M. M. Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão de corpos aquáticos por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor a frio. **Revista de Saúde Pública**, 30 (3), 1996
- YONEHARA, Fernando Seiji. **Desenvolvimento de um sistema em fluxo para pré-concentração e determinação fotométrica de mercúrio.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002