

Garimpo Metal pesado Floresta Contaminação por Mercúrio e o Caso da Amazônia Veneno Contaminação Rios

Jurandir Rodrigues de Souza e Antonio Carneiro Barbosa

Nos últimos anos a problemática da contaminação por mercúrio no Brasil, principalmente na Amazônia, tem sido bastante discutida. A partir do momento em que os dados reais sobre esta contaminação foram aparecendo como resultado de inúmeros projetos de pesquisadores nacionais e estrangeiros, algumas dúvidas foram sendo esclarecidas e novas informações foram colocadas na mesa de discussão. Dentro desta nova ótica alguns preconceitos foram quebrados, outros foram surgindo e propostas para a remediação da contaminação de mercúrio foram expostas. Este artigo apresenta uma breve exposição do problema do mercúrio no Brasil, com ênfase para a Amazônia, com o objetivo de enriquecer as discussões sobre a situação atual dessa contaminação, os seus riscos e as alternativas para o seu controle.

► contaminação por mercúrio, ribeirinhos, Região Amazônica ◀

3

A produção mundial de mercúrio é estimada em 10 mil toneladas por ano para uso nas mais diversas áreas, como indústrias, mineração e odontologia, sendo os principais produtores o Canadá, a Rússia e a Espanha. A emissão *natural* de mercúrio é devida à gaseificação da crosta terrestre, emissões vulcânicas e evaporação natural de corpos d'água. A mineração de ouro e prata, a extração de mercúrio, a queima de combustíveis fósseis e a fabricação de cimento são exemplos de fontes *antropogênicas* de mercúrio.

A utilização do mercúrio no processo de amalgamação do ouro já era conhecida pelos fenícios e cartagineses em 2.700 a.C. Caius Plinius, em sua "História Natural" (50 d.C.) descrevia a técnica de mineração do ouro e prata com um processo de amalgamação similar ao utilizado hoje nas minas de ouro.

Na América do Sul, o processo de extração de ouro utilizando o mercúrio é usado em países como o Brasil, Venezuela, Colômbia, Bolívia, Guiana Francesa, Guiana, Equador e Peru desde os anos 80.

O mercúrio na natureza

Átomos deste elemento ocorrem naturalmente em três estados de oxidação: Hg^0 , que é a substância simples, e duas formas oxidadas, Hg_2^+ (mercuroso) e Hg^{2+} (mercúrico).

A substância simples é um metal líquido prateado, à temperatura ambiente. Na natureza o mercúrio se apresenta como o minério cinábrio, que contém sulfeto de mercúrio (HgS). As transformações do mercúrio no meio ambiente envolvem uma série de reações químicas complexas denominadas de ciclo do mercúrio, que é mostrado de forma simplificada no Quadro 1.

A substância simples e os compostos orgânicos de mercúrio (alquilmercuriais) são solúveis em solventes não polares. O vapor de mercúrio é mais solúvel em sangue do que em água, onde é ligeiramente solúvel. A solubilidade em água de alguns compostos de

mercúrio segue a seguinte ordem crescente: $Hg(0)$, Hg_2Cl_2 , $Hg(CH_3)_2$ e $HgCl_2$.

Legislação brasileira sobre o mercúrio

O Brasil não produz mercúrio. A sua importação e comercialização são controladas pelo IBAMA por meio da portaria n. 32 de 12/05/95 e decreto n. 97.634/89, que estabelece a obrigatoriedade do cadastramento no IBAMA das pessoas físicas e jurídicas que "importem, produzam ou comercializem a substância mercúrio metálico".

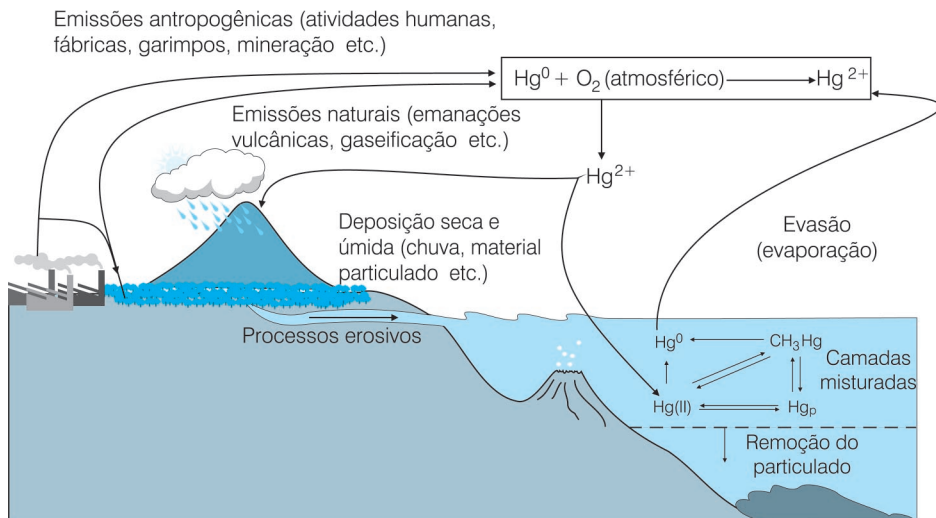
O uso do mercúrio metálico na extração do ouro é também regulamentado. O decreto 97.507/89 proíbe o uso de mercúrio na atividade de extração de ouro, "exceto em atividades licenciadas pelo órgão ambiental competente". Por outro lado, a obrigatoriedade de recuperação das áreas degradadas pela atividade garimpeira é igualmente regulamentada pelo decreto 97.632/89.

Toxicologia

Os efeitos tóxicos causados pelo mercúrio metálico são produzidos

A seção "Química e sociedade" apresenta artigos que focalizam diferentes inter-relações entre ciência e sociedade, procurando analisar o potencial e as limitações da ciência na tentativa de compreender e solucionar problemas sociais.

Quadro 1: O ciclo global do mercúrio



- Mercúrio de origem antropogênica (originário de atividades humanas, fábricas, garimpos, mineração etc.) e o natural (devido a emanções vulcânicas, gaseificação da crosta terrestre etc.) são lançados no meio ambiente (atmosfera, corpos d'água e solos).
- Principalmente em ambientes aquáticos, 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 o metilmercúrio e dimetilmercúrio). Os íons de mercúrio também podem ser reduzidos a Hg^0 .
- Parte dos átomos de mercúrio, sob determinadas condições climáticas, pode evaporar, quer pela ação da queima de florestas e de amálgamas com ouro, quer por emanções vulcânicas.
- Na atmosfera o mercúrio na forma metálica pode 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.

depois de sua oxidação no organismo e por causa de sua grande afinidade pelos grupos sulfidrilas das proteínas e, em menor grau, por grupos fosforilas, carboxílicos, amidas e aminas. Nas células, o mercúrio é um potente desnaturador de proteínas e inibidor de aminoácidos, interferindo nas funções metabólicas celulares. Ele causa também sérios danos à membrana celular ao interferir em suas funções e no transporte através da membrana, especialmente nos neurotransmissores cerebrais.

Por outro lado, estudos citogenéticos já realizados em pessoas contaminadas por Hg, em níveis considerados toleráveis pela Organização Mundial de Saúde (OMS), revelaram aumento significativo de quebras cromatídicas, com a possível interferência nos mecanismos de reparo do DNA. Este efeito pode resultar em quebras cromossômicas e em morte celular, o que justificaria o quadro progressivo de

deterioração mental nos indivíduos mais altamente contaminados.

Doenças causadas pelo mercúrio

O mercúrio penetra no organismo humano e se deposita nos tecidos, causando lesões graves, principalmente nos rins, fígado, aparelho digestivo e sistema nervoso central.

A exposição aguda, por inalação de vapores de mercúrio, pode acarretar em fraqueza, fadiga, anorexia, perda de peso e perturbações gastrointestinais.

A ingestão de compostos mercuriais, em particular cloreto mercúrico, provoca úlcera gastrointestinal e necrose tubular aguda.

A exposição excessiva ao Hg dá origem a reações psicóticas, como por exemplo delírio, alucinação e tendência suicida.

Os efeitos sobre a saúde humana, relacionados com a bioacumulação, a transformação e o transporte mundial do mercúrio inorgânico, se devem quase exclusivamente à conversão dos compostos de mercúrio em metilmercúrio (CH_3Hg).

Como o mercúrio chega ao homem

Existem duas maneiras do mercúrio chegar até o homem: ocupacional e ambiental. A primeira é mais conhecida e está ligada ao ambiente de trabalho, como mineração e indústrias, geralmente associada aos garimpos de ouro ou às fábricas de cloro-soda e de lâmpadas fluorescentes. Trata-se de uma contaminação pelas vias respiratórias, que atinge o pulmão e o trato respiratório, podendo ser identificada e quantificada pela dosimetria do mercúrio na urina.

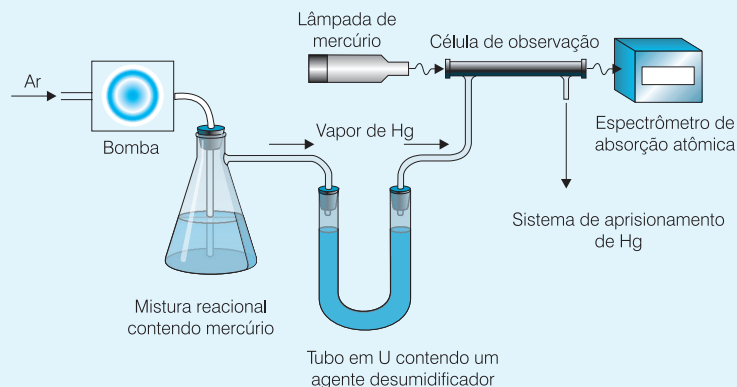
A contaminação ambiental, por sua vez, é provocada pela dieta alimentar, comumente pela ingestão de peixes de água doce ou salgada, e afeta diretamente a corrente sanguínea, provocando problemas no sistema nervoso central. Sua comprovação é feita facilmente pela determinação do mercúrio no cabelo ou no sangue.

A substância simples e os sais de mercúrio são os principais responsáveis pela contaminação ocupacional, enquanto os compostos orgânicos de mercúrio, predominantemente o metilmercúrio, são responsáveis pela contaminação ambiental. Uma característica comum às duas formas de mercúrio é que ambas podem atravessar a barreira placentária afetando seriamente o feto.

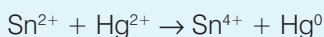
O mercúrio e os peixes

Fala-se muito em nível trófico e cadeia trófica. O termo trófico vem da raiz grega τροφή que significa alimento. A cadeia trófica, isto é, a cadeia alimentar, é formada em sua base inferior por microrganismos e peixes de espécies mais simples (de nível trófico baixo), ter-

Quadro 2: Como determinamos o mercúrio em amostras de cabelo, urina, peixe e sangue?



A amostra contendo íons de mercúrio é colocada no frasco reacional. A seguir, adiciona-se ácido sulfúrico e cloreto de estanho(II). Neste momento os íons de mercúrio são transformados em mercúrio metálico:



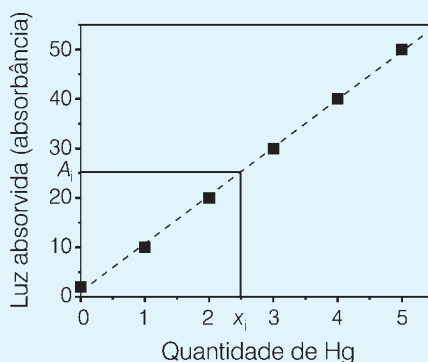
Utilizando o ar como gás de arraste, o vapor de mercúrio é conduzido até o sistema de detecção (célula de observação e espectrômetro de absorção atômica).

Após a interação do vapor com a luz de comprimento de onda específico do mercúrio, no interior da célula de detecção, o vapor é conduzido para um sistema de aprisionamento do mercúrio.

Quanto maior a quantidade de mercúrio no vapor, maior será a interação

com a luz. É possível montar um gráfico de quantidade de luz absorvida (absorbância) em função da quantidade de mercúrio.

Para uma leitura feita no espectrômetro (absorbância, A_i) obtém-se a correspondente quantidade de mercúrio contida na amostra (x_i), como mostrado abaixo.



minando por peixes predadores (de nível trófico elevado) e, finalmente, o homem, que se alimenta de peixes. As populações ribeirinhas da Bacia Amazônica são dependentes do consumo de peixe para o seu sustento, chegando a consumir em média 200 gramas por dia. Os peixes são concentradores naturais de mercúrio e a sua quantidade nestes animais depende do alimento, bem como da idade e do tamanho. Como consequência, a contaminação humana por mercúrio depende não somente da quantidade de peixe consumida como também da espécie escolhida.

Simplificando, há os peixes de nível trófico baixo, que são os herbívoros e detritívoros, os de nível trófico intermediário, os omnívoros, e finalmente os de nível trófico elevado, os piscívoros, tam-

bém chamados de carnívoros ou predadores. Os herbívoros (tambaqui, jatuarana, pirapitinga, pacu) se alimentam basicamente de sementes e de frutos, os detritívoros (bodo, jaraqui, curimatã, branquinha) se alimentam de matéria orgânica em decomposição e microrganismos associados à lama do fundo de lagos e margens de rios. Os detritos provindos da mata alagada, ninfas de insetos e zooplâncton são a base da alimentação dos omnívoros (aruanã, pirarara, cará, mandi, matrinchã, cuiucuiu). Os piscívoros se alimentam de outros peixes e por isso bioacumulam o mercúrio (dourada, filhote, piranha, tucunaré, surubim, pescada e pintado).

A contaminação por mercúrio na Amazônia

Após a sua utilização no processo

de extração do ouro, o mercúrio residual é descartado nas margens e nos leitos dos rios, no solo, ou é lançado na atmosfera durante o processo de queima do amálgama¹ (Figura 1). Estando disponível no meio ambiente, este mercúrio pode transformar-se no metilmercúrio (ciclo do mercúrio, Quadro 1). A metilação do mercúrio é o passo mais importante para a sua entrada na cadeia alimentar de organismos aquáticos, maiores bioconcentradores deste metal.

Hoje sabe-se que a velocidade de metilação realizada pelas bactérias é função de vários fatores, como o baixo pH da água, alta concentração de matéria orgânica dissolvida e baixo teor de material particulado, situação fácil de ser encontrada nos rios amazônicos. O pH do Rio Negro, por exemplo, é particularmente baixo, chegando a 3,8.

Cerca de 3 mil toneladas de mercúrio utilizadas nos garimpos de ouro da Amazônia, ao longo dos últimos 20 anos, vêm sofrendo oxidação e metilação nas condições propícias das águas e sedimentos dos rios, contaminando as populações ribeirinhas, através da ingestão de peixes.

Existem diversas pesquisas realizadas na Amazônia abordando a contaminação da população ribeirinha por mercúrio, mencionadas em sua maioria no artigo de Barbosa *et al.* (1997).

Em um período compreendido entre 1991 e 1993 foram analisadas



Figura 1: Queima de amálgama em mercado de Jacareacanga - Pará. Foto de Antonio C. Barbosa.

Tabela 1: Teores médios de mercúrio (τ) em peixes piscívoros da Amazônia.

Local	N	τ / (ng/g)
Rio Madeira	370	850
Rio Madeira	154	665
Rio Madeira	251	634
Rio Tapajós	118	498
Rio Tapajós	212	499
Rio Tapajós	73	511
Rio Tapajós	85	723
Rio Negro	113	780
Rio Negro	214	635
Total	1590	669

N = número de amostras analisadas.

amostras de cabelo de 270 ribeirinhos do rio Madeira, utilizando a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (Quadro 2). O teor médio de mercúrio no cabelo destes indivíduos foi 17,2 microgramas de mercúrio por grama de cabelo ($\mu\text{g/g}$), com valor máximo obtido de 303 $\mu\text{g/g}$. Foram analisados também cabelos de 51 pessoas da região, mas com baixo consumo de peixe (controles). Para estas pessoas, o teor médio foi de 4,1 $\mu\text{g/g}$, nível que pode ser considerado normal.

Estudos semelhantes foram realizados em populações ribeirinhas dos rios Tapajós (1986-1994 e 1993) e Negro (1998-1999). Os teores médios obtidos foram, respectivamente, 18,6 $\mu\text{g/g}$, 16,3 $\mu\text{g/g}$ e 20,3 $\mu\text{g/g}$, e os valores má-

ximos obtidos para estas populações foram 176 $\mu\text{g/g}$, 151 $\mu\text{g/g}$ e 59 $\mu\text{g/g}$.

O teor médio de mercúrio em cabelo obtido em vários projetos para populações da Amazônia foi de 19,1 $\mu\text{g/g}$, considerado elevado, merecendo atenção especial dos órgãos do governo responsáveis pelo meio ambiente e saúde da população brasileira. A Tabela 1 mostra a situação dos teores de mercúrio dos peixes piscívoros da Amazônia, de nível trófico elevado. Os resultados são transcritos principalmente do trabalho publicado por Malm (1998). O teor médio obtido para os piscívoros, 669 ng/g, está acima dos limites estipulados pela OMS. O consumo diário de peixes, durante um longo período, correspondente a 200 microgramas de mercúrio (isto é, consumo de 500 gramas de peixe contendo 400 ng/g de mercúrio), acarreta o acúmulo de 50 $\mu\text{g/g}$ de Hg no cabelo (OMS, 1990).

A Tabela 2 mostra a correspondência entre o consumo diário de mercúrio e o teor no cabelo, e respectivos indicadores. São apresentados também, para efeito de comparação, os teores médios de mercúrio encontrados em algumas populações ribeirinhas da Amazônia (Figura 2).

Soluções propostas

A eliminação do metilmercúrio e o desenvolvimento de sinais e sintomas de intoxicação dependem de fatores genéticos ainda desconhecidos que, de certa



Figura 2: Criança Kaypó da aldeia Gorotire, uma das populações ribeirinhas sob risco de contaminação por mercúrio. Foto de Iara Brasileiro.

forma, protegem o indivíduo da intoxicação. Estes fatores estão relacionados com o sexo, a idade, hormônios, a taxa de hemoglobina e a capacidade de indução das metalotioneínas, que podem funcionar como barreiras protetoras do cérebro e sobretudo do cerebelo, onde o acúmulo é mais pronunciado.

Existem algumas propostas relacionadas ao controle e remediação da poluição do mercúrio. No entanto, a questão do mercúrio passa antes por um processo de educação ambiental de todos os agentes envolvidos: garimpeiros, pescadores, índios, ribeirinhos e principalmente pela ação fiscalizadora da sociedade. A recuperação das áreas contaminadas por mercúrio em Minamata foi obtida com medidas drásticas, como pesadas multas para a empresa poluidora, proibição de pesca, compensação financeira para os pescadores e dragagem.

Enumeramos a seguir algumas propostas para o controle e remediação da poluição do mercúrio no Brasil:

- Uso de retorta e capelas nas casas de queima do amálgama;
- Maior eficiência no processo de garimpagem: calha mais adequada;
- Criação de centrais de bateamento;
- Reprocessamento dos rejeitos com altas concentrações de mercúrio;
- Recuperação das áreas degradadas;
- Educação ambiental e recomen-

Tabela 2: Indicadores e sintomas em função dos teores de mercúrio.

Indicador	Consumo diário de mercúrio		Teores de Hg em cabelo ($\mu\text{g/g}$)
	$\mu\text{g/kg}$ do indivíduo	$\mu\text{g/indivíduo}$ de 55 kg	
Dose de referência (EPA/OMS)	0,3	16,5	4
Máximo permitido (FAO/OMS)	0,5	27,5	7
Desenvolvimento anormal de crianças	0,7-1,5	38,5-82,5	10-20
Sintomas sub-clínicos	1,5-2,1	82,5-115,5	> 20
Sintomas clínicos - parestesia (OMS 1976)	2,4-5,5	132-302,5	> 50
Ribeirinhos da Amazônia	1,4	77,0	19,1

EPA = Agência para Proteção do Meio Ambiente – EUA

FAO = Organização para Alimento e Agricultura – Nações Unidas

dação para ingestão de peixes de baixo nível trófico;

- Monitoramento da contaminação nos diversos compartimentos ambientais.

Considerações finais

O mercúrio é um metal altamente tóxico e encontra-se disseminado em rios e solos da Amazônia, em grande parte devido à sua utilização na recuperação do ouro em garimpos de forma indiscriminada e sem qualquer controle. Publicações recentes, no entanto, comprovam também a presença natural do mercúrio em algumas regiões, sem histórico de atividade garimpeira, como é o caso do Rio Negro.

No Brasil, especialmente na Amazônia, o mercúrio metálico, sob a forma de vapor, é lançado na atmosfera pela queima do amálgama, enquanto no Japão o mercúrio despejado diretamente na Baía de Minamata foi o metilmercúrio. As condições dos rios da Amazônia, favorecendo a metilação do mercúrio, sugerem um cenário de contaminação contínua e crescente.

Os resultados de pesquisas na Amazônia apontam para teores de mercúrio preocupantes nos peixes piscívoros, com média de 669 ng/g, acima, portanto, dos 500 ng/g considerados pela OMS como limite máximo permitido para consumo. Como consequência deste resultado, é também elevado o teor de Hg em amostras de cabelo da população ribeirinha da

Amazônia (média de 19,1 µg/g), em cuja dieta o consumo do peixe é predominante.

Embora existam algumas propostas isoladas na tentativa de solucionar o extenso e grave problema da contaminação por mercúrio no Brasil, especialmente na Amazônia, entendemos que o pontapé inicial deveria ser uma grande campanha de conscientização ambiental, a começar pelos principais agentes poluidores, os garimpeiros.

Alguns cuidados deveriam ser tomados no processo de recuperação do ouro, evitando-se deixar resíduos de mercúrio no solo e no leito dos rios, procurando sempre queimar o amálgama¹ mercúrio-ouro em retortas, para que o vapor de mercúrio não vá para a atmosfera, assim evitando a degradação do meio ambiente na área de garimpo.

Nota

1. O termo “queima do amálgama” refere-se ao processo de separação do mercúrio metálico do amálgama mercúrio-ouro, por aquecimento usando um maçarico a gás.

Jurandir Rodrigues de Souza (rodsouza@unb.br), bacharel e licenciado em química pela Univ. de Brasília (UnB), doutor em engenharia de processos pela École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique de Toulouse, é docente do Instituto de Química da UnB. Durante 10 anos, foi professor na Fundação Educacional do Distrito Federal. **Antonio Carneiro Barbosa**, bacharel e licenciado em química pela Univ. Federal de Minas Gerais, licenciado em filosofia e bacharel e licenciado em letras clássicas pela FAFI, N.S.M., em Friburgo (RS) e doutor em química analítica pela École

Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris, é técnico do IBAMA em projeto de controle e monitoramento de substâncias perigosas. Foi docente do Instituto de Química da UnB até 1993.

Referências bibliográficas

BARBOSA, A.C.; GARCIA, A.M. e SOUZA, J.R. Mercury contamination in hair of riverine populations of Apicás Reserve in the Brazilian Amazon. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 97, n. 1-2, p. 1-8, 1997.

MALM, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, seção A, v. 77, p. 73-78, 1998.

OMS. *Environmental Health Criteria 101 - Methylmercury*. Geneva: Organização Mundial de Saúde, 1990.

Para saber mais

BARBOSA, A.C. Mercury in Brazil: present or future risks? *Ciência e Cultura - Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, v. 49, n. 1-2, p. 111-115, 1997.

LIMAVERDE FILHO, A.M. e CAMPOS, R.C. Redução seletiva aplicada à especiação de mercúrio em peixes: uma adaptação do método de “Magos”. *Química Nova*, v. 22, n. 4, p. 477-482, 1999.

MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S. e JARDIM, W.F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 487-495, 2000.

MOREIRA, J.C.; PIVETTA, F.R.; KURIYAMA, G.S.; BARROCAS, P.R.; NICOLA, F.L.G.; ROSA, F.C.G. e JACOB, S.C. A presença de mercúrio em casa constitui um risco de contaminação humana e/ou ambiental? Um relato de caso. *Química Nova*, v. 20, n. 4, p. 420-422, 1997.

Recursos Multimídia para Formação Inicial e Continuada de Professores de Química no Brasil

Dando continuidade ao programa Recursos Multimídia para Formação Inicial e Continuada de Professores de Química no Brasil, organizado pela Divisão de Ensino de Química e financiado pela Sociedade Brasileira de Química e pela Fundação Vitae, foram promovidos três mini-cursos “Química Nova na Escola: viabilização, usos e possibilidades”, nas cidades de São Paulo, Piracicaba e Belo Horizonte nos meses de agosto e setembro de 2000. A participação dos professores foi intensa, chegando a duplicar a proje-

ção inicial de inscritos, atingindo quase 500 professores nos três encontros. Nesses mini-cursos, editores de *Química Nova na Escola* apresentaram as diversas seções da revista, discutiram as possibilidades de sua utilização e receberam sugestões de temas para outros artigos. Em outra frente do programa, realizaram-se mini-cursos no X Encontro Nacional de Ensino de Química, realizado juntamente com o XX Encontro de Debates de Ensino de Química e o II Encontro Latino-Americano de Ensino de Química na cidade de Porto Alegre. Lá, registramos a participação de cerca de 1000 professores de química de todo o Brasil e alguns países da Amé-

rica Latina. Recentemente, *Química Nova na Escola* também esteve presente no IV Encontro Bahiano de Ensino de Química, realizado em Salvador, onde quase 300 professores participaram de mini-cursos, palestras e mesas redondas. Os eventos terão continuidade no ano de 2001, completando seu ciclo em uma capital da região Centro-Oeste. Os participantes dos encontros locais e regionais, assinantes de *Química Nova na Escola*, cursos de licenciatura em química e ciências no Brasil receberão gratuitamente um conjunto de materiais multimídia especialmente elaborado para professores de química. (M.G.)