



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

“DISTRITO GARIMPEIRO DE ALTA FLORESTA, UM ESTUDO DE CASO: DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS DE ÁREAS DEGRADADAS”

TESE APRESENTADA POR

JESUS DA SILVA PAIXÃO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: 28.2.2000

Comitê de Tese:

.....
JOSÉ FRANCISCO DA FONSECA RAMOS (Orientador)

.....
JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA

.....
OLAF MALM

Dedicatória

Ao meu filho Luan e minha esposa Berenice pelo apoio e compreensão na minha ausência, necessária a elaboração do presente trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Universidade do Estado de Mato Grosso e CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual não se faria possível a realização deste trabalho.

À equipe do Centro de Geociências, bibliotecárias e professores do Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA pela colaboração nos momentos necessários.

Ao Instituto Evandro Chagas/FNS/MS, na pessoa do Geól. Msc. Edilson Brabo pela contribuição na realização de análises espectrométricas e informações preciosas.

Ao Prof. Dr. R.R. Baker da University of Sheffield pela colaboração bibliográfica.

Ao Prof.Dr.Olaf Malm (UFRJ) pela contribuição na realização de análises espectrométrica.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1 - INTRODUÇÃO.....	5
2 - POLUIÇÃO METÁLICA.....	7
2.1 - GENERALIDADES.....	7
2.2 - CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	8
2.3 - PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS.....	11
2.4 - METAIS NO AMBIENTE.....	11
3 - MERCÚRIO.....	13
3.1 - GENERALIDADES.....	13
3.2 - PRODUÇÃO DE MERCÚRIO.....	14
3.3 - USOS DO MERCÚRIO.....	16
3.4 - CICLO GLOBAL DO MERCÚRIO.....	19
3.4.1 - Ciclo atmosférico do mercúrio.....	20
3.4.2 - Mercúrio no ambiente aquático.....	22
3.4.3 - Ciclo terrestre do mercúrio.....	28
3.5 - EFEITOS BIOLÓGICOS E FORMAS DE CONTAMINAÇÃO.....	31
4 – DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS DEGRADADOS.....	38
4.1 - GENERALIDADES.....	38
4.2 - CONCEITO E FATORES DE FORMAÇÃO DE SOLOS.....	39
4.3 - EVOLUÇÃO DE UM SOLO.....	42
4.4 - CONTAMINAÇÃO DE SOLOS.....	45
4.5 - ESTRATÉGIAS DE DESCONTAMINAÇÃO.....	49

4.5.1 - Fitorremediação	55
4.5.2 - Microorganismos na desintoxicação de solos	62
4.6 - DESCONTAMINAÇÃO MERCURIAL DE SOLOS	66
4.6.1 - Fitorremediação	68
4.6.2 - Microbiologia	68
5 - DISTRITO GARIMPEIRO ALTA FLORESTA	75
5.1 - LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	75
5.2 - FISIOGRAFIA	75
5.2.1 - Relevo	75
5.2.2 - Clima e hidrografia	79
5.2.3 - Vegetação	81
5.3 - EVOLUÇÃO DA EXPLORAÇÃO AURÍFERA REGIONAL	82
5.4 - GEOLOGIA	85
5.4.1 - Geologia regional	85
5.4.2 - Geologia local	90
5.5 - SOLOS	92
5.5.1 - Podzólico vermelho-amarelo	92
5.5.2 - Litólico distrófico	93
5.5.3 - Solos concrecionários	93
5.5.4 - Areias quartzosas	93
5.5.5 - Glei pouco húmico	94
5.5.6 - Latossolo vermelho-amarelo	94
5.6 - CONTAMINAÇÃO DE MERCURIAL	95
5.6.1 - Trabalhos anteriores	95
5.6.2 - Fontes de contaminação	96
5.6.2.1 - Lavra	98
5.6.2.2 - Beneficiamento	101
5.6.2.3 - Comercialização	103
5.6.3 - Mercúrio em solos	103
5.6.3.1 - Metodologia de amostragem	104

5.6.3.2 - Metodologia analítica.....	109
5.6.3.2.1 - Análise granulométrica.....	109
5.6.3.2.2 - Determinação da matéria orgânica.....	109
5.6.3.2.3 - Determinação do pH.....	110
5.6.3.2.4 - Determinação do sódio.....	110
5.6.3.2.5 - Determinação da capacidade de troca catiônica.....	110
5.6.3.2.6 - Análise mineralógica.....	110
5.6.3.2.7 - Microbiologia de solos.....	110
5.6.3.2.8 - Dosagem de mercúrio.....	111
5.6.4 - Mercúrio em plantas.....	111
5.6.5 - Resultados e discussões.....	112
5.6.5.1 - Concentração de mercúrio em solos.....	113
5.6.5.2 - Mercúrio em plantas.....	114
5.6.6 - Recuperabilidade dos solos.....	117
6 – CONCLUSÕES.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130
ANEXOS.....	138
ANEXO A - Difratoograma da amostra 43 – Solo.....	139
ANEXO B - Difratoograma da amostra 52 – Solo.....	140
ANEXO C - Difratoograma da amostra 71 – Solo.....	141
ANEXO D - Difratoograma da amostra 33 – Solo.....	142
ANEXO E - Difratoograma da amostra 82 – Rejeito de garimpo.....	143
ANEXO F - Matriz de correlação dos dados amostrais da terceira campanha.....	144

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

	P.
2.01 – Curvas esquemáticas de resposta a dose.....	09
3.01 – Principais modelos de depósitos de mercúrio (BATMAN, 1955).....	15
3.02 – Ciclo global do mercúrio (KAISER & TÖLG, 1980).....	20
3.03 – Mercúrio em ambiente aquático (KAISER & TÖLG, 1980).....	22
3.04 – Balanço global do mercúrio no ambiente aquático (PORCELLA, 1994).....	24
3.05 – Ciclo do mercúrio no ambiente lacustre (HUDSON et al., 1994).....	25
3.06 – Evolução na concentração de mercúrio em organismos presentes em lagos (PORCELLA, 1994).....	25
3.07 – Mercúrio no ambiente marinho (MAISON et al., 1994).....	27
3.08 – Metilmercúrio no organismo humano (CLARKSON, 1994).....	37
4.01 – Degradação do solo por desertificação (CORSON, 1993).....	39
4.02 – Evolução dos solos (ANDRADE & SOUZA, 1994).....	43
4.03 – Perfil característico de solos (JACOMINE et al., 1995).....	43
4.04 – Desenvolvimento de perfil invertido de solos (MOTTA, 1981).....	44
4.05 – Perfil típico de solo latossólico e podzólico (JACOMINE et al., 1995).....	45
4.06 – Operon mer (BARKAY et al., 1982).....	69
4.07 – Variação da concentração de mercúrio em função da presença de sódio (CHANG & HONG, 1994).....	72
4.08 – Ciclo simplificado do mercúrio (WOOD, 1974).....	74
5.01 – Mapa de localização do Distrito Garimpeiro Alta Floresta (VEIGA, 1988) ...	76
5.02 – Média da precipitação na região de Alta Floresta (SANTOS-AVALA et al., 1994).....	79
5.03 – Média das temperaturas atmosféricas em Alta Floresta (SANTOS-AVALA et al., 1994).....	79
5.04 – Umidades relativas médias em Alta Floresta (SANTOS-AVALA et al., 1994).....	80
5.05 – Produção aurífera na região de Alta Floresta (ARAÚJO, 1995).....	84
5.06 – Geologia regional de Alta Floresta (Modificado de SILVA et. al., 1980).....	91
5.07 – Fluxograma geral de operações em garimpo de baixão (FARID, 1992).....	100
5.08 – Fluxograma de operações de beneficiamento em garimpos (FARID, 1992)...	102
5.09 – Planta de situação amostral – Primeira campanha de amostragem – Distrito Garimpeiro Alta Floresta.....	105
5.10 – Mapa de distribuição de mercúrio – Segunda campanha.....	106
5.11 – Arranjo esquemático utilizado na geração e medida de mercúrio por absorção atômica com a técnica do vapor frio.....	112
5.12 – Correlação entre Matéria orgânica e mercúrio em solos.....	115
5.13 – Correlação entre Hg de solos e fator de concentração de Hg em folhas.....	115
5.14 – Correlação entre Hg de solos e Hg em folhas.....	117
5.15 – Concentrações mercuriais em solos de Alta Floresta.....	118
5.16 – Panorama regional de concentração de mercúrio (LACERDA et al., 1996)...	119
5.17 – Subdistrito garimpeiro Pista do Cabeça.....	120
5.18 – Subdistrito Pista do Cabeça.....	121
5.19 – Capim rabo-de-cavalo (<i>Andropogon paniculatus</i>).....	126
5.20 – Mil folha ou mil-em-ramas (<i>Achillea millifolium</i>).....	126
5.21 – Mostarda negra (<i>Brassica nigra</i>).....	126
5.22 – Variedade de catinga de mulata (<i>Tanacetum vulgare</i>).....	127

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

TABELAS

2.01 – Concentrações médias naturais de alguns elementos (MALYUGA, 1964 e BERTRAND, 1950).....	08
3.01 – Propriedades específicas do mercúrio (KAISER & TÖLG, 1980).....	13
3.02 – Compostos de mercúrio (KAISER & TÖLG, 1980).....	14
3.03 – Usos do mercúrio (KAISER & TÖLG, 1980; FERREIRA & APPEL, 1991).....	18
3.04 – Principais fontes emissoras de mercúrio.....	19
3.05 – Concentrações de mercúrio em diversas atmosferas (KAISER & TÖLG, 1980).....	21
3.06 – Concentrações de mercúrio em áreas brasileiras (LACERDA & SOLOMONS, 1992 e PEREIRA FILHO, 1995).....	22
3.07 – Concentrações de mercúrio em rios brasileiros (LACERDA & SOLOMONS, 1992).....	23
3.08 – Concentrações mercuriais de rios da região de Alta Floresta (FARID, 1992).....	23
3.09 – Concentrações naturais de mercúrio em tecidos humanos (KAISER & TÖLG, 1980).....	32
3.10 – Níveis de exposição máxima a mercuriais (KAISER & TÖLG, 1980).....	33
3.11 – Níveis máximos de exposição a mercuriais (KAISER & TÖLG, 1980).....	33
4.01 – Volumes de minérios explorados no Brasil (MOTT, 1981).....	47
4.02 – Produção diária per-capta de lixo sólido (CORSON, 1993).....	48
4.03 – Mobilidade relativa dos elementos no ambiente superficial (ramos, 1986)..	54
4.04 – Espécies vegetais que facilitam degradação de compostos orgânicos perigosos na rizosfera (ANDERSON et al., 1993).....	58
4.05 – Absorção de mercúrio por microorganismos e biosorvente (CHANG & HONG, 1994).....	71
5.01 – Resultados analíticos de amostra de solo.....	95
5.02 – Mercúrio em solos na região de Alta Floresta – MT.....	107
5.03 – Concentrações de mercúrio, pH, argilas e M.º do subdistrito Pista do Cabeça – Alta Floresta.....	108
5.04 – Propriedades físico-químicas e concentrações de mercúrio em solos e plantas do Distrito Garimpeiro Alta Floresta.....	116

RESUMO

A região de Alta Floresta - MT, assim como todas aquelas que tenham sido objeto de garimpagem de ouro, apresenta inúmeros lotes de solos contaminados com mercúrio em concentrações elevadas. Estes lotes, por sua vez, podem atuar como fontes de contaminação de áreas de entorno, bem como ser, potencialmente, fonte de contaminação da biota e águas subterrâneas locais.

A descontaminação de lotes de solos poluídos, utilizando-se das tecnologias convencionais *ex situ* (lavagem ácida, eletrorrecuperação, etc.) torna-se economicamente inviável pelas dimensões dos lotes e dos sistemas de tratamento necessários (transportes, reagentes, instalações) em comparação aos custos relativamente baixos de aquisição dos solos.

A biorremediação revela-se, paulatinamente, como uma solução tecnológica de custos sensivelmente menores, ecologicamente recomendável, já que, ao contrário das tecnologias *ex situ*, não inclui revolvimento das camadas do solo, degradação da micro-biota rizosférica ou alterações drásticas das propriedades físico-químicas.

O uso de plantas com propriedades hiperacumuladoras, microorganismos com capacidade de processar compostos de metais pesados ou, especialmente, o consorciamento de plantas hiperacumuladoras com microorganismos rizosféricos, tem sido investigado por diversos pesquisadores em várias partes do mundo como alternativa para contornar o problema da poluição de solos por metais pesados e outros contaminantes, considerando as propriedades dos solos (pH, Eh, composição química e mineralógica, textura, etc) e dos contaminantes (concentração, especiação, toxicidade, etc).

As plantas nativas identificadas como hiperacumuladoras de metais pesados são, ordinariamente, endêmicas podendo, no entanto, serem adaptadas a condições climáticas e pedogênicas diversas.

Dentre as hiperacumuladoras, os estudos têm-se concentrado na família das Brassicaceae, destacando-se a *Brassica juncea* e *Thlaspi caerulescens*, que possuem elevada capacidade de absorver e concentrar metais pesados a partir de solos metalíferos. Para mercúrio foram identificadas algumas espécies que podem conter até 25% do seu peso seco do metal e seus compostos, dentre

as quais destacam-se a mil-folhas(*Achillea millefolium*) e capim rabo-de-cavalo(*Andropogon paniculatus*).

Os microorganismos, por sua vez, têm genericamente a habilidade de metabolizar metais pesados e outros compostos perigosos. Da sua ação isolada ou combinada advém a transformação de compostos poluentes em elementos ou compostos inertes ou menos danosos(ex: compostos orgânicos cujo produto final inclui água e CO₂), a saída do contaminante do ecossistema, como ocorre com a vaporização do mercúrio e mesmo a conversão dos compostos em formas mais danosas, como é o caso da metilação do mercúrio e outros metais pesados. Quando atuando na zona rizosférica, em combinação com as raízes, podem aumentar, diminuir ou impedir a fitoextração dos metais a partir do solo.

Para o mercúrio um conjunto de microorganismos codificados com o operon *mer*, especialmente do gênero *Pseudomonas*, apresentam a habilidade de resistir a ambientes contaminados com mercúrio, metabolizar compostos mercuriais bem como absorver o metal em suas células viáveis ou não viáveis.

Todos estes componentes e mecanismos estão sendo testados com o intuito de efetivar processos de biorremediação de solos e outros nichos ecossistêmicos, na busca de viabilizar tecnologias de reparação ambiental viáveis técnica, econômica e ecologicamente.

No Brasil são praticamente inexistentes os esforços neste sentido, sabendo como “esforços” a identificação ou adaptação e melhoramento(maior produção de massa verde e maior capacidade de fitoextração) de espécies de hiperacumuladores às nossas condições de solo e clima, visando a recuperação dos nossos solos quimicamente impactados

Este trabalho procurou investigar as condições e procedimentos referentes a descontaminação de solos com uso de biotecnologias, as propriedades dos solos de Alta Floresta, nas proximidades de áreas garimpadas e, com base nestas, a possibilidade de recuperação destes solos sob tais tecnologias.

A partir das observações realizadas (tipo de solo, concentrações mercuriais, dimensão dos lotes, etc.) conclui-se que a opção de biorremediação é a mais viável para a área em questão.

ABSTRACT

The region of Alta Floresta - Mato Grosso - Brazil, like all the others that had been object of gold prospecting, presents a great number of lots of soil contaminated with mercury in high concentrations.

These lots can act like source of contamination of surround areas, as well as, source of biota and local underground water contamination.

The decontamination of polluted lots of soils using conventional technologies *ex situ* (acid washing, eletrorrecuperation, etc) become economically not practicable by the dimension of the lots and by the necessary treatments systems (transport, reagent, installation if compared with the relative low costs of acquisition of soils the bioremediation reveal gradually as a technological solution of costs much cheaper and ecologically recommendable "once" the opposite of *ex situ*, does not include revolviment of soils layers, degradation of rizosferic micro biota or drastic alteration of physic chemical properties.

The use of plants with hyperaccumulator properties, microorganisms with capacity to process compositions of heavy metals or, specially, the consortment of hyperaccumulator with rizosferic microorganisms, has been investigated by many researchers in several parts of world as an alternative to control the problem of soil pollution by heavy metals and others contaminants, considering the soils properties (pH, Eh, chemistry and mineralogical compositions, texture, etc) and of the contaminants (concentration, speciation, toxicity, etc).

The natives plants identified as hyperaccumulators of heavy metals are, ordinary, endemical can, therefore, be adapted to very climatical and pedogenical conditions.

Among the hyperaccumulators, the studies has been got down to *Brassicaceae* family, giving emphases to *Brassica juncea* e *Thlaspi caerulescens* that have high capacity to absorb and concentrate heavy metals from metaliferous soils. For mercury were identified some sorts that can have until 25% of its dried weigh of the metal and their among them the *Achillea millifolium* and *Andropogon paniculatus*.

The microorganisms then, have generically the skill to metabolize heavy metals and others dangerous compounds. From its isolated or combined come up the transformation of polluters in

inert elements or compounds or less damaging (e.g. Organical compounds whose final product include water and CO₂), the extract of the contaminate of the ecosystem, as happen with the mercury vaporizations into less damaging forms, as it's the case of mercury metilation and the others heavy metals. When it's working in the rizosferic zone, in combinations with the roots, can increase, decrease or impair the phitoextraction of metals from the soil.

To the mercury a group of codified microorganisms with the *mer* operon, specially of *Pseudomonas* genre, present the ability to resist to combined environment with mercury, metabolize mercury compounds as well as above the metal in their practicable or not practicable cells.

All this components and mechanisms have been tested with the aim to effect bioremediation processes of soils and others ecossistemic niches, in the searching of viabilizing technologies of practicable technique environmental reparation, economical and ecological.

In Brazil there are not almost no efforts in this way, knowing as "efforts" the identification or adaptation and improvement (bigger green mass production and bigger capacity of phytoextraction) of hyperacumulators sorts to ours soil conditions and climate, objecting the recuperation of our soils chemically impacted.

This work tried to investigate the conditions and proceedings related to the decontamination of soils with the use biotechnologies, the properties of the soils of the Alta Floresta, near the prospected areas and, based them, the possibility of recuperation of these soils under such technologies.

From the observation done (kind of soil, mercury concentrations, lots size, etc) concluded that the option of bioremediation is more practicable for the area in question.

1. INTRODUÇÃO

A maioria das atividades antrópicas está situada na camada superficial da Terra (pedosfera), incluindo-se aquelas mais capazes de poluir esta camada, destacando-se a indústria, a agricultura e a mineração.

O problema da contaminação de solos por agentes orgânicos e inorgânicos, bem como a impactação física dos mesmos, variando desde a perda por erosão, a desertificação, até a conversão em áreas de servidão urbana tem crescido vigorosamente com o passar dos anos.

Se por um lado o descaso tem originado contaminações e perdas, por vezes irreversíveis, por outro lado a exploração mineral, como historicamente o é, tem mantido, se não aumentado, sua capacidade de deterioração crescente de lotes maiores de solos.

Algumas estimativas têm apontado para uma capacidade humana de praticamente inutilizar perto de 50 milhões de hectares de solos anualmente dos cerca de 15 bilhões de hectares originalmente disponíveis para usufruto da humanidade.

A recuperação destes lotes enormes de solos, relegada historicamente a planos secundários, quer em função da óptica da infinidade dos recursos naturais, quer em função dos elevados custos que envolvem, tem despertado atenção nos últimos tempos.

A recuperação física e paisagística de solos constitui a operação mais corrente, em termos de prática de mitigação de impactos ambientais. Normalmente trata-se de dragagens, remobilização de solos e vegetação/revegetação.

A descontaminação química de solos, por envolver algoritmos mais complexos, é apenas praticada em muito pequena escala. Os custos para recuperar um hectare de terras poluídas da forma como se pratica convencionalmente envolve cifras que podem chegar a 400 mil dólares, além de outras implicações (SALT et al, 1995).

O advento de novas tecnologias de limpeza de ambientes, baratas e eficientes, tem se mostrado imprescindível. Neste contexto, a biogeoquímica pode revelar-se como uma alternativa de descontaminação, com plantas e organismos, isoladamente ou em conjunto, podendo atuar para extrair contaminantes dos solos ou estabilizá-los, controlando os seus efeitos.

As propostas de recuperação de solos envolvem um vasto elenco de fatores a respeito das propriedades do solo a ser recuperado, do contaminante e dos processos em si.

A escolha de um agente ou processo de descontaminação deve, portanto, obedecer a diversas prerrogativas, tendo por objetivo a limpeza efetiva dos lotes no menor tempo, com os menores impactos subsequentes e a preços viáveis.

A poluição metálica de solos é sem dúvida um dos problemas de mais difícil solução em termos de questões ambientais, já que os metais e seus compostos não podem ser decompostos, como ocorre com os contaminantes orgânicos que, devidamente tratados, dão origem a produtos ambientalmente inócuos como o CO₂ e a água.

A poluição mercurial, por sua vez, é tida como a pior dentre os metais, tendo em vista a grande toxicidade do elemento, bem como pelo seu comportamento no ambiente que, ao contrário dos demais metais, muda de estado físico com facilidade volatilizando-se e distribuindo-se no ambiente.

A região de Alta Floresta, no extremo norte do estado de Mato Grosso foi, ao longo de mais de uma década, objeto de intensa atividade garimpeira, trazendo como consequência do uso desordenado de mercúrio usado como insumo no processo de recuperação do ouro por amalgamação, a contaminação mercurial de vastas áreas.

A descontaminação destes solos por tecnologias convencionais (ex situ) é algo inviável dado aos baixos valores dos solos na região, se comparados aos custos elevados dos processos de remediação.

O presente trabalho traz por escopo principal produzir um estudo sobre o estado da arte da despoluição de solos, com especial ênfase às tecnologias de biorremediação, a qual tem pequena tradição no nosso país. A caracterização dos solos e do ambiente geral da região de Alta Floresta tem por destino a avaliação da aplicabilidade destas tecnologias nestes solos ou em terrenos similares.

2. POLUIÇÃO METÁLICA

2.1- GENERALIDADES

A preocupação com o ambiente é verificada desde os mais primordiais tempos da evolução humana. O desenvolvimento do homem sempre esteve pautado na sua capacidade de conhecer e dominar o seu ambiente, dele fazendo usufruto, alterando-o, apropriando-o às suas necessidades. O uso do fogo, o trabalho com as pedras, a observação dos astros e projetos primários de geração de energia são mostras dos produtos desta preocupação.

A ecologia, palavra cunhada a partir de radicais gregos *Ekos* e *logus* para significar o estudo da “casa” no sentido de casa ser o local onde se vive surgiu apenas no ano de 1869 por Ernest Haeckel passando a significar “o estudo do lugar onde se vive, com ênfase sobre a totalidade ou padrão de relações entre os organismos e o seu ambiente” na definição do Webster’s Unabridged Dictionary ou, como na definição do Novo Dicionário Aurélio, “o estudo da relação entre os seres vivos e o meio ou ambiente em que vivem bem como as suas recíprocas influências.”

O meio ou ambiente envolvido no conceito da ecologia ao ser analisado revela-se grandemente complexo, constituindo-se por uma infinidade de elementos que conferem à ecologia um nível de complexidade bastante elevado a partir do pressuposto da relação entre eles com níveis energéticos diversos.

A ecologia poderia, a partir destas concepções, ser entendida como a ciência do equilíbrio entre os elementos constituintes de um dado ambiente.

Um ambiente ecologicamente estabilizado é, portanto, um ambiente em que existe equilíbrio dinâmico entre seus componentes(orgânicos e/ou inorgânicos) sempre levando-se em consideração os níveis normais ou de background destes componentes.

Com a continuada apropriação dos recursos naturais pelo homem ocorreu uma modificação paramétrica dos componentes do ambiente global de forma que as relações antes equilibradas entre os diversos elementos do sistema ambiente foram deslocadas na dimensão do espaço/tempo.

Surgiu, a partir daí, a noção de ambiente poluído e, portanto, o conceito de poluição, que, segundo o dicionário Aurélio, significa “maculação, profanação”.

Em termos de ambiente pode-se entender poluição como um desequilíbrio das relações fundamentais do meio conduzindo-o aos limites da "lei do mínimo" de Liebig no concernente aos limites de tolerância deste princípio científico.

2.2 - CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A compreensão da idéia de equilíbrio/desequilíbrio ambiental e, assim, de poluição prescinde o estabelecimento de alguns princípios e conceitos sob os quais devem ser norteados os procedimentos no trato das questões ambientais.

De princípio o conceito de poluição refere-se a uma situação de equilíbrio considerando o nível básico de componentes considerando-se como tal aquele estabelecido naturalmente.

A natureza, no entanto, é transiente e como tal os níveis de background. Portanto flexível o é o conceito de poluição, já que conceitualmente deve acompanhar as variações dos níveis do elemento na natureza.

Tabela 2.01- Concentrações médias naturais de alguns elementos

ELEMENTO	ROCHAS(%) -1	SOLOS(%) -1	PLANTAS(%) -1	HOMEM(%) -2
Ferro	5.0	3.8	0.1	5×10^{-3}
Iodo	3×10^{-5}	5×10^{-4}	5×10^{-3}	1×10^{-4}
Cobre	1×10^{-2}	2×10^{-3}	2×10^{-2}	4×10^{-4}
Zinco	5×10^{-5}	5×10^{-3}	9×10^{-2}	2.5×10^{-3}
Cobalto	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1.5×10^{-3}	4×10^{-6}
Molibdênio	3×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-3}	2×10^{-5}
Selênio	6×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	traços
Cromo	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2.5×10^{-2}	traços
Estanho	4×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}	2×10^{-4}
Vanádio	1.5×10^{-2}	1×10^{-2}	6.1×10^{-3}	2.6×10^{-6}
Fluor	2.7×10^{-2}	2×10^{-2}	1×10^{-3}	traços
Silício	27.6	33	0.15	4×10^{-3}
Níquel	6×10^{-4}	4×10^{-3}	5×10^{-3}	2.5×10^{-6}
Arsênio	5×10^{-5}	5×10^{-4}	3×10^{-5}	5×10^{-6}
Cadmio	5×10^{-3}	5×10^{-5}	1×10^{-6}	traços
Mercúrio	1.6×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-7}	traços

Fonte: (1)-MALYUGA, 1964 e (2) BERTRAND, 1950

Tome-se como exemplo o CO_2 . Nos dias atuais existe uma grande preocupação em relação a concentração deste composto na atmosfera terrestre atribuindo-se-lhe o efeito estufa. Neste sentido, a atmosfera estaria poluída com tal componente. No entanto, dificuldades há em se estabelecer o nível de background histórico do composto e, portanto, o grau de contaminação e os agentes poluidores.

A partir destas dificuldades, o conceito de poluição talvez fosse melhor entendido como alteração das condições do ambiente natural suficientes para impedir ou dificultar a vida.

A Tabela 2.01 mostra os níveis normais de diversos componentes em alguns *locus* naturais, abaixo ou acima dos quais pode-se inferir a ocorrência de poluição ambiental.

A Figura 2.01 ilustra as curvas de resposta a doses genéricas dos elementos no corpo humano.

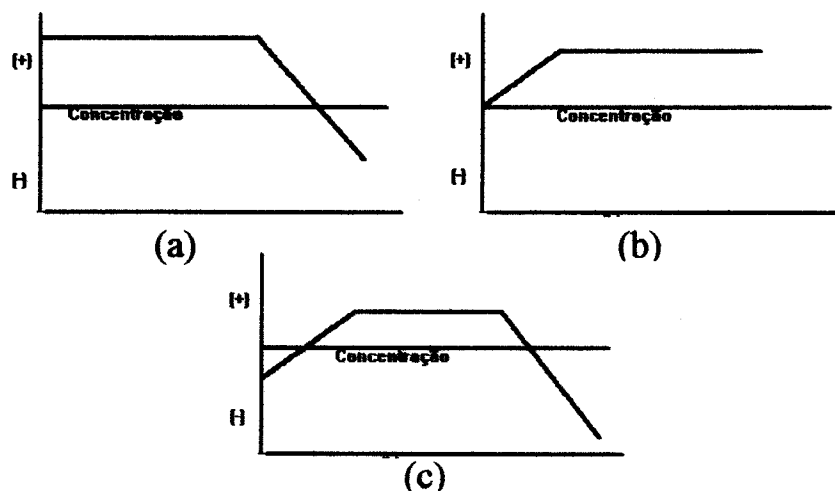


Figura 2.01 - Curvas esquemáticas de respostas a dose. (+) Benefício (-) Danos ao organismo.¹

Em (a) o elemento é essencial até determinada concentração. Atingindo-se esta concentração a sua presença incorrerá em danos, podendo ser fatal; em (b) o elemento não é essencial, no entanto, o organismo pode absorvê-lo até determinada concentração respondendo positivamente após o que a absorção não será acompanhada de incremento no efeito positivo ou negativo e, em

¹ Anotações de aulas da disciplina Geoquímica Ambiental II

(c) o elemento é essencial em pequenas doses, apresentando danos ao organismos se estiver ausente. Em concentrações moderadas apresentará efeitos positivos até determinada concentração que, aumentada, apresentará o mesmo efeito. Elevadas doses, no entanto, inverte o efeito, podendo chegar a ser fatal.

Os conceitos abaixo são importantes no trato das questões ambientais:

a) Limites de tolerância: alteração ou concentração máxima que não pode ser ultrapassada de uma substância endógena no organismo.

b) Resposta a dose: maneira com a qual os organismos reagem a entrada/ausência dos diversos componentes. Varia geralmente conforme as características orgânicas individuais, além da espécie do componente e forma de introdução do mesmo no organismo (inalação, via cutânea, oral, etc).

c) Background: média geométrica dos valores observados. O valores de background ou de fundo podem ser estabelecidos a partir da observação de amostras de áreas não contaminadas, com as mesmas litologias ou por amostras de grandes profundidades nas áreas estudadas. Os valores apresentados na Tabela 2.01 se referem aos background daqueles elementos, a partir de observações globais de áreas sabidamente não contaminadas antropogenicamente.

d) Tempo de residência: velocidade com a qual um determinado ambiente estoca um componente.

e) Toxicidade: capacidade de um elemento interferir negativamente nos organismos.

f) Índice de geoacumulação: índice que estabelece a intensidade ou significação de uma determinada anomalia em relação ao background, variando de 0 a 6, sendo determinado pela fórmula: ⁽¹⁾

$$\text{Igeo-Ac} = \log \left[\frac{\text{Concentração da amostra}}{\text{valor de background} \times f} \right] \quad (1)$$

onde f é um fator utilizado para corrigir eventuais variações em função das diferenças litológicas, geralmente usando-se 1,5.²

² Anotações de aula da disciplina Poluição Metálica

A intensidade da contaminação é dada pela fórmula: ³

$$2^{I_{\text{geo-Ac}}} \times f \quad (2)$$

2.3 - PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS

Para todos os elementos e compostos, a natureza é a principal fonte emissora.

Como fontes emissoras naturais para os diversos componentes químicos para o ambiente citam-se as atividades vulcânicas e magmáticas em geral, intemperismo das rochas, transpiração da capa vegetal e evaporação dos oceanos.

A característica fundamental destas emissões é a de grandes quantidades, mas baixas intensidades visto que se processam em áreas vastas. (KAISER & TÖLG, 1980).

Estas emissões, aliadas à capacidade da natureza em seus diversos compartimentos, de atuar também como um grande “sumidouro” para os compostos e elementos por via de metamorfismo, especialmente, mantém os níveis dos elementos nos padrões básicos ou de background.

Por outro lado, as fontes antropogênicas se caracterizam por serem de baixa amplitude, se comparadas com as naturais, mas significativamente mais intensas em face do seu caráter pontual.

Dentre as principais fontes antropogênicas, destacam-se: a) geração de energia; b) indústrias; c) produção de alimentos (agricultura, pecuária, queimadas); d) mineração; e e) lixo urbano.

2.4 - METAIS NO AMBIENTE

Os metais, ao contrário dos elementos e compostos não metálicos, especialmente os orgânicos, não podem ser decompostos organicamente.

Lançados n ambiente por diversas fontes e formas, os metais permanecem por longo tempo, sofrendo transformações em função das propriedades ambientais (pH, umidade, potencial re-

³ Anotações de aulas da disciplina Poluição Metálica

dox, etc) tornando-se mais ou menos ativos quimicamente até que se introduzam no ciclo biogeoquímico natural, quando são eliminados por processos de “sumidouro”.

Em muitos países industrializados a reciclagem de metais, materiais de construção e de outros produtos minerais está resultando em economia de capital, reduzindo os índices de poluição da água e ar e conservando as reservas minerais.

As propriedades físico-químicas e tóxicas dos metais têm promovido seus amplos usos em processos industriais e como biocidas. Como um resultado, concentrações maiores que aquelas naturalmente presentes na biosfera tem se acumulado no ambiente causando perigo à saúde pública e perturbações ecológicas. A remoção de metais do ambiente é, por esta razão, um desafio para o gerenciamento ambiental presente e futuro.

3. MERCÚRIO

3.1 - GENERALIDADES

O mercúrio é um elemento químico do grupo dos metais, periodicamente tratado como elemento de transição, apresentando as propriedades elementares listadas na Tabela 3.01:

Tabela 3.01 - Propriedades específicas do mercúrio

Propriedade	Valor
Peso atômico	200,59
Raio atômico	1,44 Å
Ponto de fusão	38,9 °C
Ponto de ebulição	357,3 °C
Densidade	13,595 g/cm ³ (0 °C)
Pressão de vapor	0,189 x 10 ⁻³ mm(0 °C), 1,8x10 ⁻³ (25 °C)
Solubilidade em água	6 x 10 ⁻⁶ g/100g (25 °C)
Resistência ôhmica	95,76 x 10 ⁻⁸ Ωm (20 °C)

Fonte: KAISER & TÖLG, 1980

Além da forma elementar o metal ocorre na natureza em inúmeros compostos dos quais destacam-se os constantes da Tabela 3.02.

A temperatura ambiente é o único metal líquido, sendo acompanhado pelo cério e gálio que possuem pontos de fusão a 28.5 e 29.8°C, respectivamente (SIENKO & PLANE, 1977).

A história sobre os conhecimentos das propriedades, bem como sobre os primeiros usos do metal perde-se em tempos da antiguidade, sendo as primeiras evidências da sua utilização atribuídas aos chineses que o utilizaram tanto para produção de tintas quanto para prolongar a vida (KAISER & TÖLG, 1980).

Com os trabalhos dos alquimistas, as propriedades do mercúrio foram conhecidas e seu uso intensificado, quer na busca da cura a diversas doenças como a sífilis, quer para extração de metais, especialmente ouro e prata. Os danos à saúde provocados pelo metal levaram a estudos de terapias específicas, especialmente para os trabalhadores envolvidos diretamente com o mercúrio.

Ainda, segundo o levantamento bibliográfico efetuado por KAISER & TÖLG(1980), o primeiro registro de utilização do mercúrio para amalgamação foi apresentado pelos romanos na recuperação de ouro de vestuários sendo que a primeira aplicação do processo em escala industrial

ocorreu no Egito no século XII sendo aplicada, ainda com maior intensidade, no México e América do Sul no século XVI para processar prata, utilizando-se 1,5 libras de Hg para extrair uma libra de prata.

Tabela 3.02 - Compostos de mercúrio

Composto	Solubilidade em água
Hg ₂ F ₂	Decompõe-se a 570 °C
Hg ₂ Cl ₂	2 x 10 ⁻⁴
Hg ₂ Br ₂	4 x 10 ⁻⁶
Hg ₂ I ₂	2 x 10 ⁻⁸
Hg ₂ O	Insolúvel
Hg ₂ SO ₄	0,06 (25 °C)
Hg ₂ S	Insolúvel
Hg ⁺² F ₂	Decompõe-se a 645 °C
Hg ⁺² Cl ₂	6,6 (20 °C)
Hg ⁺² Br ₂	0,62 (25 °C)
Hg ⁺² I ₂	6 x 10 ⁻³ (25 °C)
Hg ⁺² O	5,3 x 10 ⁻³ (25 °C)
Hg ⁺² Se	Insolúvel
Hg ⁺² (NO ₃) ₂ .H ₂ O	Muito solúvel – decompõe-se a 79 °C
Hg(NO ₃) ₂ .½H ₂ O	Muito solúvel – decompõe-se a 79 °C

Fonte: KAISER & TÖLG(1980)

As grandes emissões do metal, no entanto, foram registradas nos últimos séculos, mormente após a Revolução Industrial, com a intensificação do consumo de combustíveis fósseis e surgimento de processos industriais a base de mercúrio como a indústria de cloro-álcalis, tintas, fungicidas, além dos tradicionais processos de purificação de metais preciosos.

Preocupações com as quantidades de mercúrio lançado no ambiente e suas conseqüências só vieram a tona após os incidentes que ocorreram no Japão (Minamata) na década de 50, Suécia e Iraque quando, após ingestão de produtos contaminados em virtude de contaminação ao longo do tempo, se verificaram inúmeros óbitos de pessoas e animais.

3.2 - PRODUÇÃO DE MERCÚRIO

O mercúrio é obtido pela ustulação de seus minérios principais (cinábrio e metacinábrio) cuja fórmula fundamental pode ser assumida por (Hg,Zn,Fe)(S,Se), conforme BATMAN (1955).

Secundariamente pode estar presente como elemento não essencial em minerais como pirita, quartzo, calcita, dolomita e outros.

Os depósitos de mercúrio são formados por soluções hidrotermais de baixa temperatura contendo o metal, que penetram em formações geológicas instáveis preenchendo fraturas ou poros de rochas calcárias ou arenitas (BATMAN, 1955).

A Figura 3.01 ilustra a tipologia das principais formas de depósitos de mercúrio.

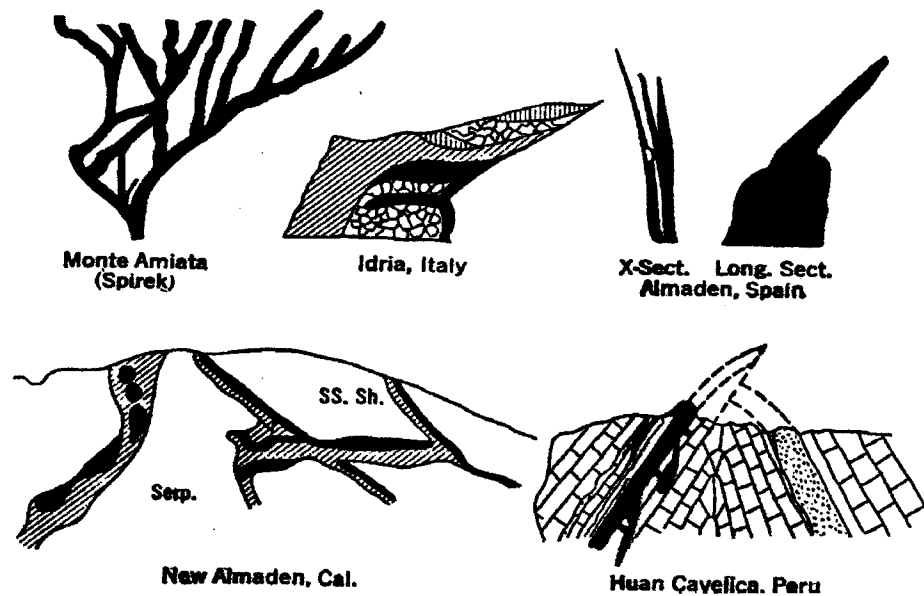


Figura 3.01 - Principais modelos de depósitos de mercúrio (BATMAN, 1955)

A produção do metal está restrita a alguns países, destacando-se a Itália, o México, a Espanha, os Estados Unidos, a China e os países da ex-União Soviética. Ao todo, a produção mundial anual do metal gira em torno de 10.000 toneladas (KAISER & TÖLG, 1980).

O metal é comercializado com purezas que variam de 99% a 99,99999%, obtido após processos de purificação que consistem na filtração, seguida por tratamento com ácido nítrico e destilação tripla ou eletrólise. (KAISER & TÖLG, 1980).

No Brasil, o mercúrio é importado, especialmente do México e Países Baixos (FERREIRA & APPEL, 1991)

3.3 - USOS DO MERCÚRIO

As propriedades particulares do mercúrio como a mobilidade e a capacidade de dissolver inúmeros metais como cobre, prata, ouro e os metais alcalinos (SIENKO & PLANE, 1977) lhes permitem inúmeras aplicações. A tabela 3.03 mostra as principais utilizações do mercúrio e respectivas participações percentuais no total consumido.

Em termos de representatividade de consumo, destaca-se mundialmente a indústria de cloro-álcalis, as tintas, instrumentos e os fungicidas usados na agricultura.

Estes consumos oficialmente têm decaído, especialmente nos últimos anos.

a) Indústria de cloro-álcalis. Esta foi e continua sendo a maior consumidora de mercúrio e também a maior fonte de emissão do metal para o ambiente.

b) Indústria de tintas. Devido as suas propriedades fungicidas, bactericidas e anti-incrustante, o mercúrio tem larga aplicação na produção de tintas, especialmente os compostos fenilmercúrio, oleato e dodecenilscinato (KAISER & TÖLG, 1980). No Brasil este setor representa cerca de 10% do consumo.

c) Catálise. Utilizados na produção de PVC e PVA para converter acetileno em cloro-vinil e acetato, são usados especialmente cloretos e sulfetos mercúricos.

Compostos mercúricos são ainda utilizados na conversão de acetileno para acetaldeído. No primeiro caso há reciclagem do mercúrio utilizado enquanto os efluentes de indústrias que utilizam a conversão de acetileno teria sido a responsável pelo acidente de Minamata, no Japão, que acabou vitimando centenas de pessoas (KUDSUNA, 1968). No Brasil, supõe-se que a indústria nacional de 120t/dia consome aproximadamente 2,5t/ano, das quais cerca de 98.5% são descartadas para os aterros industriais e o restante sairia junto com os efluentes industriais. (Bastos e Caio apud FERREIRA & APPEL, 1991).

d) Agricultura. A principal aplicação dos compostos mercuriais na agricultura é devida a sua capacidade fungicida, que permite melhor rendimento das sementes tratadas com estes compostos, especialmente fenilmercúrio. Sementes tratadas com mercúrio tendem a gerar grãos com o dobro do conteúdo de mercúrio que as sementes não tratadas. (James et al. apud KAISER & TÖLG, 1980).

Devido ao grande potencial de contaminação do ambiente e dos trabalhadores que têm contato com as sementes tratadas, foram criadas inúmeras legislações com o objetivo de banir ou minimizar o uso dos compostos mercúricos no trato das sementes agrícolas:

- Law on the use of chemical products for agriculture (Japão, 1970) - previne o uso de pesticidas contendo mercúrio na manufatura de qualquer produto, substituiu a "Law on the utilization of chemical products in agriculture" de 1968, que permitia o uso de pesticidas mercuriais para qualquer aplicação na agricultura, exceto para tratamento de sementes.

- Law on pesticides (Suécia, 1966) - proíbe o uso de compostos alquilmercúrio no tratamento de sementes agrícolas.

- The law on pesticides (Canadá, 1969) - restringe o uso de componentes mercuriais na agricultura.

- The federal law on the protection of environment (EUA, 1972) - suspende todos os produtos a base de mercúrio usados como fungicidas ainda não englobados pela "Federal law on insecticides, fungicides,...(1947) que já havia proibido uma série de compostos organomercuriais usados como fungicidas na agricultura e suspende os produtos a base de alquilmercúrio utilizados no tratamento de sementes.

No Brasil, a legislação é bastante genérica, estabelecendo índices de exposição e teores máximos toleráveis em compartimentos ambientais. Atualmente pouco se sabe sobre o consumo de fungicidas a base de mercúrio no país, acreditando-se que este consumo estaria limitado a eventuais sobras dos produtos em estoque, antes que as legislações internacionais os banissem.

Com o banimento dos produtos a base de mercúrio, outros surgiram no mercado, com princípios ativos a base de metais como cobre, cromo, molibdênio e zinco.

e) Indústria elétrica e de equipamentos. O mercúrio, por sua grande mobilidade tem larga utilização na produção de contatos elétricos. Com a crescente substituição das lâmpadas convencionais pelas fluorescentes o uso do metal teve crescimento considerável nos últimos anos. Está presente também em pilhas e baterias com células de mercúrio, retificadores industriais de energia, etc.

Quanto aos equipamentos, os principais são termômetros, barômetros e níveis, aproveitando as propriedades físicas do metal, especialmente o estado líquido, elevada densidade, alta resistência a oxidação pelo ar e expansão uniforme com a variação da temperatura (SIENKO & PLANE, 1977).

f) Usos fármaco-odontológicos. Juntos, estes usos podem atingir de 4 a 5% do consumo de mercúrio. Na indústria farmacêutica utiliza-se como anti-séptico e preservativo em sabões e cosméticos, enquanto na odontologia utilizam-se o metal na preparação de amálgamas de obturações dentárias.

g) Mineração. Historicamente, o mercúrio tem seu uso associado à formação de amálgamas para recuperação de metais preciosos, especialmente ouro nos garimpos. A média histórica de 1,3 – 1,5:1 para a relação Hg:Au se mantém.

O consumo total de mercúrio nos garimpos é apenas avaliado de forma aproximada, já que as estatísticas oficiais de produção de ouro certamente não refletem a realidade, os métodos de utilização do metal na amalgamação variam de região para região e mesmo de garimpo para garimpo (FERREIRA & APPEL, 1991) e as quantidades de mercúrio destinadas à aplicação em garimpos não possuem rubricas próprias, sendo englobadas em “outros usos”, além de provável entrada do metal de forma ilícita nos garimpos, especialmente em regiões de fronteiras como ocorre na Amazônia.

Tabela 3.03 - Usos do mercúrio (t/ano)

USO	CEC(1973) (a)	EUA(1973) (a)	Alemanha(1973) (a)	BRASIL(1989) (b)
Eletrólise	39	26	46	4,9
Instrumentos	11	47	8	2,7
Tintas	2	14	2	10,1
Catálise	2	1	5	0,10
Agricultura	4	3	6	??
Odontologia	5	5	4	1,1
Farmácia	1	1	--	2,9
Prod. Químicos	7	1	5	0,40
Outros /estoque	29	2	24	78,3

Fonte: (a) KAISER & TÖLG, 1980 (b) FERREIRA & APPEL, 1991

3.4 - CICLO GLOBAL DO MERCÚRIO

Devido a suas propriedades peculiares, especialmente o estado líquido e potencial de toxicidade, o mercúrio é o metal que tem o seu ciclo global mais bem estudado entre todos.

O elemento e seus compostos estão presentes nos diversos ecossistemas, terrestres, aquáticos e atmosféricos, em suas diversas formas e estados (particulado, vapor metálico, vapor de cloreto, compostos orgânicos e inorgânicos), em ciclos distintos ou interrelacionados.

As emissões e “sumidouros” de mercúrio no ambiente são tanto de caráter natural, quanto antropogênico. As emissões naturais são historicamente superiores em valor às antropogênicas. No entanto, devido às grandes extensões areais e distribuição temporal não afetam os níveis de base do elemento na composição do planeta diferentemente do caráter pontual e “sazonal” das emissões antropogênicas em relação ao tempo geológico originando anomalias consideravelmente significativas, ou seja, contaminação.

O quadro mostrado na Tabela 3.04 relaciona as principais fontes emissoras de mercúrio com suas participações relativas.

Um balanço de massas geral estima que as quantidades de mercúrio no ambiente mantém-se constante, bem como as emissões/precipitações anuais, que situam-se na ordem de 4.500-9.000 toneladas métricas (Linqvist et al. apud PORCELLA, 1994).

Tabela 3.04 - Principais fontes emissoras de mercúrio

FONTE EMISSORA	TON/ANO	REFERÊNCIA
Emissões naturais		
Vulcanismo	0,5-5x10 ³	Klein, 1971
Tectonismo	25-150x10 ³	Weiss, Koide & Goldberg, 1971
Evaporação oceânica	23x10 ³	Garrels et. al., 1975
Rios, geleiras	3,8x10 ³	Weiss, Koide & Goldberg, 1971
Transpiração solos/plantas	44x10 ³	Kaiser & Tölg, 1980
Emissões antropogênicas		
Indústrias	6-10x10 ³	CEC, 1977
Processam. Minérios	1,5-20x10 ³	Klein, 1971
Queima de combustíveis	0,1-8x10 ³	Klein, 1971
Queimadas florestais	0,1x10 ³ (*)	Porcella, 1994; Veiga et al, 1994

(*) Apenas na região amazônica

Este equilíbrio deve ser estabelecido por “sumidouros” representados pela incorporação do elemento nas cadeias alimentares em geral e especialmente pela sua incorporação na crosta através de processos de sedimentação mormente nas bacias oceânicas.

A Figura 3.02 procura sumarizar o ciclo global do mercúrio nos diversos ecossistemas.

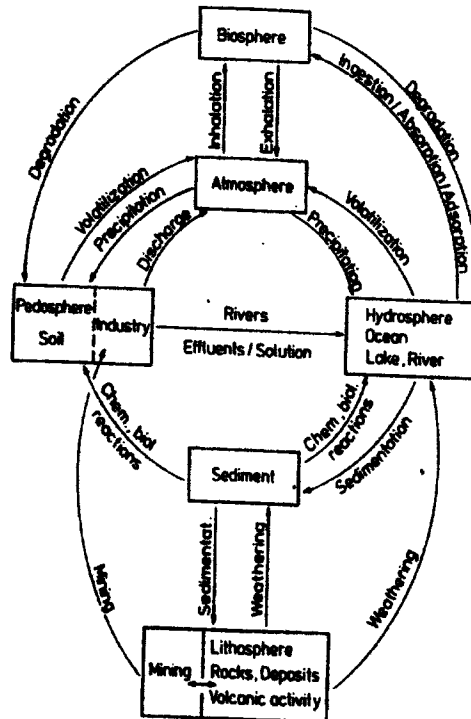


Figura 3.02 - Ciclo global do mercúrio (Kaiser & Tölg, 1980)

3.4.1 - Ciclo atmosférico do mercúrio

A atmosfera é, dentre os diversos compartimentos ambientais, aquele que recebe maiores cargas de mercúrio. Estima-se que o fluxo de mercúrio, apenas das áreas continentais para a atmosfera seja da ordem de $2,5-15 \times 10^4$ toneladas anualmente enquanto a biosfera contribuiria com cerca de 25×10^3 t.

Do total de mercúrio presente na atmosfera, o vapor de mercúrio metálico representa 40%, Hg^{+2} representa 25%, HgCH_3 representa 21%, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ cerca de 1% e mercúrio em material

particulado 4% (MATHESON, 1977). As emissões para a atmosfera, no entanto, são quase totalmente na forma de Hg^0 , com as demais formas constituindo menos que 2% (Fitzgerald apud PORCELLA, 1994), o mesmo ocorrendo com as precipitações.

As interconversões entre as diversas formas se dão em função da qualidade da atmosfera, considerando-se fatores como presença de elementos como enxofre e outros que podem promover a oxidação mercurial.

Destaca-se a contribuição da radiação ultravioleta que efetiva as reações a seguir (SAXENA & HOWARD, 1977):



Os valores de referência para concentrações atmosféricas são 1-2 ng/m^3 (PORCELLA, 1994) tomado sobre os oceanos, quando se verificou que sobre os oceanos do hemisfério norte as concentrações foram duas vezes as verificadas nos oceanos do hemisfério sul.

A Tabela 3.05 exhibe dados compilados por KAISER & TÖLG(1980) para concentrações atmosféricas de mercúrio em diversas situações.

No Brasil, algumas determinações foram e sumarizadas por LACERDA & SOLOMONS (1992) e outras realizadas por PEREIRA FILHO (1995) em Alta Floresta, as quais são apresentadas na Tabela 3.06.

Tabela 3.05 - Concentrações de mercúrio em diversas atmosferas.

Descrição	Concentração (ng/m^3)
Média global	1 - 10
Oceano Atlântico	0,4 - 20
Alemanha	2 - 37
Rússia	<10
USA - verão	2 - 50
USA - inverno	1 - 25
USA - áreas industriais	150 - 550
USA - áreas urbanas	150 - 400
Minas e depósitos de Hg	30 - 10^6
Áreas agrícolas	10^4
Exalações vulcânicas - Rússia	100 - $9,6 \times 10^3$
Exalações vulcânicas - Hawai	730 - 40×10^3

Tabela 3.06 Concentrações de mercúrio em áreas brasileiras

Local	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Poconé – MT	0,04 – 1,68 ^(a)
Porto Velho – RO	0,10 – 3,20 ^(a)
Humaitá – AM	0,02 ^(a)
Rio e Janeiro	0,02 – 0,07 ^(a)
Alta Floresta - MT (zona rural)	0,027 – 0,185 ^(b)
Alta Floresta - MT (zona urbana)	0,01 – 0,945 ^(b)

Fonte: (a) LACERDA & SOLOMONS(1992); b) PEREIRA FILHO(1995)

3.4.2 - Mercúrio no ambiente aquático

O meio aquático (águas e sedimentos) tem sido historicamente o principal alvo de investigações a respeito do mercúrio devido ao comportamento do metal neste ambiente, especialmente quanto à biomagnificação e metilação que o metal sofre no ambiente aquático, notadamente em lagos.

A Figura 3.03 mostra o comportamento geral do mercúrio no ambiente aquático. Nela nota-se a função que exercem os organismos responsáveis pela elaboração da cadeia alimentar que, com seus metabolismos específicos, respeitando as condições físico-químicas do meio, efetuam as interconversões das diversas espécies de mercúrio.

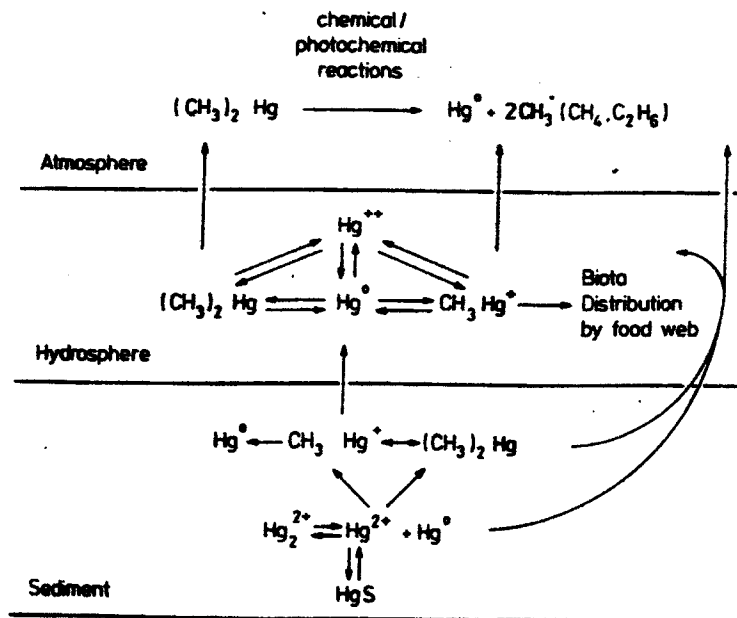


Figura 3.03 - Mercúrio no ambiente aquático (Kaiser & Tölg, 1980)

Os valores de background para mercúrio nos diversos tipos de ambientes aquáticos variam conforme as propriedades das águas. Em rios assume-se como $<0,04 \mu\text{g/l}$, enquanto seus sedimentos contêm $0,02\mu\text{g/g}$ (MITRA, 1986).

Valores de concentração de Hg em diversos rios brasileiros foram sumarizados por LACERDA & SALOMONS(1992) e constam da Tabela 3.07.

Na região de Alta Floresta, FARID(1992) investigaram as principais drenagens obtendo as concentrações médias constantes da Tabela 3.08.

Tabela 3.07 - Concentrações de mercúrio em rios brasileiros

Rio	Sedimento ($\mu\text{g/g}$)	Água ($\mu\text{g/l}$)
Madeira - RO	0,05 – 0,28	$<0,04$ – 0,46
Mutum Paraná - RO	0,21 – 19,8	0,20 – 8,60
Carajás - PA	0,04 – 3,37	0,10 – 0,74
Tapajós - PA	0,01 – 0,14	$<0,01$ – 0,01
Paraíba do Sul - RJ	0,30 – 0,90	0,04 – 0,48
Poconé - MT	0,05 – 0,18	$<0,04$

Fonte: LACERDA & SOLOMONS, 1992

Tabela 3.08 - Concentrações mercuriais de rios da região de Alta Floresta-MT

Rio	Água ($\mu\text{g/l}$)	Sedimento (ppm)
Teles Pires	0,2	0,19 – 3,39
Cristalino	0,04	0,28 – 3,11
Peixoto de Azevedo	--	0,27 – 5,24

Fonte: FARID, 1992

Em lagos, devido à relativa estabilidade das propriedades do ambiente, o ciclo do mercúrio foi ainda melhor estudado e estabelecido.

Um balanço de massas de mercúrio em um ambiente lacustre foi elaborado por PORCELLA (1994) e se encontra na Figura 3.04.

JERNELOV & JENSEN (1969) estudando lagos da Suécia avaliaram inicialmente os processos e interconversões do mercúrio neste ambiente estabelecendo a capacidade dos organismos metilarem mercúrio.

Os processos biogeoquímicos em lagos são governados pelo pH e DOC (carbono orgânico dissolvido), além de outros fatores físico-químicos como Eh e quantidades e características dos materiais em suspensão.

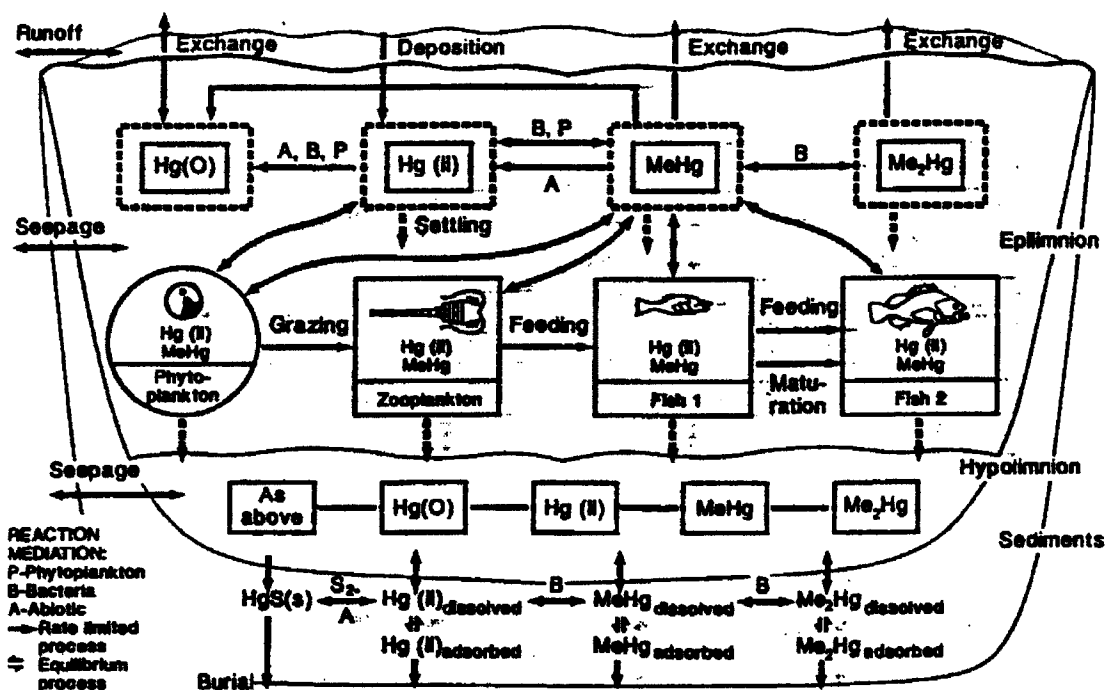


Figura 3.04 - Balanço de massa global do mercúrio no ambiente aquático (PORCELLA, 1994)

HUDSON et al. (1994) estabeleceram um modelo de ciclo de mercúrio (MEM) em lagos (Figura 3.05) para sumarizar as interconversões entre as formas mercuriais e a bioacumulação.

O modelo estabelece a relação do ambiente lacustre com a atmosfera e margens de lago (entradas) e os sedimentos de fundo (sumidouros). As três principais espécies mercuriais são consideradas nos compartimentos físicos do lago: águas superiores (epilimnion), camada de águas de fundo (hipolimnion) e os sedimentos de fundo. Quatro compartimentos bióticos são definidos ocorrendo nas duas camadas de água: fitoplâncton, zooplâncton, pequenos peixes e peixes predadores.

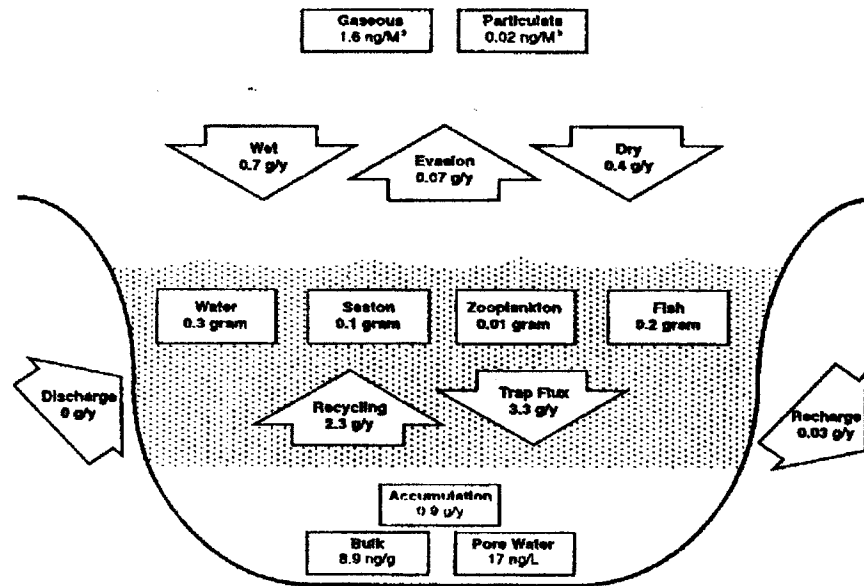


Figura 3.05 - Ciclo do mercúrio em ambiente lacustre (HUDSON et al., 1994)

A Figura 3.06, elaborada por PORCELLA(1994), a partir do MEM de HUDSON et al.(1994) mostra a evolução de concentração de metilmercúrio em lagos sob diferentes condições. O gráfico mostra como metilmercúrio em peixes predadores responde por um período de 10 anos pelas mudanças de condições iniciais no Lago Little Rock. Pela observação do gráfico verifica-se que o mercúrio em peixes varia sazonalmente em torno de $0,18 \mu\text{g/g}$. Se a deposição atmosférica de mercúrio cair 5% uma pequena mudança de metilmercúrio deve ser observada em cerca de 8 anos, refletindo o retardamento em resposta em organismos com longos ciclos de vida.

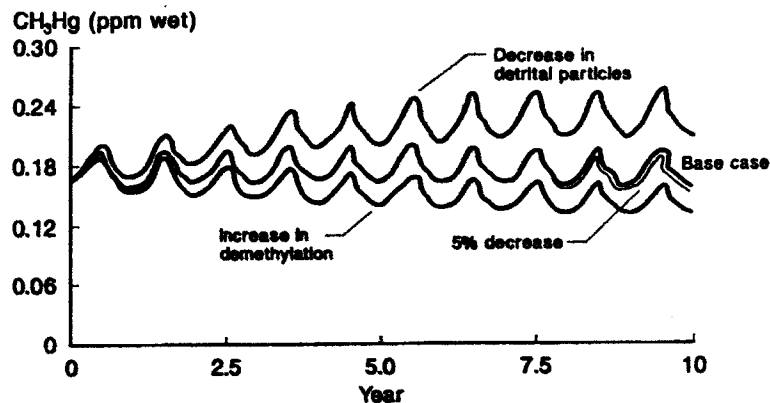


Figura 3.06 - Evolução na concentração de mercúrio em organismos presentes em lagos (PORCELLA, 1994).

Por outro lado, partículas detritais que incluem argilas e matéria orgânica, as quais competem com os processos de metilação de Hg^{+2} , quando têm seu teor diminuído liberam mais Hg^{+2} para metilação causando um aumento na bioacumulação. Analogamente, um aumento na demetilação conduz a menor bioacumulação em peixes.

As águas marinhas, a semelhança dos lagos, possuem características distintas quanto às propriedades físico-químicas e distribuição de mercúrio.

Nos oceanos, assim como nos lagos, o mercúrio está presente, especialmente na forma de gases dissolvidos (DGHg), enquanto dimetilmercúrio está presente, ordinariamente, em baixas concentrações, sendo encontrado em águas pouco oxigenadas (MAISON et al., 1994).

A evasão para a atmosfera constitui o principal “sumidouro” de Hg^0 tanto das camadas de água, quanto das porções oceânicas basais. A origem de tal Hg^0 é, no entanto, pouco conhecida, bem como sua formação nos oceanos. A precipitação atmosférica é, a princípio, a principal fonte de mercúrio para os oceanos.

Processos biológicos nas camadas de água mista ou nas regiões de baixa oxigenação dos oceanos exercem importante papel na ciclagem de Hg. A permanente estratificação e resultante alta estabilidade da linha térmica que divide o fundo oceânico das demais camadas limita efetivamente trocas por difusão entre as camadas mistas superficiais e as águas da porção basal (MAISON et al., 1994). Alta produção biológica é mantida pelo elevado fornecimento de nutrientes e a difusão de partículas da zona eutrófica é o processo dominante entre as camadas mistas superficiais e as águas de fundo.

Nas camadas mistas de água a concentração é da ordem de 40 - 325 fMol. As águas superficiais estão saturadas em Hg^0 (400 - 4.000% de saturação) e, então, Hg^0 é perdido para a atmosfera pela troca gasosa com a superfície oceânica.

As razões de evasão de Hg^0 a partir das camadas mistas de água, com uma média de coeficiente de transferência de gás de 4m/dia está estabelecida entre 160 e 1440 pMOL/m²/dia (MAISON et al., op cit).

A difusão vertical de Hg^0 não poderia suprir o fluxo de evasão das camadas mistas levando a necessária formação de Hg^0 nas camadas de água.

As fontes de Hg^0 nas camadas mistas são possivelmente a produção a partir de Hg^{+2} e desmetilação.

As maiores concentrações de Hg^0 estão relacionadas às zonas de maior produção primária ou às zonas ascencionais.

A partir do balanço de massas evasão/difusão ascencional a partir do fundo, chega-se a conclusão de que, para suprimento da razão de evasão para a atmosfera, nas camadas mistas tem que haver uma razão de metilação da ordem de 18 - 36 $\text{pMOL/m}^2/\text{dia}$. A demetilação por sua vez é da ordem de $10^8 - 10^9$ /segundo, enquanto a razão de redução é da ordem de 6×10^8 /segundo (MAISON et al., op. cit).

A Figura 3.07 sumariza o fluxo marinho de Hg.

O suprimento de Hg^{+2} a partir das camadas de fundo para as camadas mistas de água é estimado em $15\text{pMOL/m}^2/\text{dia}$, bem como pelo fluxo ascencional a partir das camadas inferiores de águas pobres em oxigênio com fluxo de $820\text{pMOL/m}^2/\text{dia}$, complementado pelas chuvas que contribuem com 74 - 99 $\text{pMOL/m}^2/\text{dia}$.

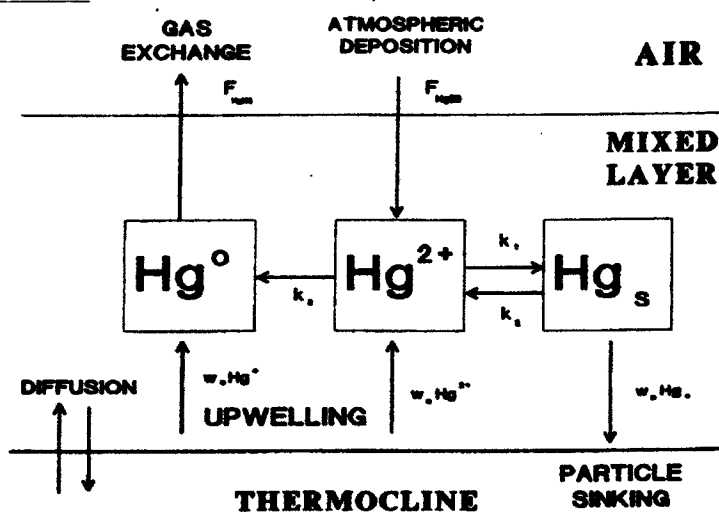


Figura 3.07 - Mercúrio no ambiente marinho (MAISON et al, 1994)

3.4.3 - Ciclo terrestre do mercúrio

O ciclo do mercúrio no ambiente terrestre é, entre todos, o que menor conhecimento acumula e, por englobar um número maior de variáveis ambientais, aquele que apresenta maior complexidade (LODENIUS, 1994). É no ambiente terrestre que se concentram a quase totalidade das ações responsáveis pelas emissões naturais e antropogênicas do mercúrio e, por conseguinte, onde, num primeiro momento, se realizam as principais contaminações mercuriais.

O mercúrio originado no ambiente terrestre parte integra-se ao próprio ambiente, residindo nele “indefinidamente” e a outra parte é emitida para outros compartimentos ambientais, notadamente a hidrosfera, através de rios e geleiras ($3,8 \times 10^3$ ton/ano) e para a atmosfera ($2,5 \times 10^4$ ton/ano), segundo estimativas de KAISER & TÖLG (1980), além da biosfera.

Na litosfera o mercúrio, como qualquer outro elemento periódico, tem seu ciclo geoquímico definido pelas normas gerais da geoquímica com entradas e “sumidouros” permanentes definidos em base às propriedades geológicas e geoquímicas do ambiente.

É na camada superior da litosfera (pedosfera), no entanto, que se concentram as movimentações mais notáveis do elemento com interesse ambiental, já que é nela que se efetivam as ações antrópicas responsáveis pelas emissões mercuriais para os demais compartimentos do ambiente.

Enquanto em rochas o mercúrio se distribui homogeneamente por todo corpo, em solos a concentração maior é verificada nos primeiros 20 cm (KAISER & TÖLG, 1980), na dependência de fatores físico-químicos, largamente variáveis neste *locus*, bem como do conteúdo microbiológico que pode afetar as propriedades do solo ou ser afetado pelas mesmas (LODENIUS, 1994).

A acidificação de solos causada especialmente por precipitações ácidas tem sido indicada para aumentar a solubilidade dos metais em geral na solução dos solos e, por conseguinte, sua absorvibilidade por organismos, especialmente plantas (LODENIUS, 1994).

Os metais, incluindo mercúrio, solubilizados podem ser lixiviados para camadas inferiores da pedosfera e, assim, não necessariamente o aumento da solubilização levará a aumento na concentração em organismos, ficando na dependência das características metabólicas dos organismos e das propriedades físicas do solo.

De forma geral, a máxima retenção de mercúrio em solos ocorre em pH entre 4,75 e 6,5. Ela pode ser ainda afetada grandemente pela presença de íons cloreto o qual reduz a capacidade de absorção mercurial, podendo por vezes, ser mais influente que os íons hidrogênio (LODENIUS, 1994).

A camada de húmus presente no topo dos perfis da maior parte dos solos tem função preponderante na absorção biológica de mercúrio, mormente em função de que nela se concentra a maior parte das bioatividades. Na matéria orgânica se encontram ligados forte e reversivelmente a maioria dos metais. Desta forma, esta é a principal rota de transporte de metais do ambiente terrestre para o ambiente aquático.

A partir do toposolo o mercúrio pode ser lixiviado para as camadas inferiores do solo, perder-se por evaporação para a atmosfera, atingir os corpos hídricos adsorvido aos materiais particulados, especialmente a matéria orgânica e argilo minerais ou, finalmente, entrar na cadeia alimentar terrestre.

Os efeitos da presença de mercúrio em solos é ainda pouco conhecido. De ordinário, porém, a toxicidade de compostos mercuriais a fungos e outros microorganismos é bem conhecida, o que levou a larga aplicação como fungicida e bactericida na agricultura. Compostos de mercúrio orgânico podem reduzir a evolução do CO_2 , atividade de hidrogenase e nitrificação, tendo forte poder inibidor sobre microorganismos nitrificantes e azobactérias. Por outro lado, Hg^{+2} é muito efetivo na inibição da mineralização de nitrogênio e alguns compostos mercuriais e podem estimular o crescimento de certos microorganismos tipo actinomicetos (LODENIUS, 1994).

Intimamente relacionada ao solo, a biota terrestre, incluindo organismos inferiores, plantas vasculares e animais invertebrados e superiores, exercendo papel importante como local de ciclagem mercurial terrestre.

Os microorganismos têm função no ciclo terrestre do mercúrio semelhante àquela verificada no ambiente aquático, ou seja, bioconversão, além de absorção em células ativas (BACKER et al., 1994a; CHANG & HONG, 1994; BARKAY et al., 1992; HUTCHINS et al., 1986). Fungos, musgos e líquens absorvem quantidades consideráveis de mercúrio.

Tecidos de musgos (ex: *Pleurozium schuberi* e *Hylocomium splendens*) e líquens (ex: *Hypogymnia physodes*) absorvem mercúrio elementar atmosférico muito eficientemente (LODENIUS, 1994).

Fungos investigados em termos de concentração de mercúrio apresentaram concentrações em geral baixas, de menos que 5 µg/g (peso seco), verificando-se maiores concentrações naqueles desenvolvidos em áreas de gramíneas quando comparados com espécies que se desenvolvem em florestas (micorriza). Há, no entanto, grandes variações quanto a capacidade de concentração de mercúrio nos diversos gêneros de fungos e mesmo entre espécies de mesmo gênero como exemplificado pelo gênero *Agaricus*, que ordinariamente apresenta baixas concentrações (ex: *Agaricus edulis*, com menos de 5 µg/g - peso seco), enquanto *Agaricus cumulatus* pode concentrar até mais de 100 µg/g (LODENIUS, 1994).

A concentração de mercúrio em fungos está relacionada com a presença e atividade da enzima catalase, que é responsável pela degradação de peróxido de hidrogênio para H₂O e O₂. Fungos que se desenvolvem em florestas (em geral micorriza) têm menos atividade catalase. A mesma relação de proporcionalidade positiva é verificada também na absorção de mercúrio do ar (LODENIUS, 1994).

A concentração de mercúrio em plantas vasculares é, ordinariamente, baixa, sendo menores em folhas, frutos e grãos, que em outras partes (KAISER & TÖLG, 1980; LODENIUS, 1994). e maiores em plantas jovens com as formas variando entre Hg⁰, Hg⁺², CH₃Hg⁺ e C₂H₅Hg⁺ (LODENIUS, 1994).

As concentrações de mercúrio em plantas variam entre 0,001 e 0,1µg/g (peso seco), enquanto no ecossistema florestal a concentração é entre 0,01 e 0,3ppm e culturas desenvolvidas sobre solos com menos de 0,04ppmHg apresentam concentrações entre 0,004 e 0,09µg/g (VEIGA et al., 1994).

A absorção de mercúrio pelas plantas a partir do solo depende das propriedades gerais do solo, especialmente a presença e atividade de microorganismos rizosféricos (ANDERSON et al., 1993; LODENIUS, 1994; SALT et al., 1995), além da capacidade específica.

A partir do ar, algumas espécies vegetais absorvem mercúrio pelas folhas, especialmente mercúrio metálico vaporizado. Esta habilidade é dependente da atividade catalase e dos grupos SH (LODENIUS, 1994).

Nos animais terrestres, as concentrações de mercúrio são igualmente baixas, usualmente abaixo de 0,2 µg/g (peso seco), sendo maiores em carnívoros que em herbívoros, dado a biomagnificação (LODENIUS, 1994). Em animais cuja dieta provém de organismos aquáticos (lontras, martas e, em alguns casos, o homem), as concentrações de mercúrio tendem a ser mais elevadas.

Em invertebrados terrestres, o sistema excretor é, em geral, eficiente para evitar acumulação orgânica de mercuriais, muito embora concentrações tão baixas quanto 1 a 10 µg/g pode reduzir significativamente o desenvolvimento embriônico de gafanhotos. Por outra sorte, minhocas podem efetivamente acumular mercúrio no organismo, de modo que concentrações mercuriais entre 0,5 e 5 µg/g no solo aumentam a mortalidade e afetam a reprodução das minhocas. Nelas, as concentrações diminuem com o tamanho (idade), aumentando em baixas temperaturas e valores de pH dos solos (LODENIUS, 1994).

No homem o mercúrio se acumula, especialmente em cabelos>figado>rim>músculos=cérebro (Tabela 3.09). A entrada no corpo humano se dá através da cadeia alimentar, terrestre ou especialmente aquática (consumo de peixes predadores biomagnificadores de mercúrio), pele e pulmão, pela aspiração de vapores de mercúrio ou aerossóis com mercúrio associado.

A persistência do mercúrio no organismo humano é bastante variável, dependendo do tipo de composto e do órgão concentrador. Para o cérebro, por exemplo, foi estabelecida uma meia-vida de 70-76 dias para o metilmercúrio (KAISER & TÖLG, 1980).

3.5 - EFEITOS BIOLÓGICOS E FORMAS DE CONTAMINAÇÃO

Não se tem definida ainda qualquer função para a presença de mercúrio nas células de organismos vivos, mas sua presença tem sido registrada em pequenos níveis naturalmente. A Tabela 3.09 ilustra os níveis-bases de mercúrio em tecidos humanos.

A atividade toxicológica e biológica do mercúrio no corpo humano está na dependência da forma com que é absorvido, a rota de entrada (pele, inalação ou ingestão) e a quantidade (KAISER & TÖLG, 1980)

Tabela 3.09 - Concentrações naturais de mercúrio em tecidos humanos

Tecido	Concentração ($\mu\text{g/g}$)
Sangue total (1)	0,005 – 0,02
Sangue - plasma (1)	0,002 – 0,01
Sangue - soro (1)	0,012
Coluna	0,45
Cérebro	0,005 – 2,94
Trato gastrointestinal	0,075
Estômago	0,0083 – 2,27
Cabelos	1,25 – 7,6
Coração	0,005 – 0,15
Rim	0,0063 – 2,75
Fígado	0,005 – 3,7
Pulmão	0,01 – 0,25
Músculos	0,004 – 0,71
Unhas	0,07 – 7,27
Ovário	0,2 – 2,14
Pâncreas	0,05 – 1,14
Placenta	0,06 – 0,12
Pele	0,003
Baço	0,004 – 1,5
Urina(1)	4,3 - 114

(1) $\mu\text{g/l}$

Fonte: KAISER & TÖLG(1980)

A quantidade depende de inúmeros fatores, a partir dos quais se estabelece, ao menos tentativamente, índices de máxima exposição, como aquela definida na Alemanha: “concentração média no ar que não causa sinais ou sintomas de doenças ou impedimentos físicos em todos os trabalhadores hipersensitivos durante seu dia de trabalho (8h/5 dias por semana), como julgado pelos testes mais sensíveis aceitos internacionalmente.”(Arch.Environ.Realth apud KAISER & TÖLG, 1980) ou como definido nos Estados Unidos para valores de threshold, conforme a Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Níveis de exposição máxima a mercuriais

Mercurio	mg/m ³
Vapor de Hg metálico	0,1
Compostos inorgânicos	0,1
Compostos orgânicos	0,01

Fonte: KAISER & TÖLG(1980)

Partindo do nível médio de 0,01 µgHg/g na alimentação em geral e levando em consideração as características médias gerais dos humanos, KAISER & TÖLG(1980) sumarizaram alguns valores para compostos mercuriais até os quais não se registram sinais de intoxicação em humanos. Estes valores, juntamente com as formas principais de entrada no organismo são apresentados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Níveis máximos de exposição a mercuriais

Mercurial	Rota de entrada	Quantidades (g)
Hg elementar	oral	100 – 1000
	intravenosa	< 27
Vapor de mercúrio	inalação	0,1
Hg ₂ Cl ₂	inalação	<0,1 – 0,2
	ingestão	2 – 3
HgCl ₂	oral	0,1 – 0,2
Hg(CN) ₂	oral	0,1 – 1

Fonte: KAISER & TÖLG(1980)

De ordinário, a forma de entrada de mercúrio no organismo tem sido atribuída à cadeia alimentar aquática, oralmente, e por inalação nas proximidades de regiões mineiras ou industriais que utilizam mercúrio em seus processos produtivos (VEIGA et al., 1994; LACERDA et al., 1996).

À mineração têm sido atribuídos os maiores níveis de contaminação devido ao grande descontrole das emissões, associado a precariedade dos processos produtivos e total falta de medidas de contenção, ainda que quantitativamente este setor tenha os menores índices de consumo de mercúrio.

A atividade mineira poderia ser a responsável pela emissão anual de cerca de 70 toneladas de mercúrio para o ambiente apenas na Amazônia, verificada indiretamente pela análise biométrica

em urinas humanas com até 840 ppb de Hg (normal <10 ppb) ou pelo nível de mercúrio em sangue de peixes nas proximidades das áreas de mineração (VEIGA et al., 1994).

Especialmente na região amazônica, onde as queimadas de florestas e pastagens têm sido prática constante os níveis de emissão de mercúrio pode, no entanto, ultrapassar em mais de 10 vezes o valor daquela emissão atribuída aos garimpos (VEIGA et al., 1994) podendo contribuir significativamente para contaminação via inalação.

No organismo, as diversas formas de mercúrio atuam de maneiras distintas, além de interconverterem-se, em função das características orgânicas.

Como elemento não essencial o mercúrio está presente como traço em nosso alimento, água e ar e, presumivelmente, somos todos tolerantes a níveis de background deste metal. Esta resistência varia de indivíduo para indivíduo e, atingidos determinados limites, são advindos males os mais diversos.

Os mecanismos que determinam a ordinária resistência ao mercúrio pelo organismo humano ainda que não bem explicados, certamente remontam aos tempos primordiais do desenvolvimento da vida, quando em função das elevadas temperaturas e maiores atividades vulcânicas mais intensas os níveis deste elemento na atmosfera era superior aos atuais. Naquele tempo, a provável inexistência de oxigênio na atmosfera terrestre impediu a oxidação do metal à forma Hg^{+2} , que poderia retirá-lo da atmosfera.

A natureza não reativa do Hg^0 , especialmente na ausência de agentes complicadores (oxidantes, complexantes) não interferiu no processo de desenvolvimento da vida, fazendo-se inerte, atóxico.

Há cerca de 2 bilhões de anos microorganismos rudimentares necessitando de hidrogênio para suprir suas atividades metabólicas inicia o processo de quebra de moléculas de água presentes na atmosfera e superfície da Terra, dando início a produção de oxigênio e outros produtos metabólicos como peróxido de hidrogênio, superóxido e radical hidroxila.

Os novos compostos gerados levaram ao desenvolvimento pelos organismos de mecanismos de defesa bioquímica bem como enzimas respiratórias para utilizá-los na produção de energia. Dentre estes mecanismos encontram-se a vitamina E, compostos de selênio, além da acumulação

de glutaminas reduzidas em elevados níveis no interior das células a fim de manter os níveis de GSH (glutationa) e destruir as espécies ativas de oxigênio (CLARKSON, 1994).

O mecanismo enzimático de defesa ao oxigênio mais efetivo é a reação catalase que quebra peróxido de hidrogênio para a geração de O^2 e H_2O e é este mecanismo também o principal responsável pela metabolismo orgânico do mercúrio.

O vapor de mercúrio reage com catalase oxidando-se a mercúrio iônico divalente.

O mercúrio metálico é mono atômico e não polar, solúvel em gorduras. Assim, facilmente atravessa as membranas celulares dissolvendo-se no plasma sanguíneo podendo atingir os tecidos do cérebro junto com os demais tecidos do corpo.

Entra então em ação o mecanismo catalase que oxida mercúrio no interior das células sanguíneas. O mercúrio ionizado penetra com mais dificuldade a barreira sangue-cérebro ficando preso no interior das células, permitindo que outros mecanismos de defesa possam atuar, como é o caso de selênio que pode formar complexo com mercúrio o qual é insolúvel, não podendo atravessar as paredes celulares. (KAISER & TÖLG, 1980).

Por outro lado, a enzima dismutase superóxida também envolvida no sistema de defesa ao oxigênio atua na resistência orgânica ao mercúrio, reduzindo mercúrio iônico divalente a vapor metálico, tendo lugar especialmente no fígado. O vapor mercúrico gerado no fígado antes de atingir o cérebro passa pelo pulmão que se encarrega da sua expulsão via expiração (MAGOS et al., 1989).

Estes mesmos mecanismos são efetivos para impedir a contaminação mercurial bem como na excreção de mercúrio do organismo. O mercúrio divalente produzido no fígado reage com glutations formando um complexo que, dada à similaridade com glutations oxidadas utiliza o transportador de glutations até atingir o intestino, sendo excretado nas fezes (BALLATORI & CLARKSON, 1984).

O mercúrio que entra no organismo sob a forma metilada tem diferentes e mais difíceis mecanismos de defesa.

A respeito desta forma mercurial, há que destacar a grande afinidade com o sistema nervoso central e áreas corticais do cérebro. Ao contrário do vapor metálico, as formas metiladas não

são solúveis na gordura. No entanto, tem grande facilidade em romper as barreiras orgânicas tipo sangue-cérebro devido à formação de complexos solúveis em água, formados com aminoácidos e proteínas que contenham tiol (CLARKSON, 1994).

A relativa dificuldade dos sistemas de defesa atuarem contra as formas metiladas dá-se, possivelmente, em função de que metilação deve ter sido usada pelos organismos primitivos desprovidos de cérebro como uma defesa ao mercúrio iônico divalente (CLARKSON, 1994). Após o desenvolvimento do cérebro, à semelhança do que ocorreu com o oxigênio, os organismos buscam ainda desenvolver uma defesa eficiente contra estes compostos tóxicos.

Estima-se que 95% de uma dose de metilmercúrio absorvida oralmente atravessa todas as barreiras de difusão do corpo e atinge a corrente sanguínea, espalhando-se por todos os tecidos, inclusive cérebro e feto (CLARKSON, 1994).

A excreção do metilmercúrio é, em princípio, semelhante às formas inorgânicas, iniciando-se pelo fígado. Após formar complexos com glutatona, é transportado pelo carregador de glutatona sendo excretado pela bile (SHI & CLARKSON, 1990). Sob a ação da microflora residente no intestino fino (ROWLAND et al., 1978) e baço (SUDA & TAKAHASHI, 1986) ocorre a quebra do complexo, de sorte que a ligação Hg-C é quebrada liberando mercúrio inorgânico que é excretado pelas fezes.

A Figura 3.08 ilustra a disposição do metilmercúrio no organismo humano introduzido através da alimentação.

As considerações acima referem-se, no entanto, a níveis de background, os quais podem ser suportados em função da ação dos mecanismos de defesa citados, entre outros. Acima dos níveis de threshold o mercúrio exibirá sua toxicidade na forma de males, os mais diversos, dos quais destacam-se aqueles referentes a distúrbios do sistema nervoso central como eretismo, parestesia (dormência ao redor da boca), ataxia (dificuldade de andar), disartria (dificuldades na fala), estreitamento visual, surdez, tremores, deficiência intelectual, paralisia motora (World Health Organization(WHO), 1990), danos genéticos implicando danos nas células reprodutoras e do material genético nos cromossomos de células ordinárias através de distúrbios no material nuclear que regula as funções das células, originando efeitos como carcinogênese e teratogênese (Ramel apud KAISER & TÖLG, 1980). Isto se dá, especialmente, em função de que formas orgânicas do mer-

cúrio atuam no mecanismo das fibras finas responsáveis pela distribuição igualitária dos cromossomos na célula-filha. Inativado, o mecanismo produz uma distribuição errática dos cromossomos simples, originando efeitos como o mongolismo. (KAISER & TÖLG, 1980).

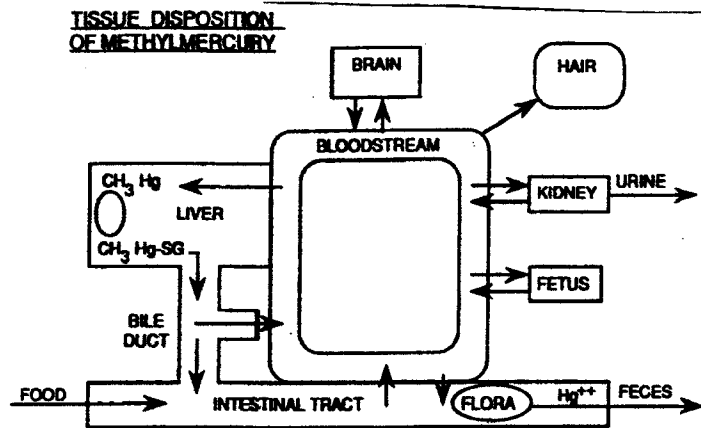


Figura 3.08 - Metilmercúrio no organismo humano (CLARKSON, 1994)

4 - DESCONTAMINAÇÃO DE SOLOS DEGRADADOS

4.1 - GENERALIDADES

Dentre os recursos naturais disponíveis, o solo é, talvez, o mais relevante para o homem e as formas vivas de forma generalizada. Isso se deve ao fato de que a ele estão relacionadas propriedades e funções importantes como o é a capacidade de atuar como reservatório de água, bem como ser a base sobre a qual se processa a produção dos alimentos que mantêm a maioria das cadeias alimentares e, portanto, os organismos.

As ações desenfreadas implementadas pelo homem no afã de produzir alimentos a taxas cada vez mais vertiginosas têm causado efeitos desastrosos sobre o solo, como a perda por: (a) erosão, estimada em aproximadamente 77 bilhões de toneladas em 1982 (ZACHAR, 1982), fruto em geral de manejo incorreto. Em muitas regiões os índices de perda de solo superam os índices de formação de solo em mais de 10 vezes (BROWN & WOLF, 1984). As perdas de solo com o cultivo de terras íngremes, redução de florestas e áreas de vegetação e irrigação indevida tendem a acelerar, especialmente no norte e centro da África partes elevadas e úmidas da América Latina e em grande parte do sul da Ásia (CORSON, 1993); b) desertificação, envolvendo o alastramento de condições áridas e semi-áridas. O programa de meio ambiente das Nações Unidas estima que um terço das terras globais estão afetadas pela desertificação em níveis variados conforme pode ser visto na Figura 4.01. A desertificação degrada anualmente cerca de 21 milhões de hectares, deixando a terra em condições de completa ou quase inutilidade, sendo que destes, cerca de 6 milhões de hectares são de terras agrícolas, que perdem a capacidade de produção de alimentos (BROWN & FLAVIN, 1987). A desertificação é causada em geral pelo mau uso ou uso excessivo da terra, pela atividade humana, especialmente em áreas vulneráveis ao desmatamento ou com baixos e irregulares índices de precipitação. A pastagem excessiva e os desflorestamentos para obtenção de carvão vegetal são as causas principais da desertificação, mas o cultivo excessivo de terras marginais e salinização através de sistemas inadequados de irrigação também são fatores importantes (EL-HINNAWI & HASHMI, 1987); c) uso de fertilizantes e defensivos que têm aumentado significativamente nas últimas décadas. Em muitas nações industrializadas o uso de fertilizantes alcançou um nível tal que aplicações adicionais não elevam as safras. Além disso mais da metade do fertilizante aplicado nos solos é perdida por lixiviação e evaporação. Os excessos dos

componentes dos fertilizantes podem contaminar as águas de superfície além de destruir o equilíbrio natural dos solos sendo também prejudiciais à saúde (EL-HINNAWI & HASHMI, op cit.). O uso de pesticidas, que em 1987 atingiu a cifra de US\$ 16,8 bilhões em vendas contribuem significativamente para a quebra do equilíbrio ecológico dos solos, além de alterarem a composição devido à introdução dos inúmeros componentes destes produtos; e d) contaminação por produtos como petróleo e rejeitos de atividades mineiras e industriais, além da conversão de terras aráveis em zonas urbanas e vias de acesso, que apenas nos EUA ficam em torno de 1 milhão de hectares por ano.

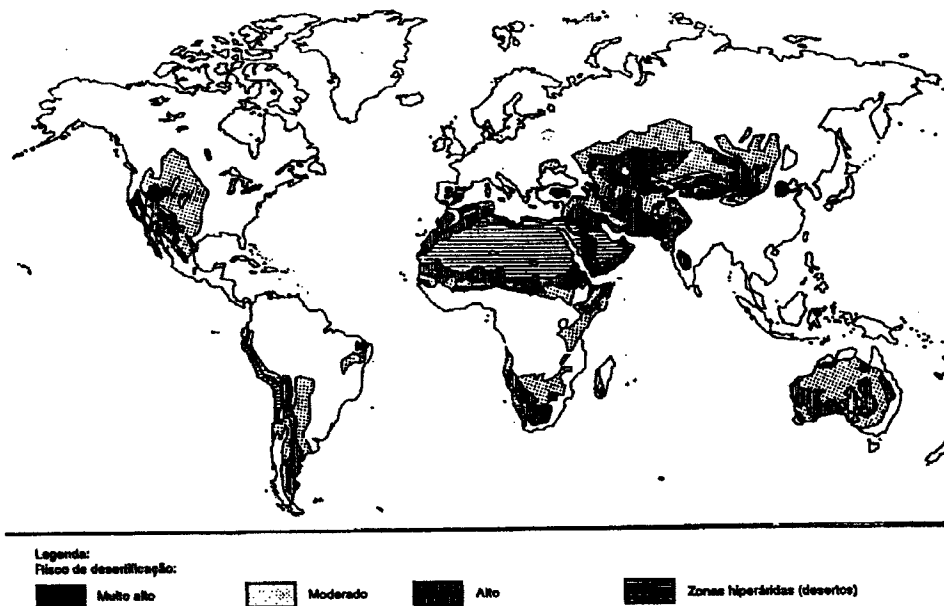


Figura 4.01 - Degradação do solo por desertificação (CORSON, 1993)

4.2 - CONCEITO E FATORES DE FORMAÇÃO DOS SOLOS

Solo é uma coleção de corpos naturais que ocupam porções da superfície terrestre, suportam plantas e que têm propriedades decorrentes da ação integrada de clima e organismos, atuando sobre o material de origem, condicionado pelo relevo, num período de tempo (SOIL SURVEY STAFF, 1975). O solo tem como limite superior a superfície terrestre e o limite inferior definido pelo limite de ação das forças biológicas e climáticas. Seus extremos laterais são outras espécies

de solos onde se verifica a mudança de uma ou mais características diferenciais ou afloramentos rochosos.

A formação dos solos resulta da ação de inúmeros fatores dos quais se destacam os materiais de origem, o tempo, o clima, o relevo e os organismos.

O material de origem, orgânico ou inorgânico, tem função preponderante nos processos pedogênicos visto que originará algumas das funções fundamentais do solo tais como a composição mineralógica e química e a textura. De forma generalizada os solos originam-se de rochas podendo ser autóctone ou resultar do acúmulo de materiais oriundos de rochas situadas em outros locais.

Não existe relação precisa e direta entre o material de origem e o tipo de solo originado, com exceção de solos orgânicos que resultam de acumulação de restos orgânicos e os solos regulares, que resultam de outros materiais líticos de natureza inorgânica (silicatos, carbonatos, fosfatos, nitratos, etc.).

O clima é o segundo mais importante fator na formação dos solos já que os elementos climáticos temperatura e umidade, atuando sobre um determinado tipo de rocha originará solos diferentes. A rocha matriz é mais intensamente atacada nas faixas de latitude onde vigora o clima tropical do que nas regiões temperadas onde se processa a lixiviação iluvial, isto é, operada verticalmente em sentido descendente (MOTTA, 1981). Nos climas quentes se aplica a “Lei de Vant’Off” onde se verifica que o aumento de 10°C na temperatura média do ambiente tende a dobrar a velocidade de decomposição dos minerais (Setzer apud MOTTA, 1981). As reações químicas e biológicas por assim dizer são estimuladas com a elevação da temperatura, especialmente se houver simultaneamente a ação da umidade. O grande volume de água que passa pelo solo nas áreas úmidas promove a hidratação, hidrólise e oxidação dos constituintes e favorece a remoção dos cátions liberados dos minerais, acelerando as transformações dos constituintes e os processos de evolução dos solos.

Tomando como referência as zonas tropicais úmidas e semi-áridas brasileiras constata-se que, nas primeiras, os solos são mais profundos e lixiviados, ácidos e mais evoluídos que aqueles das zonas semi-áridas, onde a escassez de umidade contribui com a diminuição da velocidade e intensidade dos processos pedogenéticos resultando em solos menos evoluídos, rasos ou pouco

profundos, com relativa abundância de minerais primários, pouco alterados, além de mais elevada saturação de bases.

A temperatura influencia a velocidade das reações químicas, atividade biológica e acúmulo de matéria orgânica. Quanto maior a temperatura, maior a oxidação da matéria orgânica e a velocidade das reações químicas, trazendo em consequência solos com horizontes superficiais menos expressivos e com menor teor em matéria orgânica nas zonas tropicais úmidas, em função da intensa oxidação dos componentes orgânicos, enquanto nas zonas temperadas os solos apresentam horizontes superficiais escuros e ricos em matéria orgânica.

Os outros fatores que definem a formação dos solos são o relevo, presença de organismos vivos e o tempo.

Os organismos exercem importante função no sentido de que sua atuação ativa ora como agentes físicos como é o caso da penetração de raízes nas fissuras das rochas, ora como agentes químicos, promovendo trocas catiônicas, reciclagem das bases do solo e adição de matéria orgânica, principalmente.

A estrutura do solo, longe de ser apenas um simples arranjo arquitetônico, representa, pelo contrário, o resultado de um complexo processamento biológico contínuo, permanentemente ativado pela energia gerada através da matéria orgânica a qual é fornecida à micro e meso faunas, que são os agentes atuantes, responsáveis e sede de um grande número de fenômenos bioquímicos de vital importância para as funções do solo. A vida no solo está intimamente relacionada ao conteúdo de matéria orgânica. Está experimentalmente provado que a estrutura granular dos terrenos que contêm alto teor de argilas ou a coesão dos solos arenosos dependem da atividade microbiana. Para prová-lo, foi incorporado ao solo, de forma asséptica, determinada quantidade de glicose que, neste estado não produziu modificação alguma. Tão logo ocorreu a fermentação do composto, a estrutura do solo tomou a forma granular, à semelhança do que ocorre em condições naturais (TIBAU, 1983). Os biólogos do Ministério da Agricultura dos EUA verificaram que fungos, quando em atividade, emitem micélios que envolvem as partículas do solo, promovendo a estruturação e que, semelhantes às bactérias exsudam substâncias gomosas também de efeito aglutinante. Observaram ainda que a aglutinação se mantinha devido à combinação dos agentes aglutinantes orgânicos com colóides inorgânicos (argilas e sesquióxidos de ferro e alumínio). Outra possibili-

dade é que a estrutura do solo é função dos cadáveres dos microorganismos (que podem atingir cifras como 6 bilhões de organismos por grama de solo) desintegrados fisicamente, os quais serviriam como aglutinantes.

Há que se destacar a função estrutural da micorriza, conjunto fisiológico formado pela associação simbiótica de fungos e radículas de plantas verdes. Os fungos são incapazes de produzir hidrocarbonados tomando-os das plantas hospedeiras dando em troca nutrientes inorgânicos assimiláveis. Os pesquisadores verificaram que na rizosfera (região que circunda as radículas) a densidade da população microbiana é muito mais intensa que nas demais regiões do solo. É importante ter em mente que os microorganismos do solo vivem na película de água intergranular, ressaltando assim a importância da umidade do solo na densidade da população microbiana.

Um outro fator importante no desenvolvimento no solo é o tempo que define o estado de maturidade do mesmo. O solo é considerado jovem ou pouco desenvolvido quando sua evolução é pequena, com pouca diferenciação entre os horizontes, indiferente da sua cronologia. Um solo que apresenta os horizontes bem diferenciados é considerado senil. Nos solos jovens os íons Ca, Mg, P, Mn, N, K, etc apresentam-se em teores mais elevados em vista do baixo índice de lixiviação que lhe é característico. Em geral são solos residuais. Por outro lado, nos solos maduros e senis, os íons já se dispersaram por lixiviação ou em função de erosão pluvi-fluvial. Solos jovens são, em geral, rasos, enquanto solos senis são profundos como sugerido pela Figura 4.02. Nesses, o horizonte A, mineral com matéria orgânica, geralmente repousa diretamente sobre a rocha-mãe (R), enquanto nos solos mais desenvolvidos, este está repousando sobre um horizonte B, mineral, mais ou menos desenvolvido que, por sua vez, repousa sobre um horizonte C caracterizado por ser mineral e apresentar ainda vestígios da estrutura original da rocha-mãe.

4.3 - EVOLUÇÃO DE UM SOLO

A evolução de um solo é registrada pelo seu perfil o qual pode ser definido por uma sucessão de horizontes de um solo desde a superfície até a rocha subjacente. Por sua vez, os horizontes são seções aproximadamente paralelas à superfície do terreno com constituição mineral ou orgânica característica, resultante dos processos pedogenéticos. Caracteristicamente os solos apresentam-se conforme esquematizado na Figura 4.03.

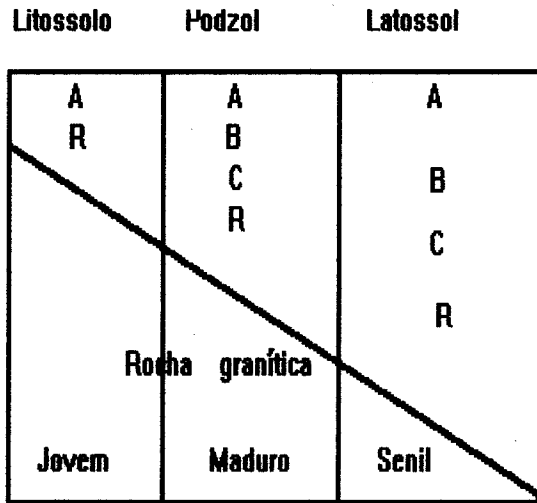


Figura 4.02 - Evolução de solos (ANDRADE & SOUZA, 1994)

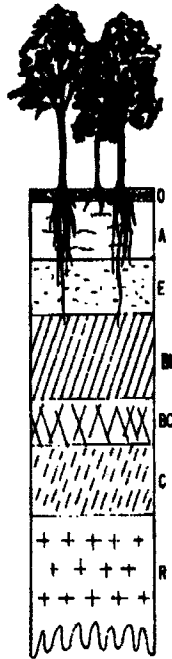


Figura 4.03 - Perfil característico de solos (JACOMINE et al., 1995)

O horizonte O consiste de um nível superficial de consistência orgânica de solos minerais que se formam sob condições de drenagem livre, geralmente presentes em solos sob florestas tropicais úmidas.

O horizonte A é o estrato mineral superficial do solo onde se concentra a matéria orgânica.

O horizonte B, sobrejacente à rocha-mãe é caracterizado por mais elevadas concentrações de argila e cores mais vivas, devidas à presença de sesquióxidos.

O horizonte C (BC, C) é uma camada de material mineral inconsolidado, relativamente pouco afetada por transformações pedogenéticas com pouca ou nenhuma matéria orgânica. Serve para estabelecer o interface “solum”-rocha.

O perfil do solo, no entanto, contrário a esta sequenciação pode revelar um padrão de desenvolvimento como mostrado na Figura 4.04 em que o horizonte B sobrepõe-se ao horizonte A. Este perfil de solo é o característico de zonas de climas temperados-frios, ocorrendo acidentalmente em fases estacionais secas e especialmente na região amazônica onde o horizonte B dos solos constituem-se de uma carapaça ferruginosa, constituída por rocha argilo-arenosa entremeada por óxido de ferro que ascende por capilaridade face à evaporação (AUBOIN & BROUSSE, 1968).

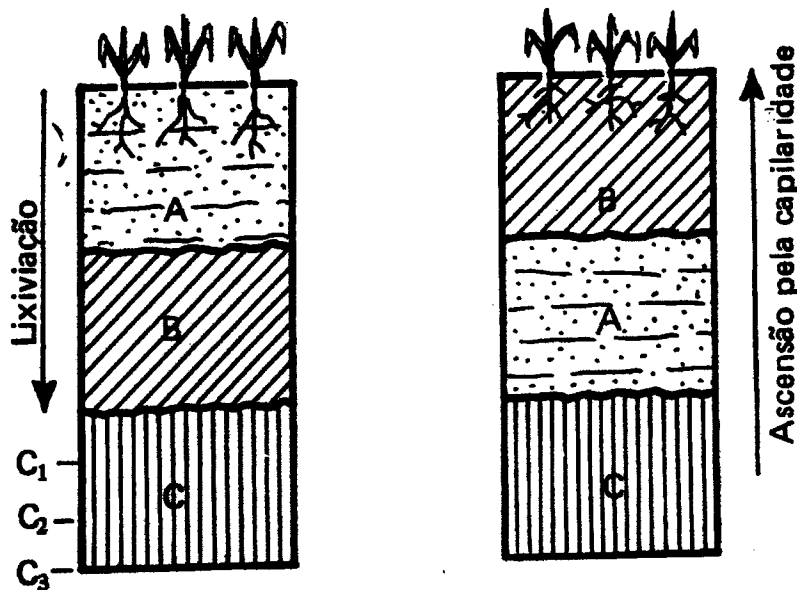


Figura 4.04 - Desenvolvimento de perfil invertido de solos (MOTTA, 1981)

De maneira geral, os solos são classificados com base em seus horizontes, especialmente o horizonte B o qual, conforme seu grau de evolução caracterizam solos podzólicos (com B estrutural ou seja, o horizonte B apresentando estrutura em blocos, com presença de algum mineral primário facilmente interpretável) e latossólico (com B latossólico em que o horizonte B é pouco consistente com estrutura granular de aspecto maciço poroso tipo esponja, profundo, muito in-

temperizado, sem praticamente nenhum mineral primário facilmente identificado, formando-se por argilas 1:1 sesquioxídica (REZENDE, 1982). A Figura 4.05 compara a estrutura de solos latossólico e podzólico.

4.4 - CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

Solos, especialmente quando intensamente utilizados, sofrem contínuo processo de degradação cuja recuperação nem sempre é possível pelos processos naturais de evolução pedogenética.

As atividades vulcânicas são os eventos naturais que mais intensamente contaminam os solos quer pela emissão direta de detritos (cinzas, fragmentos), quer pela exalação de gases carregados de componentes diversos, especialmente o enxofre que, introduzidos na atmosfera retorna ao solo através das precipitações ácidas.

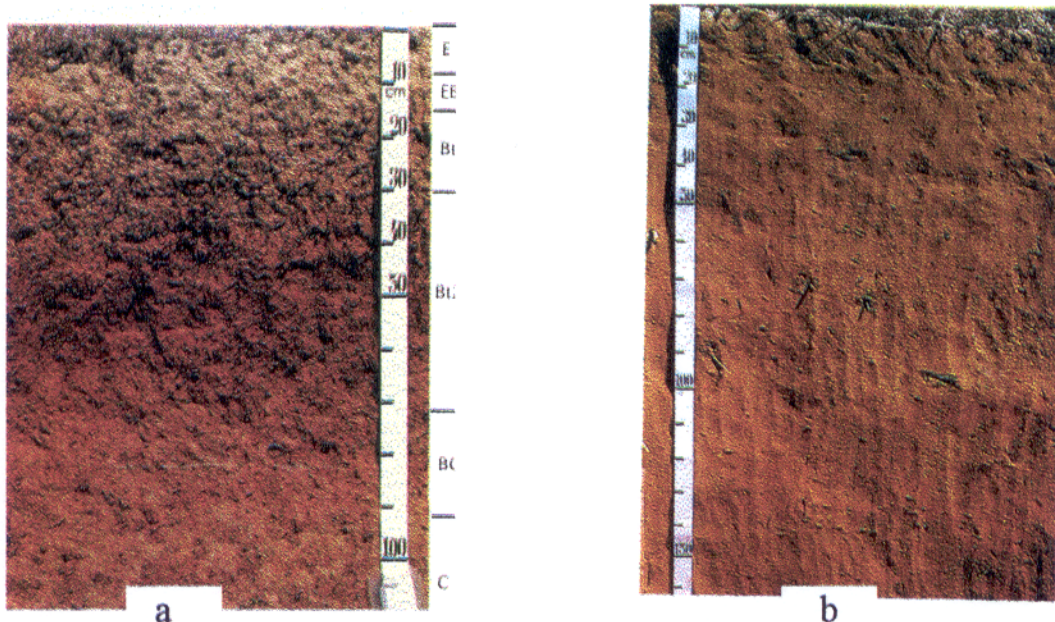


Figura 4.05 - Perfil típico de solo latossólico e podzólico. Em (a), solo podzólico e em (b) latossolo vermelho amarelo (JACOMINE et al., 1995).

Os maiores efeitos das precipitações ácidas são verificados, no entanto, a partir das atividades antrópicas, notadamente a produção de energia a partir de combustíveis fósseis e a indústria.

A precipitação ácida de origem antropogênica tem se revelado uma das formas de poluição mais prejudiciais e polêmicas do mundo industrializado. Ela pode ocorrer das mais variadas formas, incluindo chuva, granizo, neve, neblina e partículas, tendo como fontes primárias os óxidos sulfídricos e nitrogenados lançados pelas usinas de força, caldeiras industriais, usinas de fundição de minerais e veículos motorizados que queimam combustíveis fósseis (EL-HINNAWI & HASHMI, 1987).

Diferentes tipos de solos reagem de maneira específica às precipitações ácidas, alguns podendo tolerar melhor os ácidos que outros. O centro-oeste dos EUA, por exemplo, possui solos alcalinos que podem barrar as precipitações ácidas. Por outro lado, regiões onde os solos jazem sobre granitos ou finas argilas glaciais possuem baixos níveis de pH e são, assim, mais susceptíveis aos danos ácidos.

Os danos com as precipitações ácidas são verificados especialmente em regiões mais fortemente industrializadas, como a Escandinávia, Europa Central e leste da América do Norte, muito embora muitas regiões de países do Terceiro Mundo também já verifiquem níveis considerados críticos em termos de acidez, como é o caso do estado de São Paulo em que as chuvas apresentam um pH médio de 4,5 (BROWN & FLAVIN, 1987).

A produção de alimentos pela agricultura e pecuária é, no entanto, a atividade mais impactante dos solos.

Em função de práticas como o uso intensivo de maquinário pesado, monoculturas e uso de fertilizantes e pesticidas, além da excessiva concentração de animais nas pastagens leva a contínua degradação do solo, quer pela compactação, destruição da estrutura natural, desertificação e acúmulo de compostos contaminantes como metais pesados ou outros componentes que, quando excessivamente disponíveis para a biota podem se revelar tóxicos. O pastoreio nas proximidades do Saara tem levado a desertificação devido ao pisoteamento intenso; vastas áreas dos estados da região sul e centro oeste do Brasil têm vivido a experiência do voçorocamento e perda intensa da capacidade de produção dos solos em consequência da monocultura intensa da soja, enquanto

grandes áreas do centro-oeste dos EUA e nordeste brasileiro tornam-se improdutivas continuamente devido a práticas inadequadas de irrigação.

A aração descontrolada inicialmente rompe a estrutura dos solos além de, em muitas situações, provocar a inversão das camadas fazendo com que a fração orgânica mude de profundidade, o que leva à perda parcial das funções destes organismos.

Os resíduos de mineração e indústria são outra fonte importante de contaminação dos solos.

A contaminação pelos rejeitos de indústrias são especialmente verificados nas áreas de entorno das indústrias químicas que, para obtenção de determinados compostos ou elementos necessários a seus processos produtivos dispensam o restante dos materiais, em geral em grandes volumes. A indústria de processamento mineral por outro lado contribui com pesadas cargas de resíduos sobre os solos de entorno, como é o caso da indústria de processamento dos minérios de ouro que processam grandes quantidades de minérios com teores da ordem de 10 ppm ou menos. Nos materiais residuários encontram-se teores variados de compostos como sulfetos variados, carbonatos e sulfatos que são depositados nas áreas de servidão, contaminando solos e águas superficiais e subterrânea. Especialmente no caso do ouro, os rejeitos são acrescidos de componentes do processo de obtenção, especialmente o mercúrio e cianetos. A Tabela 4.01 fornece os teores médios dos minérios explorados no Brasil e suas reservas medidas.

Tabela 4.01 - Volumes de minérios explorados no Brasil

ELEMENTO	QUANTIDADE(10 ⁶ ton)	TEOR MÉDIO(%)
Ferro	36.600	26-70
Manganês	160	27-46
Nióbio/Tântalo	1.137	2-6
Tungstênio	6,06	0.5-1
Cromo	23,03	13
Chumbo	14,31	1,5-8,5
Cobre	44,85	0,7 - 4,0
Alumínio	1,8	40 - 58
Zinco	20,16	2 - 20

Fonte: MOTTA(1981)

Dada a complexidade da composição, distribuição areal e quantidade, a contaminação dos solos pelo lixo urbano se apresenta como um dos maiores problemas de poluição dos tempos mo-

dermos. A cada ano, em todo o mundo as pessoas que residem nas cidades produzem cerca de 0,5 a 2,0 kg de lixo sólido por pessoa por dia (CORSON,1993). Verifica-se que a capacidade de produção de lixo cresce com o desenvolvimento econômico, conforme pode ser visualizado na Tabela 4.02.

Muitos materiais descartáveis passam através do sistema municipal de coleta e são manejados por coletores especializados. Estes incluem negociantes de entulhos, desmanches de carros e processadores de restos de metais.

Itens desse lixo tendem a ser grandes e constituídos de muitas partes como automóveis, eletrodomésticos, refrigeradores, máquinas de lavar e pneus (apenas nos EUA, cerca de 240 milhões de pneus de caminhão são descartados por ano e estima-se que mais de 2 bilhões deles devem estar acumulados nos depósitos americanos de lixo - CORSON, 1993). Quando comparados com papel de jornal, latas e embalagens em geral, o número desses itens é pequeno, mas o peso, volume, valor e potencial de contaminação é substancial. Alguns itens ou partes são reaproveitados ou reciclados, mas esta atividade não ultrapassa 10% do montante gerado. Os principais materiais reciclados são papel (jornais, papelão, etc), latas de alumínio e de aço, vidros e plásticos. Os resíduos orgânicos têm sido processados em pequena escala para produção de adubo orgânico.

Tabela 4.02 - Produção diária per-capta de lixo sólido

LOCALIDADE	Kg /PESSOA/DIA
New York, EUA	1,8
Tóquio, Japão	1,3
Paris, França	0,9
Singapura	0,8
Hong Kong	0,8
Hamburgo, Alemanha	0,8
Roma, Itália	0,7
Jacarta, Indonésia	0,6
Lahore, Paquistão	0,6
Túnis, Tunísia	0,55
Medellin, Colômbia	0,55
Calcutá, Índia	0,5
Manilla, Filipinas	0,5

Fonte: CORSON(1993)

O volume de lixo agrícola é igualmente volumoso, grande parte em virtude do escoamento com o cultivo que também é considerado lixo sólido pelo Resource Conservation and Recovery Act pois contêm substâncias dissolvidas e suspensas.

4.5 - ESTRATÉGIAS DE DESCONTAMINAÇÃO

Dada a complexidade da matriz que lhe representa (dimensão, propriedades físico-químicas, tipologia de contaminante) a recuperação de solos poluídos revela-se como um dos mais complexos problemas da tecnologia de restauração ambiental.

Some-se à complexidade matricial a carência de esforços dirigidos à solução do problema, o que traz como consequência a quase inexistência de processos e métodos eficiente e economicamente viáveis para a missão de restauração de solos degradados e chega-se ao quadro caótico em que se encontra o nosso planeta com continuada carência de produção de alimentos concomitante à inutilização de lotes quantitativamente consideráveis de solos.

Das terras emersas, aproximadamente 11% correspondem a solos agricultáveis, perfazendo cerca de 15×10^8 hectares (FAO citado por CORSON, 1993).

Desta área de solos originalmente disponível para usufruto da humanidade, cerca de 77 bilhões de toneladas de solos são perdidas por erosão e cerca de 21 milhões de hectares são inutilizados por desertificação anualmente como produto das atividades humanas por práticas indevidas, enquanto outros cerca de 25 milhões de hectares são convertidos anualmente para uso urbano, estradas, aterros sanitários, etc. (Zachar e El-Hinnawi & Hashmi apud CORSON, 1993).

A recuperação de solos contaminados, a partir das técnicas atualmente disponíveis custaria em torno de US\$ 400 bilhões de dólares apenas nos EUA (SALT et al., 1995). Com isto, alternativas que se tem tido é o puro e simples abandono dos lotes danificados, abrindo-se outras áreas, trazendo por consequência problemas de desmatamento, erosão, desertificação, contaminação atmosférica, precipitações ácidas e novos lotes contaminados que são identicamente abandonados.

A continuar com tal procedimento, haverá um momento em que áreas de solos estarão todas contaminadas e a solução será pagar os pesados custos da remediação ainda que seja pelas técnicas hoje disponíveis. Ou então, a humanidade deve empenhar-se desde o presente no equaci-

onamento e solução dos problemas que envolvem a degradação dos nossos solos de forma eficiente, prática e ecologicamente coerente.

Historicamente, os procedimentos em relação aos solos degradados envolvem primordialmente isolamento dos lotes ou remoção da camada danificada para locais apropriados. Ambos os processos são caros, especialmente quando envolvem áreas de dimensões maiores, além de praticamente não resolverem o problema já que apenas o transferem de local ou o deixam ao encargo da natureza que pode demorar um tempo inconcebivelmente alto para se efetivar.

A tarefa de recuperação de solos degradados envolve dois procedimentos distintos que podem, no entanto, ser executados simultaneamente: a recuperação física e a descontaminação de solos.

A recuperação física de solos consiste da reestruturação do solo de tal maneira a permitir as propriedades físico-químicas do mesmo que existiam antes da degradação.

Assim, recuperar um solo fisicamente consiste em atribuir-lhe as pretéritas propriedades de porosidade/permeabilidade, coerência e por conseqüência propriedades físico-químicas como umidade, potencial redox, pH, etc.

Para este objetivo, a população de meso-fauna do solo (minhocas, formigas, etc) exercem papel importante, aliada as raízes das plantas que, por um lado abrem caminho pela rocha ou solo quando da busca de nutrientes conseqüentemente aerando o solo, especialmente após a morte. Por outro lado mantém a coerência ao preencher os interstícios intergranulares com substâncias orgânicas ligantes.

Tais procedimentos trazem como produto solos fisicamente estabilizados, limitando a lixiviação e erosividade (BAKER & BROOKS, 1989).

A recuperação química de solos ou descontaminação envolve processos mais complexos devido às características da matriz que envolve o problema.

O equacionamento das questões referentes a descontaminação de solos deve obedecer um fluxograma que passa pelas fases seguintes (ELLIS, 1994):

1. Avaliação técnica da tratabilidade - estudos de laboratório podem indicar o potencial para tratamento dos contaminantes e extensão que a otimização poderá atingir.

2. Procedimentos de engenharia - o estabelecimento dos parâmetros técnicos necessários para escolha e efetivação do processo de descontaminação.

3. Determinação específica do lote - diversas circunstâncias influem na apropriação do tratamento de remediação. Estas incluem variáveis políticas, legislativas, econômicas e comerciais. As legislações normalmente tornam o simples abandono dos resíduos em aterros sanitários bastante barato em relação a qualquer tipo de tratamento *in loco*. Mudanças nas legislações como ocorre em países como EUA tornam a disposição de lixo em aterros sanitários uma atividade onerosa incentivando os procedimentos de descontaminação. Por vezes os processos de remediação requerem materiais especiais não encontrados na região ou mesmo no país o que obriga a importações podendo encarecer o processo muitas vezes inviabilizando-o.

Os processos de descontaminação atualmente disponíveis e praticados em alguma escala incluem:

- a. Lavagem ácida
- b. Eletro-osmose
- c. Conversão para outros compostos inertes (estabilização)
- d. Amalgamação
- e. Eletro-oxidação

De ordinário estes processos exigem equipamentos e operadores especializados fazendo-se dispendiosos, além de alterarem a estrutura física do solo e destituírem a micro-biota do mesmo.

A fim de viabilizar técnica e economicamente a recuperação química de solos, além de água e efluentes, diversos pesquisadores no mundo inteiro têm se ocupado no desenvolvimento da aplicação de organismos diversos a que se denomina tecnologia de biorremediação, definida como a manipulação de sistemas vivos para produzir mudanças desejadas no ambiente (EXNER, 1994).

Inicialmente, no algoritmo geral da descontaminação há que se dividir o problema em dois grandes grupos, quais sejam a contaminação por resíduos orgânicos e aquela proveniente de entidades inorgânicas, que é a preocupação principal do presente trabalho.

A contaminação orgânica de solos tem origem especialmente no lançamento de compostos orgânicos que constituem os derivados de petróleo tais como óleo diesel, gasolinas, etileno, creosato, etc.

Os contaminantes orgânicos têm, genericamente, além da relativamente pequena persistência no ambiente, o aspecto positivo de poderem ser totalmente decompostos gerando produtos ambientalmente neutros, especialmente CO₂ e água, a partir de sua composição à base de carbono, oxigênio e hidrogênio.

Nas últimas décadas, com a disseminação generalizada dos defensivos agrícolas em todas as partes do mundo, as atenções voltam-se ao problema dos produtos agrotóxicos que, dada a complexidade composicional têm efeitos drásticos sobre organismos e ambientes.

No tocante aos contaminantes metálicos a primeira preocupação e barreira imposta é a de que os metais e seus compostos não podem ser quimicamente degradados (SALT et al., 1995) tendo um tempo de residência nos ambientes praticamente infinito (RASKIN et al., 1994). Assim, a remediação destes solos de maneira geral envolve imobilização por precipitação ou redução (Sumers apud SALT et al., 1995).

A descontaminação química de solos poluídos com metais é, por isso, problema ainda mais complexo de solução conduzindo, geralmente, ao abandono e isolamento dos lotes contaminados como medida corrente de “resolver” o problema (RASKIN et al., 1994).

O aumento crescente no número de lotes, áreas e grau de contaminação tem dificultado a viabilidade de tal procedimento. Atualmente restam as alternativas tradicionais de processamento físico-químico de descontaminação, conforme citados anteriormente o que, por outra via, inviabiliza-se em função dos custos, em geral elevados.

A biorremediação, também para contaminantes metálicos, tem-se apresentado como alternativa tecnológica potencial.

Uma grande porção dos metais em solos está restrita aos constituintes orgânicos (humus), inorgânicos (argilas) ou alternativamente está presente como precipitado solúvel (RASKIN et al., 1994).

A efetividade do processo reger-se-á por um relativamente extenso grupo de propriedades dentre as quais terão especial relevância a concentração e tipologia do contaminante e as condições físico-químicas do ambiente, dentre as quais se destaca o pH (MALYUGA, 1964 e SMITH & BRADSHAW, 1979).

Solos podem ser poluídos com elevadas concentrações de metais pesados naturalmente pela proximidade de depósitos de minérios ou antropogenicamente como resultado de atividades industriais ou aplicação de produtos contendo metais na atividade agrícola (BAKER et al., 1994 a,b). Ambos os fatores afetam diretamente o comportamento dos contaminantes quanto a biodisponibilidade e assimilabilidade.

A presença de metais pesados nos solos, quando em consideração a processos de biorremediação deve ser considerada sob alguns aspectos tais como: 1) que metais entram na estrutura de silicatos e minerais de minério; 2) que há quemosorção em colóides (óxidos e outros compostos não solúveis facilmente); 3) que há formas trocáveis em colóides orgânicos e argilosos; e 4) que há compostos solúveis em água (MALYUGA, 1964).

O conteúdo e razão destas formas são dependentes das condições intempéricas bioclimáticas, da profundidade de destruição das rochas, dos processos de formação dos solos.

Há significativa relação entre as condições intempéricas e formação do solo na migração de elementos de minério para a zona de oxidação. Formas móveis ou imóveis de um elemento particular se desenvolve dependendo do caráter de formação secundária de minerais e formação de sais (MALYUGA, 1964). A biodisponibilidade e, portanto, possibilidade de biorremediação, dependerá da razão entre estas formas.

MALYUGA(1964) toma como exemplo o manganês que, segundo VINAGRADOV (1959) ocorre em, no mínimo, duas formas no solo: assimilável, facilmente móvel e não assimilável, não móvel. A primeira forma corresponde a Mn^{+2} e é encontrada em solução de solos na forma de carbonatos ou bicarbonatos, sulfatos e outros sais facilmente solúveis na zona ácida (pH=6.); quando pH=8.0 ocorre precipitação de $Mn(OH)_2$ segundo a equação:



Os fatores que influenciam a razão de transformação de elementos químicos no ciclo biogênico são: o regime de águas do solo; o pH do meio; o potencial de oxidação e a presença de metais antagônicos.

Desta maneira, a concentração de elementos conjuntamente com as espécies que se apresentam exerce função importante nos programas de remediação.

Por outro lado, as condições físico-químicas do solo influenciam fortemente os procedimentos de remediação já que condicionam o comportamento de elementos e compostos, tanto no que se refere a mobilidade/solubilidade, quanto no que se refere à especiação.

O pH influi diretamente na mobilidade dos metais: regiões de pH elevado geralmente coincidem com aquelas em que a maioria dos elementos são pouco móveis ou imóveis, conforme pode-se observar pela Tabela 4.03. Em contrapartida, as zonas de elevado potencial de oxidação (oxidantes) tendem a apresentar maiores mobilidades para os elementos em geral em relação a zonas redutoras.

Respeitados todos os fatores e condições limitantes, a remediação de solos por processos biológicos deve ser enquadrada segundo duas vertentes básica: a fitorremediação e a remediação com uso de microorganismos.

Tabela 4.03 - Mobilidade relativa dos elementos no ambiente superficial

Mobilidade	Oxidante/Alcalino	Oxidante/Ácido	Redutor
Alta Mobilidade	Cl,Br,I,S,Rn,He,C,N, Mo,B	Cl,Br,I,S,Rn,He,C,B N,B	Cl,Br,I,Rn,He
Média mobilidade	Ca,Na,Mg,Li,F,Zn,Ag, U,V,As	Ca,Na,Mg,Sr,Li,F, Zn,Cd,Hg,Cu,Ag,Co, Ni,U,V,As,Mn,P	Ca,Na,Mg,Li,Sr,Ba,Ra ,F,Mn
Levemente móvel	K,Rb,Ba,Mn,Si,Ge,P,P b,Cu,Ni,Co	K,Rb,Ba,Si,Ge,Ra	K,Rb,Si,P,Fe
Imóveis	Fe,Al,Ga,Sc,Ti,Zr, Hf,Th,Pa,Sn,T.R., Pt,Au	Fe,Al,Ga,Sc,Ti,Zr, Hf,Th,Pa,Sn,T.R.,PtAu ,As,Mo,Se	Fe,Al,Ga,Ti,Zr,Hf, Th,Pa,Sn,T.R.,Pt, Au,Cu,Ag,Pb,Zn, Cd,Hg,Ni,Co,As,SbBi, U, Se,Te,Mo,In,Cr

Fonte: (Perel'Man citado por RAMOS, J.F.F.(1986)

4.5.1 - Fitorremediação

A idéia básica de que plantas podem ser usadas para remediação ambiental é certamente muito antiga. Por exemplo, extensas pesquisas do uso de plantas semi-aquáticas e ecossistemas para tratamento de terrenos contaminados com radionuclídeos existiram na Rússia no princípio da era nuclear (SALT et al., 1995).

O conhecimento de que plantas aquáticas ou semi-aquáticas vasculares tais como jacinto d'água (*Eichhornia crassipes*), umbigo-de-vênus (*Hydrocotyle umbellata*) e veludo d'água (*Azolla pinnata*) podem retirar Pb, Cd, Cu, Fe e Hg de soluções contaminadas (RASKIN et al., 1994) tem sido aprofundado ao longo do tempo.

Apenas recentemente as plantas terrestres tem sido considerado para remediação ambiental. A fitorremediação consiste no uso de plantas para promover a "limpeza" de ambientes.

Segundo SALT et al. (1995) a fitorremediação consiste, fundamentalmente, nos seguintes processos:

1) fitoextração, em que plantas acumuladoras de metais são usadas para transportar e concentrar metais do solo nas partes coletáveis de raízes e brotos; 2) rizofiltração, em que raízes de plantas absorvem, precipitam e concentram metais tóxicos de efluentes poluídos; 3) fitoestabilização, em que plantas tolerantes a metais pesados são usadas para reduzir a mobilidade de metais pesados reduzindo assim os riscos de maior degradação ambiental pela lixiviação para águas subterrâneas ou por espalhamento aéreo; e 4) avaliação de Hg no ar, em que plantas são utilizadas para fixação de poluentes aéreos como é o caso de *Tillandsia usneoides*, uma bromélia epífita que retira do ar todos os nutrientes de que necessita e concomitantemente metais pesados (MALM et al., não publicado).

Além de fitorremediação ambiental de metais pesados, plantas também podem ser utilizadas na recuperação de solos contaminados com compostos orgânicos (Nalton apud SALT et al., 1995).

Todas as plantas têm a habilidade de retirar do solo a água, e aqueles metais pesados que são essenciais para seu crescimento e desenvolvimento, os quais incluem Mn, Zn, Cu, Mg, Mo e,

possivelmente, Ni (SALT et al., 1995). Certas plantas também possuem a habilidade para acumular metais pesados que não possuem função biológica conhecida incluindo-se Cd, Cr, Pb, Co, Hg e Se (BAKER & BROOKS, 1989).

A efetividade da fitorremediação de metais pesados nos solos é altamente dependente da disponibilidade de metais para absorção pelas plantas. Estes metais podem existir no ambiente do solo como componentes de diversas frações: 1) íons metais livres e complexos metálicos solúveis na solução do solo; 2) íons metálicos ocupando posições de íons trocáveis e especificamente absorvidos nos constituintes orgânicos do solo; 3) metais ligados organicamente; 4) compostos insolúveis ou precipitados, particularmente óxidos, carbonatos e hidróxidos; e 5) metais na estrutura de silicatos.

A biodisponibilidade de metais pesados no solo, que varia em função das suas propriedades particulares, pode ser aumentada, corrigindo-se as propriedades específicas ou com o uso de microorganismos.

Para promover a extração dos metais do solo a planta deve, inicialmente, promover a sua mobilização na solução do solo, que pode ser processada de inúmeras formas, destacando-se:

1) moléculas de quelatos metálicos (fitosiderófiros) podem ser secretadas na rizosfera para quelar e solubilizar metais pesados dos solos como é o caso de ácidos mugineico e avênico e da nicotianamina que ocorrem em algumas espécies de gramíneas. Estes fitosiderófiros são produzidos em resposta a deficiência de Fe e Zn podendo mobilizar Cu, Zn e Mn dos solos. Proteínas queladoras de metais, produzidas por metilação podem também funcionar como siderófiros em plantas (RASKIN et al., 1994). Agentes queladores têm sido usados como extractantes em solos, uma fonte para microorganismos fertilizadores e para manter a solubilidade de micronutrientes em soluções hidropônicas. A formação de complexos quelatos metálicos permite precipitação e absorção de metais por meio disso aumentando sua disponibilidade para se concentrar nas plantas. A adição de quelatos metálicos, por outra sorte, pode também aumentar a concentração de metais na solução através da dessorção de espécies absorvidas, dissolução de óxidos de Fe e Mn e dissolução de complexos precipitados.

Experiências realizadas com *Brassica juncea* (mostarda indiana) germinando por 4 semanas em solos contendo 0,9 mmol/kg (100 µg/g) e 1 mmol/kg de agente quelador continha 875

$\mu\text{g/g}$ de Cd, enquanto na ausência de quelador continha apenas 164 $\mu\text{g/g}$ de Cd, peso seco (Blaylock et al., inédito apud SALT et al., 1995);

2) solubilização de metais pesados pela acidificação de solos com prótons expulsos das raízes. Um baixo pH solubiliza precipitados metálicos e produz íons metálicos ligados ao solo. Numerosos estudos têm mostrado que baixando o pH de um solo decrescerá a adsorção de metais e deste modo sua concentração na solução do solo. A manutenção do pH moderadamente ácido do solo pode ser conseguida através do uso de amônio contido nos fertilizantes ou acidificadores de solos tornando possível aumentar a biodisponibilidade do metal e, conseqüentemente, a concentração pelas plantas (SALT et al., 1995);

3) raízes podem reduzir íons metálicos ligados ao solo pela membrana plasmática específica relacionada a redutase de metais (RASKIN et al., 1994). Devido a muitos dos metais dos solos estarem ligados a ou absorvidos por óxidos há, um potencial para aumentar a solubilidade através da dissolução dos óxidos. Muitas plantas são reconhecidas como redutoras para aquisição de metais insolúveis do solo. Raízes de algumas plantas têm a capacidade de produzir formas redutantes a partir de óxidos insolúveis de Fe e Mn através da produção de ácidos orgânicos e redutantes. A adição de ácido ascórbico em solos com elevados teores de Mn corrigidos com seleneto aumentou a solubilidade do Se pelo aumento do Mn mediado pela oxidação de seleneto a selenato (SALT et al., 1995);

4) solubilização por microorganismos rizosféricos. De uma maneira geral, o consórcio de microorganismos rizosféricos com as raízes de plantas tem sido apontado como agente de degradação de compostos orgânicos a exemplo de herbicidas e pesticidas (ANDERSON et al., 1993). Isto se dá, pelo aumento da concentração microbial em função das substâncias vitais excretadas pelas plantas, especialmente os exudatos que servem para aumentar as comunidades microbiais que então atuam sobre os compostos químicos degradando-os como forma de obtenção de nutrientes, especialmente oxigênio e energia. Em diversos estudos observou-se o aumento de biomassa microbial de solos quando tratados com determinados compostos químicos o que poderia sugerir uma certa "afinidade metabólica" destes organismos com tais compostos. Como exemplo Gravellova et al. apud ANDERSON et al. (1993) encontraram uma concentração cerca de cem vezes maior de micróbios na rizosfera de trigo, milho e ervilhas tratadas com DIAZINON [0,0-dietil 0-

(isopropil-4-metil-6-piridinil)fosforotiato] que em solos não tratados. A Tabela 4.04 tirada de ANDERSON et al. (1993) exhibe uma coletânea de espécies vegetais que contribuem para degradação de compostos orgânicos perigosos em solos.

Os íons solubilizados podem entrar nas raízes, quer via extracelular (apoplástica), quer via intracelular (simplástica). O transporte apoplástico é limitado pela alta capacidade de troca catiônica das paredes celulares, a menos que o íon seja transportado como um quelato não catiônico. O transporte simplástico requer que íons movam-se sobre a membrana plasmática que, usualmente, possui um grande potencial negativo de resistência. Este potencial de membrana produz um forte gradiente eletroquímico para o movimento interior dos íons. Muitos íons metálicos entram nas células de plantas por um processo energético dependente saturável via canal específico ou genérico ou transportador de íons (RASKIN et al., 1994).

Tabela 4.04 - Espécies vegetais que facilitam degradação de compostos orgânicos perigosos na rizosfera

Planta	Composto	Fórmula
Trigo	Mercoprop	2-(2-Metil-4-clorofenox)ácido propionico
	2,4-D	2,4-Ácido diclorofenóxiacético
	MCPA	2-Metil-4-ácido clorofenoacético
Cana de açúcar	2,4-D	2,4-Ácido diclorofenóxiacético
Arroz	Carbofuran	2,3-Dihidro-2,2-dimetil-7-benzo-furanil metilcarbamato
	Parathion	0,0-dietil-0-p-nitrofenil fosforotiat
	Benthiocarb	S-p-clorobenzil dietilcarbamato
	Resíduos de óleo	Hidrocarbonetos em geral
Milho	Diazinon	0,0-dietil-0-(2-isopropil-6-metil-4-pirimidinil
	Atrazina	2-cloro-4-etilamino-6-isopropila-mino-s-triazina
	Surfactantes	dodecil alquilbenzeno linear sulfonato
	Temik	2-metil-2(metiltio)propionaldeido 0-(metilcarbamoil)oxima
Soja	Surfactantes	dodecil alquilbenzeno linear sulfonato
Algodão	Temik	2-metil-2(metiltio)propionaldeido 0-(metilcarbamoil)oxima
Tabaco	MH	Hidrazida maleica(1,2-dihidro-3,6 -piridazinediona
Feijão	Temik	2-metil-2(metiltio)propionaldeido 0-(metil-carbamoil)oxima

Fonte: ANDERSON et al.(1993)

O processo de transporte biológico de metais para as plantas, bem como sua acumulação ou metabolismo, fatores primordiais nos algoritmos de fitorremediação é ainda um assunto que carece de explicação. Neste sentido, precisam ser respondidas questões como: De que maneira os vegetais acumulam metais? O que leva uma planta a absorver seletivamente metais pesados não essenciais? Que mecanismo leva uma planta a resistir a concentrações elevadas de metais não essenciais?

Malyuga apud RASKIN et al. (1994) assume que são 10 os elementos essenciais (aqueles sem os quais as plantas não podem completar seu ciclo vital: C, N, P, S, O, H, K, Mg, Ca, Fe. Outros elementos, no entanto, desempenham funções importantes e estão sendo relacionados para serem requeridos pelo metabolismo vegetal: Mn, Cu, Zn e Mo, entre outros. Alguns deles participam de reações redox em processos catalíticos, outros entram na estrutura de enzimas e vitaminas (Zn, Co) e um outro grupo, incluindo Ni, Cr, Pb e Ra em pequenas quantidades são estimuladores de crescimento e desenvolvimento (Shkol'nik & Voinar apud MALYUGA, 1964).

RASKIN et al. (1994) classificaram as plantas que se desenvolvem em solos com concentrações anormais de metais dividindo-as em dois grandes grupos: as exclusoras, as quais não permitem a entrada de metais em sua estrutura e as não excludoras que acumulam ativamente metais em seus tecidos e que podem ainda ser subdivididas em indicadoras e hiperacumuladoras. As plantas indicadoras apresentam em suas partes o reflexo do conteúdo metalífero dos solos sobre os quais se desenvolvem enquanto as hiperacumuladoras possuem teores em geral muito superiores àqueles de seus solos. Hiperacumuladoras definem-se, pois, com base em seus conteúdos de metais, indiferentemente dos conteúdos de metais nos solos (ex: acumuladores de Ni, Co, Cr, Pb devem conter pelo menos 0,1% de metal em base a seu peso seco).

Em geral, hiperacumuladores são endêmicos nos solos metalíferos específicos, indicando tratar-se de adaptações ecofisiológicas, especialmente no sentido da resistência a metais (BAKER & BROOKS, 1989). Permanece incógnita ainda a significação biológica da hiperacumulação de metais tendo sido aventadas diversas hipóteses dentre as quais destaca-se a resistência a seca e defesa a patógenos e herbívoros (RASKIN et al., 1994).

Considerada a entrada de metais na estrutura da planta através das raízes, estes podem ser absorvidos pelas mesmas ou transportados para as partes aéreas. O transporte de metais das raízes

para as partes aéreas pode ser efetuado via xilema ou floema (SALT et al., 1995). Segundo estes pesquisadores, a entrada de íons metálicos no floema se dá através da movimentação simplástica cruzando a camada de células que divide o endoderme do epiderme. As paredes celulares do xilema têm uma elevada capacidade de troca catiônica que poderia reduzir o movimento de cátions metálicos. Por esta razão, complexos quelatos metálicos poderiam facilitar o movimento dos metais na corrente de transpiração. Dentre estes agentes ativos destacam-se os orgânicos (BAKER & BROOKS, 1989), como fitoquelatinas (Przencek & Haase apud SALT et al., 1995) e nicotinamina, envolvida no transporte de ferro no floema, ligando Zn, Co, Ni e Cu servindo também como transportador de metais (STEPHAN & SCHOLZ, 1993).

Os mecanismos de acumulação de metais nas plantas (absorção) confunde-se com aqueles que determinam a sua resistência.

Considerando que metais pesados em quantidades anormais são tóxicos para as plantas, ordinariamente, e que pode haver ingresso indesejável destes metais na estrutura orgânica vegetal pela atividade de respiração e competição em transportadores transmembrana quando da absorção de nutrientes a partir da solução do solo, foi mister o desenvolvimento pelas plantas de mecanismos que levassem a anulação dos efeitos tóxicos destes elementos em seu metabolismo, especialmente para aquelas endêmicas de terrenos fortemente metalíferos, classificadas como hiperacumuladoras.

A compartimentalização (concentração dos metais em partes ou organismos em que eles não afetam ou afetam em menor proporção a saúde), quelação e precipitação dos íons metálicos insolúveis provavelmente se revelam como os principais mecanismos de resistência de plantas aos efeitos danosos de metais pesados (RASKIN et al., 1994).

Plantas que se desenvolvem em solos metalíferos foram capazes de desenvolver um mecanismo próprio de anulação da toxicidade de metais tóxicos em tecidos sensitivos do meristema de suas raízes o qual consiste na incorporação de enzimas resistentes a estes elementos como é o caso de fosfatases ácidas presentes nas paredes celulares (Thurman apud SALT et al., 1995).

De qualquer forma, o mecanismo mais efetivo na resistência de plantas e também aquele de maior potencialidade para os procedimentos de fitoextração é aquele que envolve a desintoxicação natural. Isso pode ser processado de inúmeras formas ganhando destaque o acúmulo destes

metais no interior do vacúolo e posterior quelação no interior deste compartimento da planta. Os metais entram no vacúolo por transporte ativo sobre o tonoplasto como íons livres ou complexos quelatos metálicos. No interior do vacúolo, os íons metais são quelados, quer por ácidos orgânicos como cítrico ou málico, quer por fitoquelatinas (RASKIN et al., 1994; BAKER & BROOKS, 1989).

Além de quelação, os metais podem ser precipitados como complexos insolúveis no interior do vacúolo conforme observado por RASKIN et al. (1994), com precipitação de fitatos de zinco e CdS, mecanismo este corroborado por Davis et al. apud SALT et al. (1995) que observaram aumento da fração do volume vacuolar das células do meristema no interior de raízes de *Festuca rubra* durante exposição a zinco, enquanto VANSTEVENINCK et al. (1992) observaram acumulação de cádmio associado a fitoquelatinas com a quelação sendo efetuada pelo enxofre, que constitui as fitoquelatinas, conforme observado por SALT et al. (1995). em estudos por fluorescência de Raios-X.

Estes mecanismos, isolados ou em conjunto, apoiam a idéia de fitoextração, que se aplica extensamente nos estudos de prospecção geobotânica (MALYUGA, 1964; WARREN et al., 1966) bem como, nas pesquisas mais recentes, perspectivas de tecnologias economicamente viáveis e ecologicamente corretas para desintoxicação de lotes de solos e águas contaminados por metais pesados.

As pesquisas atualmente em curso neste campo são direcionadas com vistas a solucionar algumas questões limitantes do uso desta nova tecnologia: 1) que acumuladores de metais são relativamente de pequeno porte e baixas razões de crescimento (KUMAR et al., 1995); 2) que assembléias de plantas acumuladoras são mais eficientes na desintoxicação de assembléias de metais; 3) que acumuladores de metais se encontram em regiões específicas do globo (ex: acumuladores de Ni são encontrados na Nova Caledônia, Filipinas, Brasil e Cuba; acumuladores de Ni e Zn são encontrados na Europa Central e Meridional e Ásia Menor e acumuladores de Cr e Co são encontrados na África Central - RASKIN et al., 1994) carecendo estabelecer-se relações geoquímicas de afinidade para definição de acumuladores de outros metais; 4) que, dentre os acumuladores de metais investigados até o presente, a família das *Brassicaceae* (mostardas) revelam-se os mais competentes.

Permanece, por esta sorte, a indagação sobre a destinação dos acumuladores de metais utilizados na restauração de ambientes contaminados. Posto que os vegetais colocam-se na base de várias cadeias alimentares, a contaminação de animais silvestres e homem apresenta-se como um perigo eminente.

Estudos recentes têm se empenhado no sentido de melhorar as plantas quanto a sua capacidade de acumulação de metais tóxicos nas raízes (RASKIN, 1996, 1996), impedindo a translocação para suas partes aéreas.

O destino final das plantas contendo elevados teores de metais tóxicos tem sido a sua remoção para áreas tecnicamente hábeis a não disseminar tais elementos para o solo e águas superficiais e subterrâneas, especialmente após a redução das massas por queimas parciais controladas ou um processamento final com incineração e reciclagem das cinzas para obtenção dos metais concentrados (McGRATH et al., 1995). Os lotes reflorestados com plantas acumuladoras, especialmente com espécies de grande porte (ex: euforbiáceas, *Sebertia acumunata*, Pinheiro Douglas, etc) consorciadas com plantas de menor porte e gramíneas poderiam ser destinados a atividades de lazer, devidamente isolados dos animais herbívoros.

Finalmente, as plantas acumuladoras podem servir como um dispersor aéreo de metais como o mercúrio através de sua evapotranspiração (KAISER & TÖLG, 1980). Isto têm importância particularmente nas zonas tropicais quentes onde é intensa a atividade das plantas, permitindo que, com a ação dos ventos os metais exalados sob forma de aerossóis e vapores sejam remobilizados de locais com concentrações anômalas para locais com concentrações de background ou menores, fazendo com que haja regularidade na distribuição dos teores.

4.5.2 - Microorganismos na desintoxicação de solos

Muitos dos metais pesados são considerados essenciais para os organismos vivos, como grupos protéicos (ex: coenzimas), reguladores de ambiente iônico e na manutenção do potencial de membrana de suas células (BARKAY et al., 1992). Em elevadas concentrações, no entanto, todos os metais pesados são tóxicos. Alguns organismos desenvolveram, no entanto, habilidades para desenvolverem-se em ambientes carregados de metais pesados: eucariontes e procariontes

possuem pequenas proteínas de elevado conteúdo de cisteína que sequestram metais e desta forma controlam sua toxicidade e homeostasia (Hamer & Olafson apud BARKAY et al., 1992).

De forma genérica, todos os microorganismos interagem com metais. Esta interação pode ocorrer sob duas formas essenciais: biossolubilização e bioconcentração (BLAKE II et al., 1993). A biossolubilização pode ser redutiva ou oxidativa, assumindo papel importante nos processos de biolixiviação, sendo primordial nos mecanismos de biodisponibilização de metais para plantas, conforme discutido anteriormente. Por outro lado, a ação biológica de organismos pode gerar produtos finais mais ou menos tóxicos (SAXENA & HOWARD, 1977) os quais podem ser mais ou menos móveis, como ocorre com o mercúrio que, a partir de seus compostos orgânicos, pode gerar mercúrio metálico de fácil volatilização.

Diversos mecanismos são envolvidos na transformação de metais por microorganismos que levam a resistência destes organismos a doses anômalas de metais, bem como a disponibilização destes elementos em formas mais ou menos tóxicas e mais ou menos móveis no ambiente como é o caso da metilação de selênio e estanho e redução de cromo e urânio (BARKAY et al., 1992).

Por outro lado, exerce primordial papel a acumulação de metais pelas células, pela absorção no interior da célula (BLAKE II et al., 1993). Células bacterianas acumulam metais passivamente pela atração eletrostática de cátions metálicos no ambiente aquoso nas posições aniônica das superfícies celulares (MULLEN et al., 1989). Além disso, muitas bactérias como *Zooglea ramigera* produzem abundantes polissacarídeos aniônicos extracelulares que absorvem facilmente elevados níveis de metais catiônicos (NORBERG & ENFORS, 1982).

De forma sumarizada, pode-se apresentar os efeitos seguintes, resultantes de microorganismos sobre metais, os quais têm interesse em procedimentos de descontaminação de ambientes (SAXENA & HOWARD, 1977):

a) Mudança de valência. Reações oxidativas ou redutivas mediadas por microorganismos controlam a existência de cada espécie do metal. Microorganismos são capazes de reduzir arsenato a arseneto ou oxidar arseneto a arsenato, reduzir cromo (Bopp & Ehrlich apud BARKAY et al., 1992), urânio e selênio (Steimberg & Ormland apud BARKAY et al., 1992). Sapozhnikov apud SAXENA & HOWARD (1977) observou a oxidação de selênio elementar para seleneto por uma bactéria sulfúrica púrpura fotossintética. Por outro lado, microorganismos derivados do solo

foram capazes de caracterizar a redução de seleneto e selenato para a forma elementar. Oxidação bacteriana de antimônio trivalente para a forma pentavalente foi registrada por Lyalikova apud SAXENA & HOWARD (1977) a qual serve como fonte única de energia para o organismo quimiossintético *Stibiobacter* ge.nov.(SAXENA & HOWARD, 1977).

b) Metilação. Pesquisadores têm registrado metilação de mercúrio, arsênio, selênio, telúrio, chumbo, estanho, paládio, ouro e possivelmente cádmio, atribuindo-lhes propriedades de mecanismo de desintoxicação. A metilação é controlada por inúmeros fatores destacando-se:

1) Concentração do metal. Concentrações muito elevadas dos metais podem inibir a atividade dos microorganismos metiladores, como foi verificado por Fleming & Alexander apud SAXENA & HOWARD (1977) ao estudarem a formação de dimetilselênio a partir de selênio inorgânico quando encontraram que num meio contendo $10\mu\text{gSe/ml}$ cerca de 13-24% do seleneto foi convertido para dimetilselênio, enquanto que em concentrações 10 vezes maiores menos que 10% do Se foi recuperado como dimetil.

2) Atividade microbiana. A concentração e especiação microbiana exercem função essencial nos mecanismos de metilação. Além disso, as razões de crescimento microbiana também tem sido indicadas para influenciar os processos de metilação. BISOGNI & LAWRENCE (1973) registraram que dobrando-se as razões de crescimento microbiana anaeróbica a razão de metilação aumentou por um fator de aproximadamente 3. Uma duplicação similar de crescimento microbiana aeróbica causou aumento de aproximadamente 2 vezes nas razões de metilação.

3) Aclimação microbiana. Para que microorganismos efetuem metilação há que se proceder uma série de procedimentos prévios que envolvem indução de enzimas, desenvolvimento de tolerância, seleção de espécies capazes de metilação, etc.

4) Adsorção e quelação de metais. Constituintes orgânicos e inorgânicos de solos podem adsorver e complexar íons metálicos tornando-os não disponíveis para metilação.

5) Presença de outros químicos. A presença de determinados elementos ou compostos químicos no ambiente pode influenciar no processo de metilação pela modificação da capacidade metabólica do organismo; reação com o íon metálico a ser metilado ou mesmo ser metilado preferencialmente ao íon metálico. Foi observado que a formação de dimetilselênio aumentou com o aumento de concentração de sulfato (Fleming & Alexander apud SAXENA & HOWARD, 1977).

Altas concentrações de antimoniato, selenato e telurato depreciaram a razão de conversão de trimetilarsênio (COX & ALEXANDER, 1974). A presença de matéria orgânica biodegradável no ambiente aumenta as razões de metilação.

6) Parâmetros físico-químicos. O pH do sistema pode afetar as razões de metilação do metal inorgânico afetando o sistema enzimático microbial responsável pela metilação, afetando os organismos responsáveis ou a distribuição e disponibilidade das espécies próprias para metilação.

Diversos investigadores têm registrado que os processos de metilação estão dependentes da temperatura do meio e do potencial redox do meio como verificado por TONOMURA et al. (1972) que registraram a formação de metilmercúrio por *Clostridium cochlerium* a cerca de 50 mv, enquanto se o potencial redox fosse diminuído a -20 mv as bactérias redutoras de sulfato se tornariam predominantes produzindo grandes quantidades de sulfetos. Os íons mercúrio então se combinariam com os sulfetos para formar sulfeto de mercúrio insolúvel não disponíveis para metilação.

c) Quelação, complexação e adsorção. Quelatos naturais ou artificiais, orgânicos e inorgânicos ocorrem em todos os ambientes em baixas concentrações. Compostos húmicos (huminas, ácidos fúlvico e húmico) são, dentre todos, os mais amplamente ocorrentes agentes complexantes naturais. Eles constituem a matéria orgânica de muitos solos, sendo notados em sedimentos e águas de lagos, rios e oceanos (Rashid & King apud SAXENA & HOWARD, 1977). Substâncias húmicas possuem formidável capacidade de troca catiônica devida primariamente a carboxila e hidroxil fenólico e podem formar complexos estáveis solúveis ou insolúveis com íons metálicos (Rashid apud SAXENA & HOWARD, 1977).

Metais e seus produtos de transformação podem também ocorrer no ambiente adsorvidos no solo ou partículas suspensas no ar e água. Adsorção de formas metiladas de arsênio foi registrada por Dickens & Hiltbold apud SAXENA & HOWARD (1977) sendo relacionada ao conteúdo de argila do solo. Selenato pode formar complexos de adsorção com óxido férrico no solo (Geering et al. apud SAXENA & HOWARD (1977).

4.6 - DESCONTAMINAÇÃO MERCURIAL DE SOLOS

As fontes de mercúrio no ambiente são naturais e antropogênicas. As fontes naturais resultam do ciclo geoquímico do mercúrio. Fontes antropogênicas contribuem com metade ou um terço do mercúrio que entra no ambiente sendo representadas por atividades industriais, mineração e usos medicinais (BARKAY et al., 1992).

A contaminação mercurial pode ser registrada em todos os ecossistemas (ar, solo, águas, biotas) apresentando-se em suas diversas formas, especialmente Hg^0 , Hg^+ , Hg^{++} e compostos organomercuriais.

As maiores contaminações de solos por mercúrio se dão nas proximidades de jazimentos de minérios contendo mercúrio, indústrias que utilizam mercúrio como matéria-prima ou coadjuvante ou minerações de metais preciosos que utilizam o mercúrio no processo de purificação.

Segundo WARREN et al. (1966), o que determina o horizonte em que será maior a contaminação mercurial do solo depende de diversos fatores incluindo o pH do solo, a proximidade de mineralizações e as porcentagens de argilas e matéria orgânica presentes nos diferentes horizontes. Como guia geral, é de se esperar os seguintes níveis de mercúrio em solos: 1) solos não relacionados com alguma forma de mineralização variará de 0,01 a 0,05ppm de mercúrio; 2) solos em áreas de mineralização de metais básicos, ouro e molibdênio terão de 0,05 a 0,25ppm de mercúrio; 3) solos que estejam cerca de 30 metros de mineralização de metais base podem conter entre 0,25 e 2,5 μ g/g de mercúrio e ter um ou possivelmente dois horizontes com mais de 1 μ g/g de mercúrio; e 4) solos nas vizinhanças imediatas de mineralizações de mercúrio teriam de 1 a 50 μ g/g de Hg.

Por outro lado, é sabido que alguns sulfetos podem conter quantidades anômalas de mercúrio.

Desta maneira, será relativamente comum encontrar-se concentrações naturais de mercúrio superiores àquela estabelecida como nível de background em 0,05 a 0,10 μ g/g (KAISER & TOLG, 1980) muito embora não necessariamente nas proximidades de fontes potenciais (mineralizações) os teores devam necessariamente ser tão elevados quantos os acima arrolados, como foi

determinado por WARREN et al. (op cit) que registraram teores entre 0,07 e 0,32 μ g/g em horizontes A de solos relacionados a mineralizações.

A descontaminação de lotes poluídos com mercúrio convencionalmente envolve os seguintes procedimentos:

1) Reciclagem do material contaminado. A partir de concentrações relativamente elevadas do metal, como ocorre nos tanques de amalgamação de garimpos é possível a recuperação do elemento por processo gravítico, amalgamação com outro metal ou por processo de oxidação-redução (CETEM, 1991)

2) Neutralização. A mudança nas condições ambientais pode levar a formação de compostos de mercúrio inertes como é o caso de sulfetos de mercúrio obtido, por exemplo, com a aplicação de sulfetos de ferro nos lotes contaminados (KAISER & TÖLG, 1980). A mudança do potencial redox pode também impedir a oxidação do mercúrio elementar diminuindo assim a possibilidade de metilação.

3) Descarte. Embora não se trate de procedimento de descontaminação, o descarte de lotes contaminados fortemente com mercúrio, assim como outros metais, quando em tal grau que possa colocar em risco a saúde da população ou impedir o desenvolvimento de formas de vida podem ser descartados para efeitos de uso em atividades humanas de produção, podendo, no entanto, serem destinados a atividades que não possam originar danos à vida diretamente (lazer, reservas florestais, etc).

Em geral estes métodos envolvem grandes volumes de capital, dificuldades operacionais, além de serem indicados apenas para lotes relativamente pequenos e com teores elevados.

O mais comum, no entanto, é encontrar-se, para o caso de poluição mercurial em solos, “teores não comerciais” associados a lotes de grandes dimensões em vista da mobilização aérea do metal.

A adoção de medidas convencionais resulta geralmente em uma atividade muito dispendiosa. A biorremediação é, também nestes casos, uma alternativa tecnológica de grande interesse por poder ser aplicada em lotes extensos a custos relativamente baixos, além de ser “ecologicamente correta”.

4.6.1 - Fitorremediação

Movidas inicialmente pela busca de possíveis aplicações em prospecção de depósitos, as pesquisas da biogeoquímica do mercúrio envolvendo as condições sob as quais as plantas desenvolvem a habilidade pra acumular o metal e seus compostos em sua estrutura e metabolismo vem de algumas décadas (WARREN et al., 1966). Estes pesquisadores analisando cinzas de espécies vegetais superiores e plantas inferiores (mil-folhas e capim rabo-de-cavalo) encontraram que as cinzas daquelas podem conter até 4% de mercúrio, enquanto estas podem apresentar concentrações de até 25% de mercúrio. De forma generalizada estabeleceram que todas as plantas que se desenvolvem sobre solos com teores menores que $1\mu\text{g/g}$ concentram mercúrio contendo de 20 a 100 vezes mais mercúrio que o solo. Em solos com 10 a $100\mu\text{g/g}$ de mercúrio as plantas concentrarão apenas uma pequena porção do metal em relação ao solo.

Não está clara ainda a função do mercúrio incorporado estruturalmente pelas plantas, já que em concentrações relativamente baixas o metal revela-se tóxico para as plantas em geral (BAKER & BROOKS, 1989) que respondem caracteristicamente por desaceleração do crescimento e até a morte.

A efetividade da fitorremediação será definida em função da biodisponibilidade do mercúrio no solo, a qual, por sua vez depende das condições fisico-químicas do mesmo, bem como da especiação do elemento no meio.

4.6.2 - Microbiologia

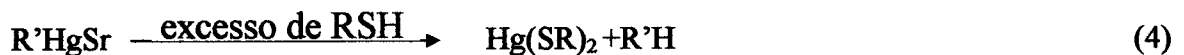
Dentre os metais pesados, o mercúrio é, certamente, o que tem melhor definida a ação dos microorganismos em seu ciclo a qual pode ser sumarizada como degradação de compostos mercúricos, redução de ions mercúricos e metilação (BARKAY et al., 1992), além de formação de compostos mercúricos, especialmente sulfetos e metilmercúrio (KAISER & TÖLG, 1980; SUMERS, 1986).

Em geral as atividades microbiais sobre mercúrio e seus compostos são mecanismos de desintoxicação, permitindo o desenvolvimento de bactérias contendo este metal (BARKAY et al., 1992).

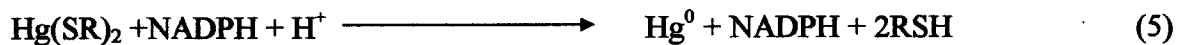
A resistência ao mercúrio, resultando dos mecanismos de desintoxicação(expulsão do metal do meio) se processa pela produção de enzimas específicas que catalizam as reações envolvendo o metal.

A redutase organomercúrica consiste de uma oxiredutase dissulfeto contendo aromáticos que se encarrega da catalização da reação de Hg^{+2} resultando Hg^0 que é volatilizado em função da sua baixa solubilidade em água ($6 \times 10^{-6}/100\text{ml}$ de água a 25°C) e elevada pressão de vapor (constante de Henry=0,3) saindo do ambiente permitindo o crescimento do organismo.

Por outra sorte, entre as bactérias que desenvolvem resistência ao mercúrio inorgânico também desenvolvem resistência a organomercúria, envolvendo a atividade de uma enzima adicional, a LIASE organomercúria que, através de um ataque protolítico, adere-se à ligação do mercúrio ao carbono (C-Hg) resultando da liberação de um composto mercúrico inorgânico e um composto inorgânico não metálico segundo a equação:



subsequentemente:



As ações dos organismos sobre mercúrio e compostos mercuriais são definidas por um conjunto de genes agrupados no operador de resistência ao mercúrio(mer) no qual são dispostas algumas funções específicas como transporte de Hg^{+2} nas paredes celulares feito pelos genes mer T, mer P e mer C, a redutase mercúrica (mer A), a liase organomercúria (mer B), além de funções reguladoras (mer R e mer D). A Figura 4.06 reproduz o operon mer.

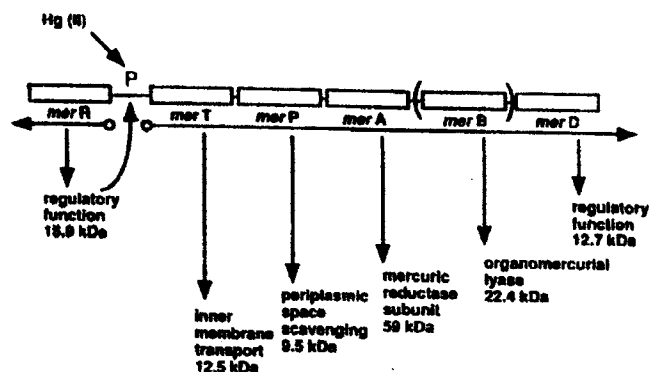


Figura 4. 06 - O operon mer (BARKAY et al., 1992)

Na ausência de Hg^{+2} ou seus compostos, o operador mer é expresso negativamente, enquanto quando na presença do mercúrio ocorre uma interação entre o merR, o DNA e Hg^{+2} fazendo com que o operador se expresse positivamente (BARKAY et al., 1992). Na ausência de Hg^{+2} a interação destes componentes forma um composto que inibe a transcrição do operador.

merA: enzima dependente de NADPH encontrada no citosol, constituída por 561 aminoácidos contendo redutases óxido-dissulfetos sendo responsável pela codificação da redutase mercurial na sequência DNA. Sua ação envolve redução de FAD (Flavina adenina denucleotídeo) pela NADPH e, posteriormente, redução do substrato Hg^{+2} ligado a cisteínas ativas da enzima. O mecanismo de ação da enzima redutase mercúrica envolve transferência de cargas com tiolatos (com quem o Hg^{+2} tem elevada afinidade - CHANG & HONG, 1994) resultando em uma enzima derivada que pode ser redutivamente ativada pela NADPH EH_2 que pode ligar-se ao Hg^{+2} sem reduzi-lo o que ocorrerá apenas mediante atuação de uma segunda NADPH que ao formar EH_2 -NADPH efetua a redução do mercúrio. Os prótons gerados na redução mercurial são absorvidos via ATPase (SUMERS, 1986).

merP: Com 72 aminoácidos, o gene merP se liga ao Hg^{+2} na membrana celular, encarregando-se do seu transporte até merA no citoplasma. É secretado no periplasma após indução do operador mer atuando como uma “esponja” interceptando Hg^{+2} , impedindo-o de atingir alvos sensíveis da parede celular e citosol (SUMERS, 1986).

merT: É uma proteína da membrana interna, envolvida no transporte periplásmico de Hg^{+2} . Recebe o íon mercúrico do merP e o transfere ao citoplasma onde ocorre a redução (CHANG & HONG, 1994). As funções definidas, portanto, são de absorver Hg^{+2} e emitir Hg^0 após a redução.

merD e merR: genes com função regulatória. merR, na ausência de Hg^{+2} reprime o mecanismo de ação do operador impedindo o início da transcrição (SUMERS, 1986).

merB: gene presente no operador de largo espectro (resistente a Hg^{+2} e compostos organomercuriais) de resistência a mercúrio, codificando a liase organomercurial. Tem a função de remover a parte orgânica dos compostos organomercuriais gerando acetato fenilmercúrio, benzeno e acetato mercúrico.

A adsorção de mercúrio pode também ter lugar em células mortas (CHANG & HONG, 1994). Num ensaio de adsorção, estes pesquisadores determinaram a capacidade adsorvente de

uma espécie de *Pseudomonas aeruginosa* em cerca de 180 mgHg/g de célula o que é superior, inclusive, às resinas trocadoras de cátions utilizadas experimentalmente para absorção do metal e da maioria dos microorganismos acumuladores de mercúrio (3 a 58 mgHg/g de célula seca), conforme dados apresentados na Tabela 4.05. Quando em presença de sódio a biosorção de Hg^{+2} pelas células atingiu 400 mg/g de célula seca.

A avaliação de biosorbilidade de mercúrio por células inativas de *Pseudomonas aeruginosa* para um controle fortemente exercido pelo pH da solução com valor de .4 sendo considerado como ótimo, acima do que não se verifica precipitação de mercúrio, assumindo-se que neste pH as proteínas ligadas ao mercúrio estão em conformação mais acessível ao íon Hg^{+2} (CHANG & HONG, 1994). Outros fatores como a concentração de íons Na^+ e fosfato no ambiente também podem influenciar na biosorção de mercúrio.

O enriquecimento em mercúrio pelas células inativas de *Pseudomonas aeruginosa* aumentou significativamente em solução de fosfato de sódio com a capacidade máxima de absorção sendo duplicada em relação a água deionizada, sem NaCl. Por outro lado, a presença de sódio como NaCl reduz o enriquecimento pela biomassa, como ilustra a Figura 4.07

A metilação é um outro importante mecanismo de ação de microorganismos sobre mercúrio em solos e águas residuárias (SAXENA & HOWARD, 1977), sendo utilizada como mecanismo de desintoxicação. Em solos pode ser realizada tanto por microorganismos, quanto por contato do mercúrio com ácidos orgânicos naturais.

Tabela 4.05 - Absorção de mercúrio por microorganismos e biosorvente

Organismo/biosorvente	Absorção de mercúrio (mg/g peso seco)
<i>Chlorella</i> sp.	<0,1
<i>Rhizopus arrhizus</i>	58
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0,2
<i>Bacillus subtilis</i>	~27,4
Chitosan	~200
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU21	180 (água)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> PU21	400 (fosfato de sódio)

Fonte: CHANG & HONG(1994)

A metilação consiste na transferência de um grupo metil (CH_3^-) para o íon mercúrio a partir de organocompostos como a metilcobalamina (metil-vitamina B12) ou transferência não enzimática do composto sob condições levemente redutoras (Rogers apud SAXENA & HOWARD, 1977).

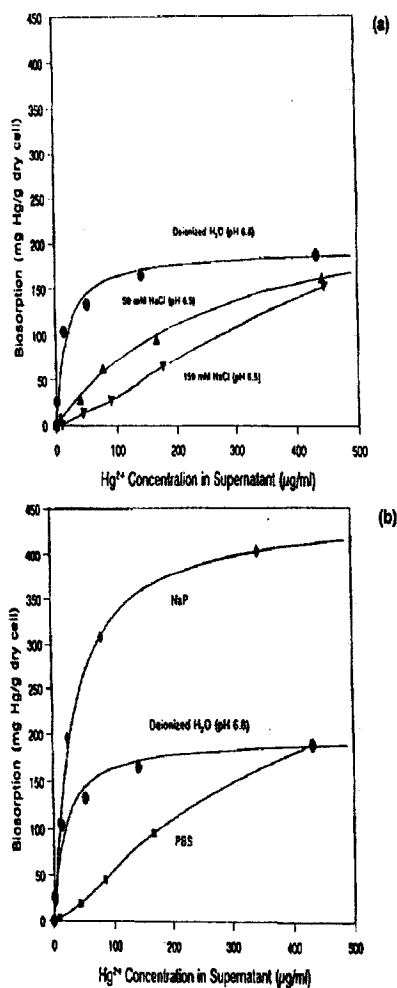
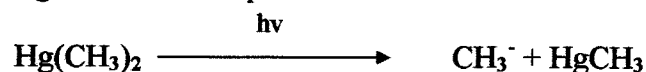


Figura 4.07 - Variações de concentração de mercúrio em função da presença de sódio (CHANG & HONG, 1994).

Dimetilmercúrio é grandemente volátil, dificilmente acumulando-se nos solos, além de poder ser demetilado organicamente ou por fotólise:



O monometil, produto da reação, pode sofrer decomposição para mercúrio metálico liberando os dois radicais metil, que podem se recombinar para comporem etano ou capturar íon H^+ para originar metano (WOOD, 1974).

A temperatura, por sua vez, também influencia as razões de metilação sendo determinado que temperaturas entre 10^0 C e 30^0 C não afetam estas razões, desde que as razões de crescimento microbial se mantenha constante. Elevadas temperaturas, no entanto, levam a maiores razões de metilação, provavelmente em função do aumento da atividade microbial (FAGERSTROM & JERNELOV, 1972). Isto pode ser atestado a partir do registro de maiores níveis de volatilização de compostos mercúricos e emissão de mercúrio metálico para a atmosfera nas estações de temperatura elevada (BARKAY et al., 1992).

A influência do potencial redox na metilação de mercúrio foi investigada por TONOMURA et al. (1972) que registraram metilação por *Clostridium cochlerium* quando o potencial do meio era 50 mv. Em potenciais muito abaixo disto prevalece a formação de sulfetos por bactérias dessulfurizantes, não se verificando metilação. Ambientes com potenciais superiores a +300 mv, por outro lado, também não registram metilação (SAXENA & HOWARD, 1977).

Ainda fazendo parte do ciclo biogeoquímico do mercúrio, visto na Figura 4.08 tomada de WOOD (1974) encontram-se os mecanismos de demetilação, os quais também podem ser arrolados como mecanismos possíveis de utilização em procedimentos de descontaminação de solos.

O processo de metilação biológica de mercúrio é determinado pelo pH, já que a população dos microorganismo muda com os níveis de pH devido a afetar os sistemas enzimáticos responsáveis pela metilação: elevados níveis de pH favorecem a produção de dimetilmercúrio, que pode evaporar, enquanto sob pH ácido o monometil formado é, provavelmente, acumulado na biota (KAISER & TÖLG, 1980). Ensaio laboratoriais de JERNELOV (1972) indicaram para um pH =4,5 o ideal para que se processe o máximo de metilação.

Os mecanismos de degradação de compostos organomercúricos são similares aos de decomposição de compostos inorgânicos, exceto nos produtos finais. Assim sendo, os fatores governantes na biodegradação de compostos organomercúricos são os tipos de microorganismos atuantes, concentração de compostos, presença de químicos intervenientes, as condições físicas do solo (pH, temperatura, redox) e a luz (KAISER & TÖLG, 1980).

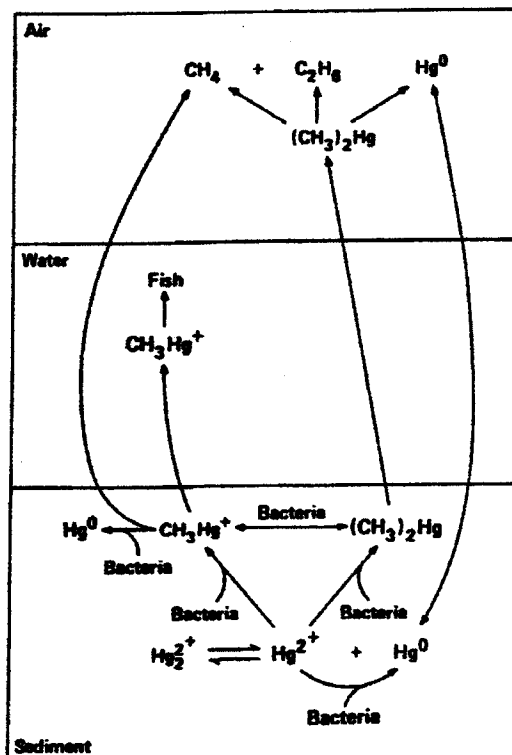


Figura 4.08 – Ciclo simplificado do mercúrio (WOOD, 1974)

Nas porções superficiais o mecanismo é mediado pela luz, que também contribui para aumentar a temperatura do ambiente e aumentar, conseqüentemente, a atividade enzimática dos microorganismos.

5 - DISTRITO GARIMPEIRO DE ALTA FLORESTA

5.1- LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

Alta Floresta está localizada no extremo norte do estado de Mato Grosso, fazendo fronteira com o estado do Pará, através de divisa seca.

A Figura 5.01 mostra a localização de Alta Floresta, com seus limites e principais vias de acesso.

A partir de Cuiabá, alcança-se Alta Floresta através da Rodovia BR 163 (Cuiabá-Santarém) até a cidade de Santa Helena e a partir daí pela Rodovia MT 208 até a sede do município. Por tratar-se de rodovias pavimentadas o trânsito é permitido durante o ano inteiro.

A partir de Belém o acesso é exclusivamente por avião ou combinação avião-barco e avião-ônibus, com a baldeação ocorrendo em Santarém. Uma linha regular liga diariamente Belém a Alta Floresta com aviões prop-jet com tempo de vôo de aproximadamente 5 horas.

5.2 - FISIOGRAFIA

5.2.1 - Relevo

Com altitudes médias da ordem de 280 m, a região de Alta Floresta apresenta um relevo diversificado em função de refletir a compartimentalização da geologia regional.

Em termos de unidades geomorfológicas a região compõe-se pela Depressão Interplanáltica da Amazônia Oriental, Planalto Dissecado Sul Amazônia e Planaltos Residuais do Norte de Mato Grosso (SILVA et al., 1980).

Dentro da unidade Planaltos Residuais há que se destacar na região a Serra dos Caiabis, Chapada do Cachimbo e o Planalto dos Apiacás-Sucunduri.

A unidade Cachimbo constitui-se por seqüências de chapadas e serra, localizando-se a nordeste da área de estudos.

A Chapada do Cachimbo elaborada sobre rochas sedimentares do Grupo Beneficente, com estrutura horizontalizada, apresenta topografia aplainada originando formas tabulares sobre as quais esparsamente sobressaem relevos de topo convexo separados entre si por vales com dimen

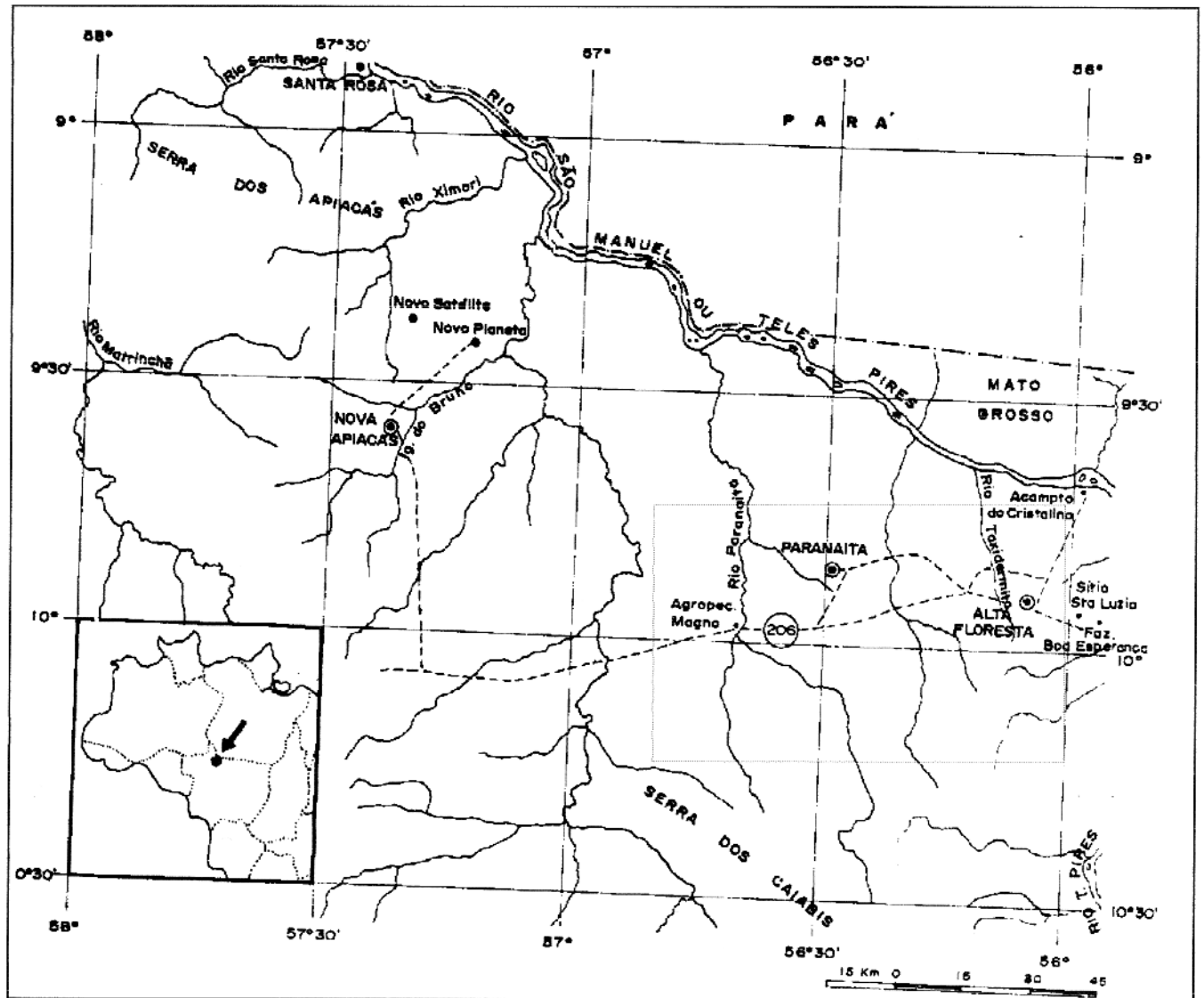


Figura 5.01 - Mapa de localização do Distrito Garimpeiro Alta Floresta (VEIGA, 1988)

sões da ordem de 1700 metros. As altitudes vão próximo aos 400-500 metros, decrescendo no sentido NW-SE quando, na porção meridional, faz contato com a Depressão Interplanáltica que a separa da Serra dos Apiacás.

A Serra dos Caiabis constitui-se por alinhamentos de relevos tabulares dispostos em forma de uma elipse no interflúvio Juruena-Tapajós. Estruturada sobre rochas da formação Dardanelos e basaltos da formação Arinos. A Serra dos Caiabis apresenta-se na forma de um graben topograficamente invertido, com as bordas elevadas e a parte inferior deprimida. As bordas são constituídas por relevos estruturais tabulares e, em menor escala, por formas dissecadas de topo convexo com altitudes da ordem dos 400 metros. A parte central compreende uma superfície rebaixada se estendendo para leste em coalescência com o piso regional do relevo.

As bordas da serra funcionam como dispersor de drenagens. A maioria dos rios que ali nascem se dirigem para o Rio Teles Pires sendo que os dois principais são o Rio São João da Barra que nasce na depressão interna, sobreimpondo-se à borda norte e indo desaguar no Rio Juruena e o Rio Apiacá que nasce na parte interna da borda sul, corta toda a depressão central, superimõe-se à borda norte e deságua no Rio Teles Pires.

O planalto dos Apiacás-Sucunduri, conforme definido por SILVA et al. (1980) compreende uma faixa de relevos dispostos no sentido sudeste-noroeste, abrangendo as serras dos Apiacás e Sucunduri. Constitui relevos predominantemente tabulares, total ou parcialmente conservados, apresentando altimetria da ordem de 450 m, talhados principalmente sobre as litologias do Grupo Beneficente, além de marcar a zona de contato entre os ortoquartzitos deste grupo e as rochas vulcânicas da Formação Iriri. O núcleo da serra do Sucunduri, que exhibe estrutura circular elevada do tipo dômica é constituída por vulcanitos Iriri.

O planalto dos Apiacás-Sucunduri funciona como um divisor de águas, mas em função de sua posição transversal aos rios Teles Pires e Juruena ele separa os afluentes destes dois rios, de sorte que os tributários, que nascem nos flancos da serra dos Apiacás tomam a direção norte ou sul enquanto aqueles que nascem fora da unidade correm paralelos à serra como é o caso do rio São Benedito.

A unidade é cortada no sentido norte-sul pelas principais vertentes hidrográficas da região, os rios Teles Pires e Juruena, que ao seccionarem as estruturas dobradas da serra dos Apiacás

estabelecem inúmeras corredeiras, com vales fechados em “V” assumindo características de canyons.

O Planalto Dissecado Sul da Amazônia definido por MELO et al. (1978) trata-se de um conjunto de relevos muito dissecados, comportando formas de topo predominantemente aguçado distribuídos descontinuamente, com altitudes de 350 a 450 m elaboradas em diferentes tipos litológicos.

A maior expressão da unidade está no interflúvio Juruena-Teles Pires onde margeia o flanco sul da Serra dos Apicás. A partir da desembocadura do rio Taxidermista em direção oeste este planalto, esculpido sobre os vulcanitos Iriri mostra-se descontínuo até atingir a Chapada do Cachimbo. Na porção sul o planalto, de forma descontínua, edifica-se sobre rochas graníticas e gnáissicas do Complexo Xingu. Diversas outras porções, com as mesmas características deste planalto se distribuem pela paisagem regional de forma descontínua.

A Depressão Interplanáltica da Amazônia Meridional é a mais importante entre as unidades geomorfológicas da região, em termos de distribuição areal e aquela sobre a qual se desenvolveram os nossos trabalhos de campo.

Com altitudes entre 200 e 300 metros a unidade apresenta uma superfície dissecada com formas predominantemente convexas e drenagem num padrão dendrítico, interpenetrando as outras unidades, limitando-se a norte/nordeste pela Chapada do Cachimbo e a sul pelo Planalto dos Parecis. Estrutura-se, predominantemente, sobre as rochas do Complexo Xingu e, subordinadamente, as rochas sedimentares pré-cambrianas do Grupo Beneficente na porção norte ou vulcanitos Iriri.

A interpenetração da unidade com as outras unidades regionais determina a presença, nesta, de relevos residuais como é o caso da interpenetração com a Serra dos Apicás e Planalto Dissecado Sul da Amazônia. Na porção central, que é a mais extensa expressão da Depressão, notadamente na proximidade da cidade de Alta Floresta e onde se concentraram os nossos trabalhos de campo, a depressão mantém a sua característica de relevos convexas, com os planaltos residuais desaparecendo, registrando-se apenas inúmeros matacões graníticos pontuando a superfície dissecada.

5.2.2 - Clima e hidrografia

A região apresenta um clima do tipo A (quente) com uma estação seca que coincide com o outono/inverno, especialmente nos meses de junho/julho caracterizando o tipo climático Am, na classificação de Köppen. A Figura 5.02 apresenta a média das precipitações em Alta Floresta entre os anos de 1989 e 1992.

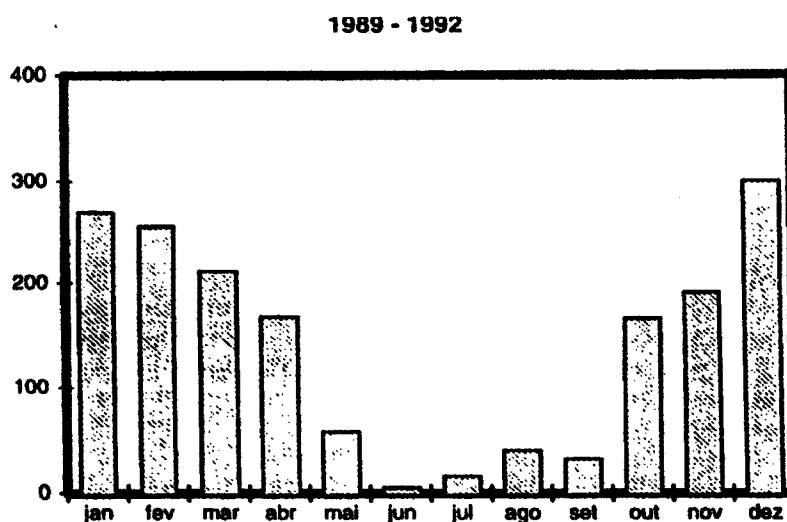


Figura 5.02 - Média de precipitação na região de Alta Floresta (SANTOS-ALVALÁ et al, 1996)

A temperatura do ar no mesmo período variou entre 12 e 37°C (Figura 5.03) com a média das máximas temperaturas em 34,6°C e das mínimas em 18,3°C.

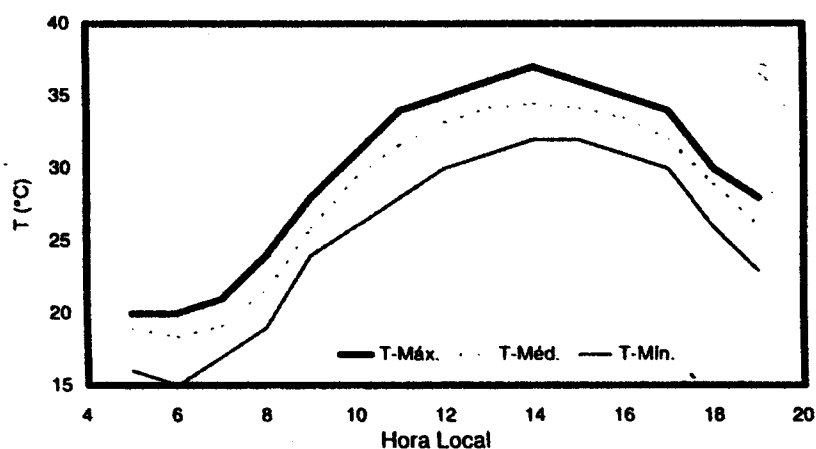


Figura 5.03 - Médias das temperaturas atmosféricas em Alta Floresta (SANTOS-ALVALÁ et al, 1996)

A umidade relativa do ar alcançou valores entre 20 e 100%, com média das máximas em $92 \pm 6,5\%$ e das mínimas em $26,2 \pm 4\%$ (Figura 5.04).

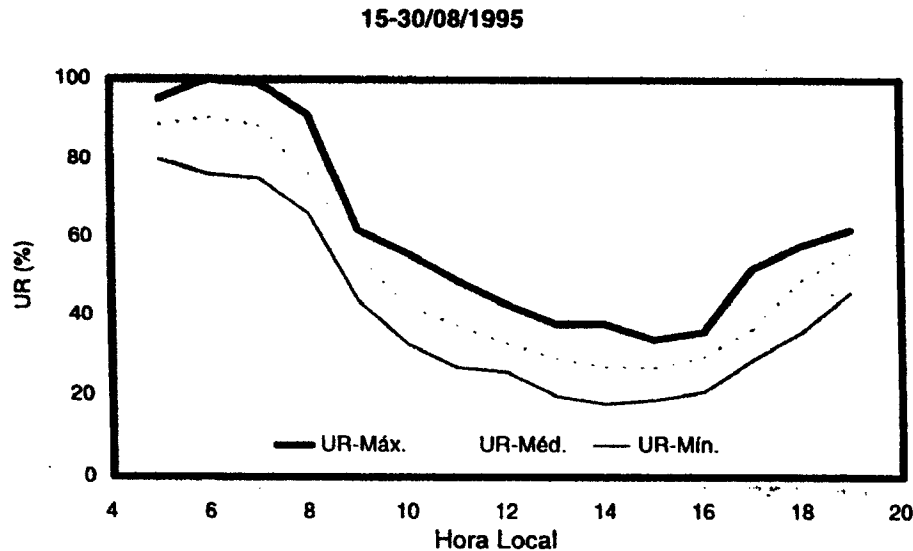


Figura 5.04 - Umidades relativas médias em Alta Floresta (SANTOS-ALVALÁ et al, 1996)

Quanto ao vento, observa-se uma intensidade máxima de 20m/s sobre uma intensidade média de 3.5m/s, com direção preferencial para leste, sendo que nas fases secas a predominância dos ventos é no quadrante sul-leste (Dados da estação climatológica do Cachimbo referentes ao período de 1970-1982)

Estes dados fazem parte de um estudo multidisciplinar realizado em Alta Floresta por pesquisadores do CPTEC/INPE denominado “Experimento da Camada Limite em Alta Floresta” tendo por objetivo o estudo da dispersão do mercúrio na atmosfera, resultando da compilação de dados tomados por radiossondagens UTC, sondagens com balão cativo a alturas de 800 m, além de dados de superfície coletados pela INFRAERO na estação do aeroporto de Alta Floresta.

Em termos hidrográficos, a região faz parte da grande bacia do Amazonas, dentro da sub-bacia dos rios Teles Pires e Juruena que são as duas vertentes mais importantes na formação da bacia do rio Tapajós.

Dentro das sub-bacias destacam-se algumas vertentes: rios Apiacá, Paranaíta, São Benedito, São João da Barra, Cristalino, Santa Helena, Taxidermista e Peixoto de Azevedo.

O padrão de drenagens é predominantemente dendrítico, com vales em “V”, característicos de rios planálticos. Algumas drenagens podem apresentar planícies, bem como padrão outro que não o dendrítico como nas regiões de depressão verificadas como sub ambiente da Depressão Interplanáltica da Amazonia Meridional onde o padrão é classicamente anular.

5.2.3 - Vegetação

A vegetação da região é dominada pelas áreas de tensão ecológica, com subordinação de áreas de savanas que ocorrem intrincadas na floresta ombrófila ou na floresta estacional.

As áreas de tensão ecológica são aquelas em que ocorrem misturas de tipos de vegetação, dificultando ou impedindo uma classificação exata. De forma geral ocorrem em faixas de transição climática ou de contato geológico ou pedológico, imprimindo caráter de endemismo.

Distribuem-se através dos Planaltos Residuais do Norte do Mato Grosso e Serra dos Apicás.

As áreas de tensão marcadas pela interpenetração da floresta ombrófila pela savana distribuem-se muito esparsamente, ocorrendo relacionadas a solos formados por areias quartzosas ou solos litólicos distróficos.

Na região do Cachimbo e Serra dos Apicás e vastas áreas da Depressão Interplanáltica e Serra dos Caiabis ocorrem áreas de tensão resultantes da interpenetração da floresta estacional com savanas, também sobre areias quartzosas.

Finalmente, as áreas de tensão floresta ombrófila/floresta estacional, que ocorrem restritamente na região em solos de diversas características.

A floresta Ombrófila, referida àquela vegetação que comporta grandes árvores e relacionada a elevados índices de umidade, ora apresentando população de lianas e epífitas, ora de palmeiras, aparece bem evidenciada nas serras dos Apicás e Sucunduri e nas bordas da Chapada de Dardanelos, além dos aluviões da rede de drenagem. Sobressai-se na área a floresta ombrófila do tipo aberta, cuja característica é o envolvimento de grandes árvores por lianas lenhosas que em prestam à paisagem um aspecto de “torres” folhosas e o solo atapetado por um emaranhado de

lianas herbáceas. Ocorre sobre solos diversos, especialmente nas depressões, enquanto a floresta com bambus cobre os terrenos de relevo tabular conservado.

A Floresta Estacional ou Floresta das Monções é caracterizada pela estacionalidade das folhagens de suas árvores mais altas, ainda que a maior parte da massa vegetal da formação (inclusive a submata) apresente-se verde durante todo o ano. Nas épocas desfavoráveis climaticamente, cerca de 30% das suas árvores mostram-se decíduas. Na área de estudo sua ocorrência restringe-se à bacia do Rio Teles Pires ou como encaves nas regiões de floresta ombrófila. Na Chapada do Cachimbo e topos da Serra dos Caiabis ocorre sob a forma de Floresta Estacional Decidual Sub-mantana.

5.3 - EVOLUÇÃO DA EXPLORAÇÃO AURÍFERA REGIONAL

A construção da rodovia BR 163 Cuiabá-Santarém representou na década de 70 a abertura do estado de Mato Grosso para ocupação econômica na porção norte do estado, em direção ao estado do Pará.

Para uma típica área de fronteira agrícola, com grande potencial de recursos naturais, a construção de vias de acesso, aliada a incentivos de colonização (ocupar para não entregar) significou a promoção de um rápido processo de crescimento, com absorção de capital e atração de grandes contingentes populacionais especialmente oriundos do sul e sudeste do estado. Neste período, a região registrou um incremento de 16% na população, que foi intensificado ainda mais na década de 80.

Para a região vieram imigrantes com algum capital e razoável cultura técnica atraídos para a área de fronteiras agrícolas movidos pela disponibilidade de terras e pelas campanhas empenhadas pelas empresas colonizadoras que, por sua vez, recebiam incentivos do governo federal como juros subsidiados e redução da taxa sobre os lucros (FARID, 1992).

Alta Floresta, fundada em 1976 originou-se do projeto de colonização da INDECO S.A. (Integração, Desenvolvimento e Colonização), estruturando-se a partir de um lote de 800 mil hectares adquiridos em processo de licitação federal.

Inicialmente a colonização caracterizou-se como um processo de assentamento de agricultores e trabalhadores rurais, pressupondo-se a instalação de um moderno setor agropecuário na região, a partir de lotes rurais de 100 ha em média onde seriam preferencialmente desenvolvidas culturas permanentes (café, cacau, guaraná, pimenta do reino, etc) e culturas de subsistência.

Em 1979 é encontrado ouro nas margens do Rio Teles Pires que, aliado às dificuldades encontradas para estabilização do setor agropecuário, a partir da inadequação de algumas culturas como as primeiras variedades de café, precariedade de infra-estrutura, especialmente quanto a capacidade de escoamento da produção, além da intensificação da atividade garimpeira na Amazônia devido ao aumento do preço do ouro e agravamento dos problemas sociais do país na década de 80, levam a uma radical mudança nos rumos da atividade regional fazendo com que a atividade mineração preponderasse.

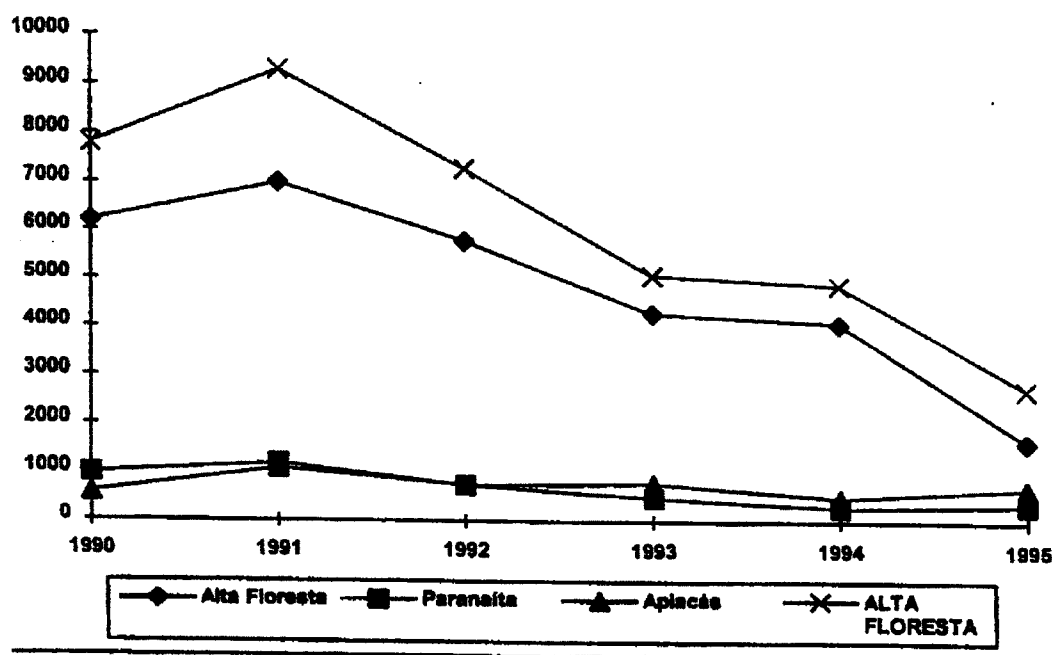
A região registra grandes afluxos de garimpeiros vindos do Pará e dos garimpos da região do Juruena utilizando-se da malha viária instalada pela colonizadora para suprir as necessidades dos colonos, além de outros estados do país fazendo com que a população sofresse um aumento vertiginoso o que ocasionou o aumento da criminalidade, inflacionamento dos preços e sobreutilização dos recursos sócio-sanitários especialmente em função dos endemismos então instalados, especialmente a malária. Mas, por outra sorte, a então sede do município registrou um vertiginoso desenvolvimento, tornando-se um centro regional para dar suporte a então emergente atividade que, trazia grandes fluxos de recursos financeiros, permitindo a instalação de inúmeras empresas comerciais e serviços, garantindo emprego e renda para uma população sempre crescente, além de implantação concomitante de uma atividade pecuária promissora que, atualmente serve de sustentáculo para a economia local.

A partir dos fatos registrados na década de 90, especialmente o Plano Collor que, praticamente congelou o preço do ouro, enquanto os itens componentes dos custos de produção continuaram em ascensão, notadamente com o fim dos subsídios dos derivados de petróleo (diesel), associado a exaustão dos depósitos aluvionares que eram os únicos passíveis de exploração pela tecnologia disponível ao garimpeiro, a atividade extrativa perde paulatinamente a intensidade fazendo com que grandes massas de população se encaminhassem para outras regiões, enquanto

uma parte, especialmente constituída pelos colonos que outrora abandonaram a atividade agropecuária para se dedicar ao garimpo buscava retomar a identidade original da região.

Com isso parte considerável do comércio vê-se obrigado a fechar as portas ou mudar de ramo em função da nova realidade enquanto a economia regional declina-se até os níveis sustentáveis do tempo presente.

A população da região (antes englobada no município de Alta Floresta do qual originou por processos de emancipação diversos outros municípios) que, no final da década de 80 atingiu cerca de 500 mil habitantes, atualmente não ultrapassa os 86.000 habitantes (segundo dados do censo do IBGE de 1991). Em consonância, a produção aurífera garimpeira que na região em 1991 atingiu 9.300 Kg (METAMAT, BANCO CENTRAL apud ARAÚJO, 1995), em 1995 não atingiu os 3.000 Kg coincidindo com a queda do número de garimpeiros da região. (Figura 5.05)



Fonte: Metamat, Banco Central do Brasil, 1995

CETEM, pesquisa de campo, 1995

Figura 5.05 - Produção aurífera na região de Alta Floresta (ARAÚJO, 1995)

5.4 - GEOLOGIA

5.4.1 - Geologia regional

Alta Floresta posiciona-se na borda meridional do Cráton Amazônico em porção que, na classificação de AMARAL (1974) recebeu a designação de Província Amazônica Central ou Província Tapajós conforme ALMEIDA (1977).

O domínio regional é da unidade do embasamento denominando por SILVA et al. (1980) de Complexo Xingu, datado por TASSINARI & BASEI (1980) em 1.950 m.a. As litologias indivisas do complexo incluem suítes diversas tais como metatexitos, anfibolitos, diatexitos, kinzigitos e granitóides de composição granítica e tonalítica (LIMA, 1975) além de quartzitos brancos micáceos e granatíferos, com transição para xisto com orientação geral NO e ONO (ALMEIDA & NOGUEIRA FILHO, 1959). O metamorfismo que atuou sobre o pacote de rochas do complexo impede a sua separação em formações e o tectonismo que afetou a área originou feições cujo trend estrutural é NE-SO.

SILVA et al. (1980) estabeleceram que a maioria das rochas pertencentes ao Complexo Xingu são de composição granítico-adamelítica. Estes possuem colorações variando do cinza ao róseo, texturas variadas entre pegmatóides e finas a equigranulares médias e grosseiras. Podem ser isotrópicos ou orientados (granitos gnáissicos e migmatíticos).

Dentre os granitos do Complexo Xingu, Silva (1974) individualizaram alguns corpos de natureza homogênea, remobilizados, aos quais denominaram Granito Juruena que foram descritos nas proximidades de Alta Floresta compreendendo rochas graníticas e granodioríticas, isotrópicas, de coloração cinza claro, geradas a partir de fusões parciais de núcleos reomórficos dentro do Complexo Xingu (PAES DE BARROS, 1994).

Conforme observaram DALL'AGNOL et al. (1986) estes granitos apresentam-se em maciços de dimensões variáveis, ora batolíticas, ora formando intrusões circulares menores com relações nitidamente discordantes com o Complexo Xingu. Definem, de ordinário, relevo positivo, com intensa ocorrência de afloramentos em que se registram a presença das diversas espécies graníticas. Em função da ausência de contatos nítidos em campo e de elementos estruturais na rocha impedem a individualização litológica e, por conseguinte, relações evolutivas.

O isolamento e posicionamento estratigráfico do Granito Juruena acima do Complexo Xingu deve-se a diferenças estruturais em relação ao Complexo, assim como são utilizadas para diferenciá-lo do Grupo Uatumã (SOUZA et al., 1979).

São rochas leucocráticas, em tons branco-cinza, com nuances esverdeadas, devido à insipiente epidotização como processo de alteração pós-magmática. A textura exibida é hipidiomórfica granular, com quartzo, microclínio e plagioclásio como fases de minerais essenciais e biotita cloritizada como componente varietal dominante. As diferenças maiores que o distinguem dos litotipos do Complexo Xingu têm base no critério estrutural, sugerido pelo zoneamento dos plagioclásios com características de alteração pós-magmática, com insipiente sericitização e epidotização seletiva, confinada aos núcleos dos cristais zonados. Uma distinção composicional é estabelecida pela natureza dominante granítica (sieno e monzogranito) em contraste com a natureza tonalítica ou granodiorítica com acentuada foliação cataclástica e caráter migmatítico das litologias do Complexo Xingu. Passagens gradacionais sutis em termos composicionais e estruturais entre os litotipos Xingu e Juruena evidenciam a derivação deste a partir de fusões parciais, como núcleos reomórficos sobre litologias do Complexo Xingu. SCHOBENHAUS et al. (1984) propõe o termo Granodiorito Juruena em substituição a Granito Juruena devido a predominância dos tipos adamelitos e granodioritos sobre os granitos e tonalitos.

Ainda no domínio do Complexo Xingu outros litotipos subordinados ocorrem como tremolita-actinolita-quartzo-plagioclásio xistos e anfíbolitos. Estas rochas ocorrem discretamente arranjadas entre as litologias do complexo exibindo-se estruturalmente concordantes além de expressarem o grau metamórfico do pacote que é o fácies anfíbolito-granulito patentado pelas paragéneses minerais presentes tanto nestas rochas quanto nos tipos granítico-gnáissicos e migmatíticos.

Sobrepondo-se a unidade basal Complexo Xingu, as litologias do Grupo Uatumã, definido por BARBOSA (1966), referindo-se a um pacote de rochas vulcânicas de magma andesítico com intercalações de arcóseos, além de tufos e lavas riodacíticas e diques de riolitos e ignimbritos e redefinido por CAPUTO et al. (1971) para englobar apenas as rochas vulcânicas atravessadas por intrusões graníticas ácidas excluindo assim as rochas sedimentares.

De caráter cratogênico, o grupo foi individualizado pela criação da Formação Iriiri (SUDAM, 1972) e Granito Teles Pires (SILVA., 1974) distinguindo-se da unidade basal pelas propriedades estruturais distintas bem como pela não existência, no Complexo Xingu, de formação vulcânica cogenética aos vulcanitos do Grupo Uatumã (SOUZA et al., 1979).

A formação Iriiri ocorre largamente na região atuando como unidade basal do grupo, em função dos contatos entre esta e o Granito Teles Pires, bem como por dados radiométricos isocronicos Rb/Sr de 1.589 ± 36 Ma (MONTALVÃO et al., 1979) para as vulcânicas contra 1.548 ± 28 Ma para os granitos.

Petrograficamente, a formação é constituída de riolitos, dacitos/riodacitos, andesitos e basaltos, rochas piroclásticas (tufos, ignimbritos e grauvacas) e rochas metavulcânicas, geralmente de composição riolítica e riodacítica que sofreram metamorfismo dinâmico.

A distribuição da formação ocorre junto à borda meridional da Chapada do Cachimbo, bem como no leito do rio Teles Pires, desde a foz do rio Paranaíta até a foz do rio Apiacás.

O Granito Teles Pires, definido por SILVA (1974) insere-se nos complexos rapakivi relacionados a reativação Parguazense, de idades aproximadamente 1.500 a 1.600 Ma, subvulcânicos, intrusivos, com feições circulares e tendência alaskítica (DALL'AGNOL, 1986), admitidos como geneticamente associados às vulcânicas Iriiri.

SILVA et al. (1980) registraram que as intrusões do Granito Teles Pires encontram-se preferencialmente associadas aos vulcanitos Iriiri, sendo mais freqüentes ao sul da escarpa meridional da Chapada do Cachimbo. Os tipos petrográficos mais comuns são granitos e adamelitos, com variações tais como granito pórfiro, granórfiro, granitos gráficos, riebeckita granito e granito rapakivi, incluindo os tipo viborgíticos e piterlíticos.

Ocorrem em corpos de dimensões variadas, desde 1 a 450 Km², algo circulares, isolados ou agrupados. Petrograficamente são predominantemente os tipos alcaligranitos, de coloração rosa a avermelhada, hololeucocráticos, de granulação média a grosseira, equigranulares e inequigranulares e fortemente isotrópicos. Microscopicamente exibem textura hipidiomórfica granular, com ausência total de efeitos cataclásticos (Souza et al. apud SILVA et al., 1980).

Em termos composicionais, as rochas apresentam a assembléia típica F-Q-P com os plagioclásios fortemente subordinados e mesmo ausentes em alguns tipos. Entre os máficos, destaca-se a biotita, geralmente cloritizada e, às vezes, hastingsita, aegerina e riebeckita, além dos acessórios esporádicos opacos, fluorita e apatita.

Sobre a sequência metamórfico-ígnea se depositaram sedimentos marinhos, caracteristicamente de ambiente marinho raso, epinerítico, transgressivo, sobre uma plataforma pré-cambriana tectonicamente estável (SILVA et al., 1980), constituído por um fácies de natureza psamítica (inferior) e um de constituição predominantemente pelítica (Souza et al. apud SILVA et al., 1980).

A este conjunto de sedimentos ALMEIDA & NOGUEIRA FILHO (1959) denominaram Grupo Beneficente.

Segundo LIBERATORE et al. (1972) os sedimentos Beneficente foram incipientemente atingidos pela metamorfismo regional dinâmico que, sob efeito do tectonismo plástico, originou estruturação geológica especialmente amplas sinclinais. Esta hipótese é, no entanto, contraposta pelos trabalhos de SILVA et al. (1980) que caracterizaram apenas metamorfismo local, de caráter dinâmico relacionado às zonas de falhas e térmico, nas proximidades dos contatos com intrusões ígneas ou efusivas.

A cronologia da unidade sedimentar, prejudicada pela ausência de assembléias fossilíferas indicadoras é determinada de forma relativa, pelo condicionamento tectônico e estratigráfico.

A presença de conglomerado basal com seixos e calhaus de vulcanitos e granitos Uatumã (SILVA et al., 1980) e o fato de a unidade ser cortada pelo Granito Serra da Providência (1.431±43 Ma) atribuíram ao Grupo uma idade da ordem de 1.400-1.500 Ma. TEIXEIRA & TASSINARI (1978) corroboram a idade da faixa de 1.400 Ma a partir da verificação de intrusão de magmatismo básico de 1.330 Ma nos sedimentos do Grupo.

Em termos litológicos, SILVA et al. (1980) definem o Grupo constituindo-se de ortoquartzitos brancos ou negros, friáveis com cimento fosfático ou não; arcóseos; arenitos feldspáticos; metarenitos; metarcóseos; bancos de calcário dolomítico com estromatólitos; agilitos; chert; folhelhos; siltitos bem laminados, calcíferos ou não; e conglomerados polimíticos podendo ainda incluir-se uma unidade ferrífera (Padilha et al. apud SILVA et al., 1980).

Predominam os arenitos ou os seus produtos de metamorfismo (quartzitos) de coloração variegada tendo o quartzo como principal constituinte, ainda que feldspatos possam ter presença apreciável. As variedades negras possuem cimento fosfático do tipo colofânio, ocorrendo em finas películas envolvendo os grãos de quartzo.

As rochas carbonáticas são de coloração cinza escuro, pretas ou cinza-chumbo, textura granular e estratificação plano paralela. A mineralogia é constituída fundamentalmente por carbonatos e, secundariamente quartzo, feldspatos e óxido de ferro.

Uma amostra tomada pela equipe da UNEMAT - Alta Floresta apresentou um teor de $\text{CaO}=20,18\%$ e $\text{MgO}=15,32\%$.

As rochas do Grupo Beneficente acham-se bem expostas na porção norte e, especialmente, na porção nordeste da região, nos domínios da Chapada do Cachimbo, bem como nos vales dos rios Juruena e Teles Pires.

O Grupo Caiabis é representado na região pelas rochas ígneas denominadas por SILVA, 1974) de Sienito Canamã e que SILVA et al. (1980) rebatizaram de Alcalinas Canamã.

Trata-se de um conjunto de rochas petrograficamente definidas entre sienitos e quartzosienitos, leucocráticas, de coloração variando de cinza ao róseo avermelhado, faneríticas, granulares média a grosseiras com tipos finos e pegmatíticos associados localmente.

O constituinte essencial é o ortoclásio, fortemente perítico que compõe entre 80 e 90% da rocha. Os varietais mais comuns e que emprestam nomes às diversas variedades são hastingsita, egrina, augita, biotita, titanita e quartzo.

O caráter alcalino das rochas é corroborado pelos máficos presentes, bem como, pela plotagem das análises químicas realizadas por SILVA et al. (1980) no diagrama de WRIGHT, que resultou na distribuição das amostras entre os campos alcalino e peralcalino.

As rochas Canamã ocorrem sob a forma de maciços arredondados, suportando topografia positiva.

A origem destas rochas é atribuída como consequência de processos de ativação plataforma do tipo autônoma, com idades entre 1.400 e 1.200 Ma (BASEI & TEIXEIRA, 1975).

Cortando toda a seqüência litológica pré-cambriana regional, corpos tabulares de rochas básicas ocorrem localisadamente, as quais SILVA (1974) denominaram Dolerito Cururu. Ocorre sob a forma de diques estreitos, de comprimentos variados, especialmente relacionados ao Grupo Beneficente nos domínios da Chapada do Cachimbo podendo ocorrer também em contato com outras litologias.

A idade para estas rochas foi atribuída por BASEI e TEIXEIRA (1975) e Araujo et al. apud SILVA et al. (1980) como sendo de 180 Ma, devendo estar relacionada ao magmatismo básico toleítico da Bacia do Paraná que, deste modo, teria se estendido pela porção meridional da Bacia Amazônica (LIBERATORE et al., 1972).

O Cenozóico na região é representado pela presença de aluviões recentes às margens dos principais rios, constituindo-se de sedimentos mal selecionados, com grãos angulosos a bem arredondados, de coloração variegada, desde avermelhada nas porções mais argilosas até o cinzento e esbranquiçado nas porções quartzosas. As espessuras podem variar, podendo atingir os 15 metros quando se verifica gradação da base para o topo, desde o cascalho anguloso e arredondado até camadas argilo-arenosas, enriquecidas em matéria orgânica. Lastreando a camada basal, existe, geralmente, uma camada argilosa, de coloração cinzenta ou esverdeada, delgada, que os exploradores dos garimpos denominam “lagrese”.

A idade destes sedimentos é assumida, em geral, como quaternária ou recente, necessitando, no entanto, maior detalhamento e datações de restos vegetais fossilizados encontrados notadamente na base da seqüência, a fim de caracterizar, em definitivo, a sua cronologia.

A Figura 5.06 mostra a geologia regional da área.

5.4.2 - Geologia local

A área na qual se concentraram os trabalhos de campo é caracterizada pela presença do Complexo Xingu, indiviso (SILVA et al., 1980).

Em um perfil a partir de Alta Floresta em direção ao local de amostragem (Garimpo da Pista do Cabeça) observa-se a existência de uma seqüência constituída por granitóides orientados, gnaisses finos, aluminosos, com granadas, intercalações de quartzitos, xistos e anfibolitos que pas-

sa, nas proximidades do Garimpo do Cabeça para uma sequência tipo vulcânica ácida, afetada por um cinturão de cisalhamento de direção W/NW onde se concentram as atividades garimpeiras (SOUZA, 1995).

Esta eventual sequência meta-vulcano-sedimentar ainda não foi formalmente proposta, em função da carência de dados comprobatórios, entretanto, o padrão deformacional, magnitude das estruturas cisalhantes de natureza dúctil e a tipologia dos granitos intrusivos evidenciam que a mesma é, no mínimo, mais antiga que o Grupo Uatumã, de idade Proterozóico Médio.

As zonas de cisalhamento que afetam esta sequência são múltiplas e anastomozadas, de direção N70-80W, com forte transposição de megaestruturas, gerando dobras fechadas com flancos rompidos, caracterizando formas em bengalas.

Os granitóides, expressão mais conspícua na área, são granitos/adamelitos cinzentos, com texturas granulares médias a grosseiras ora isotrópicas, ora exibindo orientação.

5.5 - SOLOS

Acompanhando a complexidade do panorama geológico regional, a distribuição dos solos na região reveste-se de grande complexidade destacando-se entre os tipos principais:

5.5.1 - Podzólico vermelho-amarelo

São solos minerais não hidromórficos, com horizonte B textural não plíntico com individualização dos horizontes A, B e C, tanto em relação a cor, estrutura e textura, com o horizonte A mais arenoso e o horizonte B mais argiloso, com cores variando entre o vermelho e o amarelo e teores de Fe_2O_3 normalmente superiores a 11%.

Tem, em geral, profundidade média e porosidade total entre 37 e 50%. Argilas são de baixa atividade ($CTC < 24$ meq/100g).

Quanto a saturação em bases, podem ser distróficos ($V < 50\%$) ou eutróficos podendo ainda ser álicos, nos quais a saturação do alumínio trocável é superior a 50%.

Na região considerada no presente trabalho é o tipo de solo que predomina, com suas variantes. Estão associados a relevo levemente a fortemente ondulado.

5.5.2 - Litólicos distróficos

Esta classe é constituída de solos pouco desenvolvidos, com horizonte A raso, assentado sobre a rocha ou sobre um horizonte C também pouco espesso. Ocorrem associados a relevo ondulado ou montanhoso.

A profundidade dos horizontes varia em torno de 30 cm apresentando colorações bruno-escuro ou bruno avermelhado no topo, amenizando com a profundidade. A textura é arenosa com cascalho e estrutura granular.

Os teores de alumínio em geral são baixos e a saturação em bases trocáveis é, ordinariamente média.

5.5.3 - Solos concrecionários

São solos minerais, normalmente associados a ocorrência de granitos apresentando concreções ferruginosas de dimensões variadas disseminadas por todo o perfil.

Possuem ordinariamente baixa saturação em bases e baixos teores de alumínio trocável.

5.5.4 - Areias quartzosas

Esta classe compreende solos minerais arenosos, hidromórficos ou não, normalmente profundos, essencialmente quartzosos. Quando não hidromórficos são solos excessivamente drenados, enquanto se hidromórficos são mal drenados.

Ocorrem na porção norte da região, especialmente junto à Chapada do Cachimbo e dos Caiabis.

5.5.5 - Glei pouco Húmico

Compreende solos hidromórficos, rasos, pouco desenvolvidos com cores cinzentas ou azuladas devido a presença de ferro na forma reduzida.

A textura é argilosa, apresentando-se mosqueados. A estrutura é maciça, de consistência firme, sendo plástico e pegajoso quando úmido.

Ocorrem normalmente associados às planícies fluviais dos principais rios.

5.5.6 - Latossolo vermelho-amarelo

São solos com horizonte B latossólico, não hidromórficos, bem a excessivamente drenados, permeáveis, muito porosos e homogêneos físico-quimicamente ao longo de todo o perfil.

São em geral muito profundos, com textura argilosa e constituição oxidica. A porosidade é alta, entre 56 e 70%, a saturação em bases baixa (distrófico) e de alumínio trocável superior a 50%.

Na área amostrada para efeitos do presente trabalho ocorre solo podzólico vermelho-amarelo, com o horizonte A em torno dos 30 cm, friável, de coloração escura devido a presença de matéria orgânica. Em algumas porções da área o solo apresenta-se cascalhento no horizonte A, vermelho-amarelado.

O pH apresenta média de 6.3 e a textura é arenosa, com teores em matéria orgânica em torno de 1,51%.

O horizonte B é argilo-arenoso, avermelhado, localmente com presença de cascalhos.

A espessura é variável podendo em alguns pontos revelar-se litólicos, inclusive com afloramentos de rochas graníticas.

Caracteristicamente, como verificado em toda a região, são solos de média porosidade e densidade em torno de 1,3 g/cm³.

Neste tipo de solo a atividade da argila (capacidade de troca catiônica) é geralmente baixa, distróficos (saturação em bases <50%) e álicos (saturação em alumínio >50%).

A Tabela 5.01 mostra os resultados analíticos de uma amostra representativa dos solos da área de trabalho.

Tabela 5.01 - Resultados analíticos de amostra de solo

Ph	P	K	Ca	Mg	Al	H	MO - %
6,3	1,1	43	1303	109	0	330	1,2
T(meq)			Zn	Cu	Fe	Mn	Enxofre
9,9			9,5	5	170	309	4

P,K,Ca,Mg,Al,H,Zn,Cu,Fe,Mn e S em ppm

5.6 - CONTAMINAÇÃO MERCURIAL

5.6.1 - Trabalhos anteriores

Dentro do programa de avaliação dos impactos ambientais causados pela contaminação mercurial no ecossistema amazônico, a região de Alta Floresta tem ao longo dos anos sido palco de inúmeros trabalhos de pesquisa, notadamente em termos de diagnósticos de contaminação mercurial dos recursos hídricos regionais. Dentre estes trabalhos destacam-se:

1) FARID, Luiz Henrique (Coordenador), 1992. Diagnostica o conteúdo de mercúrio nas principais bacias hidrográficas regionais e no solo urbano de Alta Floresta. Nas bacias hidrográficas considera água, sedimentos de corrente e biota aquática, além de analisar os métodos de lavra e beneficiamento do minério como matrizes de emissão mercurial. Nos solos urbanos, avalia a capacidade emissora das casas compradoras de ouro bem como o halo de dispersão do mercúrio através do solo e atmosfera a partir destas casas.

2) DNPM (1994). Avalia a atividade mineral desenvolvida na região, em função das características fisiográficas e métodos de lavra e beneficiamento e propõe formas de mitigação dos efeitos danosos aos ecossistemas.

3) PEREIRA FILHO, S.R. (1995) Diagnostica os níveis background de mercúrio na região e avalia os impactos geoquímicos causados a partir das emissões antrópicas.

4) ARAÚJO, R.V.V. de (1995) Diagnostica a potencialidade de emissão de mercúrio na região, com base nos processos produtivos e avalia os efeitos sócio-econômicos da atividade garimpeira.

5) METAMAT (1995) Diagnostica os efeitos da atividade garimpeira na região sob os aspectos geoquímicos, sócio-econômicos e jurídicos, com especial ênfase nos impactos causados pelas emissões de mercúrio sobre as drenagens principais da região.

6) TOBAR, C. et al. (1996) Diagnose de efeitos do mercúrio sobre a saúde da população, enfocando as formas de exposição, efeitos potenciais e forma de diagnose de morbidade em humanos.

7) NOBRE, C.A. et al. (1996) Relaciona as condições atmosféricas da região de Alta Floresta em relação à sua capacidade de dispersão de mercúrio.

8) GERAB, F. et al. (1996) Estuda a dispersão atmosférica do mercúrio através dos aerossóis naturais (devidos a ressuspensão de partículas de solos) e antropogênico (queima de biomassa em larga escala).

9) MALM, O. et al. (1996) Avalia a disponibilidade de mercúrio na atmosfera urbana, no interior dos pontos de comercialização de ouro ou em ambientes abertos, pela utilização de *Tillandsia usneoides*, uma bromélia epífita que retira os nutrientes do ar.

5.6.2 - Fontes de contaminação

As emissões naturais de mercúrio têm íntima relação com a geologia de tal sorte que terrenos em que a geologia seja dominada por rochas básicas/ultrabásicas, especialmente metamorfizadas e com sulfetos, mercúrio comumente estará presente em teores acima dos de background, enquanto rochas ácidas como é o caso da área em questão, os teores naturais, quando presentes, são ordinariamente baixos, equivalentes aos de background mundial. (MITRA, 1986). A título de comparação pode-se citar o caso do granito que apresenta médias de 62 ppb enquanto filitos apresentam teores em geral entre 1.500 e 1.900 ppb (MITRA, 1986).

Os teores naturais em solos são assumidos situando-se entre 50 e 100 ppb (KAISER & TÖLG, 1980) decrescendo a partir do horizonte orgânico (solo húmico) em direção à rocha (PEREIRA FILHO, 1995).

Nas proximidades de jazimentos mercuriais ou de minérios em que o mercúrio esteja associado esta tendência pode estar invertida (WARREN et al., 1966).

O estabelecimento do nível de background de mercúrio em solos da região do projeto é dificultado, nos dias de hoje, pela migração atmosférica do vapor de mercúrio em função das elevadas temperaturas e regime de ventos, associada à distribuição espacial das fontes de emissão (áreas de garimpo) que, segundo METAMAT (1995) atingiria cerca de 495 Km² de áreas degradadas.

Para efeito prático é possível considerar o nível básico estabelecido conforme KAISER & TÖLG (op cit) de 50 ppb, conforme verificado em uma amostragem de 130 pontos efetuada por FARID (1992) que determinaram neste universo cerca de 20% das amostras apresentando teores inferiores a 100 ppb, com o menor valor sendo igual a 50 ppb.

A emissão antropogênica, por sua vez, decorre da queima de biomassa e da mineração.

Ambas as emissões se processam na fase seca do ano pois as chuvas dificultam as atividades garimpeiras intensas, bem como as queimadas. Assim, a carga de mercúrio lançada na atmosfera tem a cinética majorada de tal sorte a estabelecer um ciclo intenso a nível regional com características próprias.

Na queima da biomassa através das queimadas são emitidos compostos diversos além dos derivados de carbono tais como ozônio, cloro, bromo e compostos de enxofre capazes de oxidar o Hg⁰, acelerando os processos de metilação (Seigmur et al. apud GERAB et al., 1996).

As elevadas emissões de particulados de aerossol para a atmosfera devido às queimadas na Amazônia exercem dois efeitos potenciais sobre a concentração e dispersão do Hg atmosférico na região: a volatilização do Hg contido como elemento-traço da biomassa para a atmosfera e a adsorção e transporte do Hg pelas partículas emitidas em queimadas.

As emissões de Hg devidas às queimadas dependem da concentração do elemento nos diferentes sistemas florestais, bem como de estimativas da quantidade de biomassa queimada em cada um deles. A adsorção de Hg nas superfícies das partículas de aerossol na atmosfera altera o tempo

de residência do mercúrio na atmosfera, servindo como mais um vetor de transporte do elemento para outras localidades, a partir das fontes emissoras (GERAB et al., 1996).

Apesar do banimento do uso de mercúrio como princípio ativo em fungicidas, especialmente o fenilmercúrio no tratamento de sementes, esta continua uma fonte de relativo potencial para emissão de compostos mercúricos no solo das áreas rurais.

O grande vetor de contaminação mercurial na região é, de longe, a atividade garimpeira.

Estima-se que existe uma relação Au:Hg de 1,3 a 1,5 no processo de garimpagem (Pfeiffer & Lacerda apud GERAB et al., 1996). Deste mercúrio mais de 55% é liberado para a atmosfera como mercúrio elementar, sofrendo ciclagem retornando ao solo, especialmente nas fases chuvosas.

A emissão de mercúrio pela garimpagem se dá em todos os estágios da atividade:

5.6.2.1 - Lavra

O ouro em Alta Floresta ocorre:

a) como minério primário em veios de quartzo em geral condicionados às zonas de falhas e/ou fraturas que cortam as diversas litologias da região. A orientação geral é N-W, geralmente vertical a subvertical, com espessura variando de poucos centímetros até um metro (DNPM, 1994) e dimensões, ordinariamente inferiores a 100 m (METAMAT, 1995). Estão preferencialmente encaixados em rochas do tipo quartzo-sericita xisto do Complexo Xingu, milonitizados, localmente com porfiroblastos de granada e afetados por bandas de cisalhamento de direção geral N75W (METAMAT, 1995).

b) Nos aluviões/coluviões recentes ou paleoplacers nos terraços e planícies de inundação de antigos cursos de rios da região ou ainda nos leitos ativos das principais drenagens.

Estes depósitos compõem-se freqüentemente de cascalhos, areias e silte/argila na ordem natural de deposição, com níveis variáveis de consolidação. Caracterizam-se por sedimentos imaturos e mal selecionados, apresentando cores variadas com predominância para o cinza-avermelhado, apresentando freqüentes feições de laterização com desenvolvimento de concreções ferruginosas recobrindo o pacote.

Estratigraficamente o pacote é constituído por um nível conglomerático basal fino, descontinuo, assentado sobre o embasamento cristalino contendo cascalhos e matriz areno-argilosa abundante. Este nível é recoberto por um pacote, de espessura variável, de areia + silte/argila com o topo essencialmente argilo-arenoso, rico em matéria orgânica, com espessura em torno dos 50cm.

O cascalho é, em geral, anguloso a subanguloso denotando a proximidade das áreas-fontes. A espessura é bastante variável com um valor médio, ordinariamente, inferior a 0,5m. Ali, os teores de ouro variam de 3 a 8 g/m³ (DNPM, 1994). Nos demais estratos da sequência, os teores são da ordem de 1g/m³ considerados desprezíveis em termos de recuperação econômica.

Assume importância na região os depósitos eluvio-coluvionares localmente referidos como “garimpos de sequeiro”, constituídos essencialmente por fragmentos de veios de quartzo e rocha resultantes da desagregação dos mesmos pela dissecação do relevo e envoltos em matriz areno-argilosa apresentando teores em ouro podendo atingir mais de 70 g/m³ além de terem grande importância geológica pela proximidade dos depósitos primários.

Nos depósitos de leitos ativos os cascalhos tendem a ser bem arredondados com ou sem matacões. As areias são bem lavadas e sem argilas.

A lavra dos filões (veios de quartzo) que representa uma pequena fração da atividade mineral da região é efetuada manualmente através da abertura de “shafts” circulares até o contato com o minério, na vertical, e galerias horizontais subterrâneas para segui-los. As condições de segurança são mínimas e o trabalho é limitado pela drenagem e dimensões exíguas das unidades. O minério é desmontado e “britado” com marretas e transportado por baldes tracionados manualmente até a superfície. Quando em maiores profundidades utilizam-se sarilhos para içamento dos baldes contendo o minério. Neste caso, não se verifica a contaminação mercurial a menos aquela referente a liberação do metal que pode estar associado ao minério que é frequentemente sulfetado.

A lavra dos depósitos alúvio-colúvio-eluvionares que representam a grande maioria da exploração garimpeira na região, como em toda a região amazônica, segue o algoritmo a seguir:

Decapeamento----->Desmonte Hidráulico----->Transporte hidráulico----->concentração gravítica.

A Figura 5.07 ilustra a atividade garimpeira nos elúvio-colúvios superficiais.

O decapeamento, que consiste na operação de remoção dos níveis superficiais da sequência do “flat” cujos teores são inviáveis, pode ser feito com a utilização de trator de esteira ou, mais comumente, com uso de jatos de água, integrando-se ao desmonte/eluição.

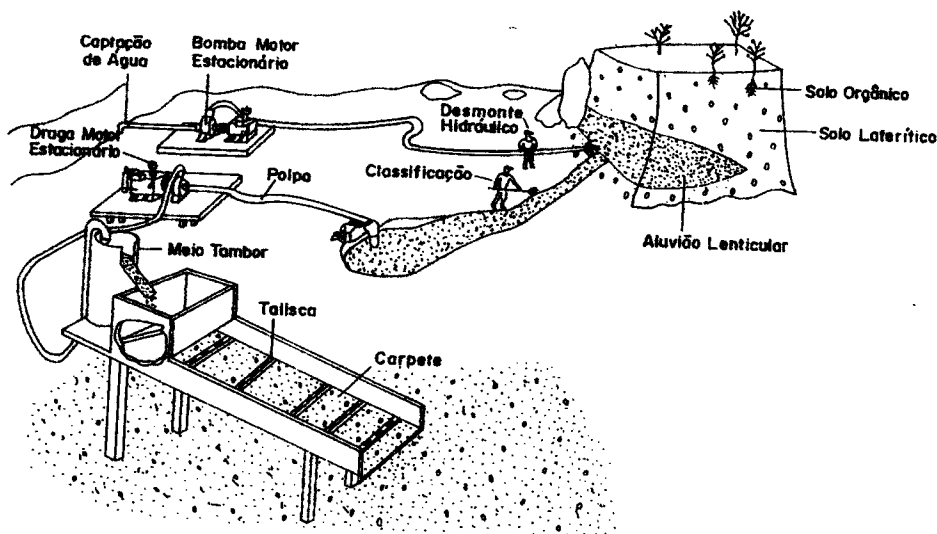


Figura 5.07 - Fluxograma geral de operação em garimpo de baixão (FARID, 1992)

A etapa de desmonte/eluição se processa com a utilização de jatos de água gerados por bombas hidráulicas estacionárias com 3” de diâmetro. A polpa, com cerca de 50% de sólidos é gravitacionalmente transportada para poços a partir dos quais é feito o recalque com bombas de dimensões semelhantes às usadas no desmonte. Antes de atingir os poços de polpa, o material é “classificado” manualmente retirando-se fragmentos de madeiras ou de rochas de dimensões maiores que 2”, utilizando-se garfos de feno (forcas).

Com o recalque, a polpa atinge os “sluice” ou “cobra-fumando”, revestidos de carpetes ou sacos de aniagem onde ocorre a concentração gravimétrica do ouro.

Especialmente nos “garimpos de sequeiro” (elúvio-coluvionares) são encontrados, na “classificação”, fragmentos de veios de quartzo ou rochas contendo ouro, os quais são separados e armazenados para posterior moagem em moinhos de martelos, a exemplo do que ocorre com os garimpos de filão.

De acordo com a capacidade da bomba, tamanho do “sluice” e teor de ouro, a cada período entre 7 e 12 dias se verifica a “despescagem” que consiste na retirada dos carpetes e limpeza das taliscas da calha concentradora e concentração final do ouro.

É comum colocar-se uma caixa na parte superior do “sluice”, cheia de água, a fim de que o material, ao entrar em contato com esta água parada, sofra uma quebra de turbulência, antes de atingir a calha concentradora. A isto os garimpeiros denominam “para-quebras”.

A contaminação mercurial neste tipo de garimpo, na fase de lavra pode ocorrer: a) “in loco”, quando os garimpeiros lançam mercúrio sobre o minério ou polpa, antes do recalque da mesma para as calhas concentradoras; e b) nas calhas concentradoras onde pode ser pulverizado ou utilizando-se as calhas com placas “azogadas”.

Também na moagem do minério pelos moinhos de martelo e, especialmente em alguns casos, moinhos de galga, o mercúrio é adicionado, representando grande potencial de contaminação, associado aos rejeitos gerados.

Nos garimpos de leito ativo, a lavra é realizada com dragas com escarificadores que localmente recebem o nome de “abacaxi”. O minério escarificado no leito do rio é então recalcado para as caixas de concentração, passando antes por uma classificação granulométrica, em peneiras fixas ou vibratórias e quebra de turbulência pelo “para-quebras”. A partir daí, os procedimentos são os mesmos para os garimpos de superfície, diferindo apenas pelas dimensões maiores e pelo fato de que os eventuais impactos e contaminações ocorrem diretamente sobre os cursos d’água e não sobre os solos.

5.6.2.2 - Beneficiamento

A etapa de beneficiamento nos garimpos resume-se ao processo de amalgamação, conforme mostrado na Figura 5.08.

O concentrado obtido nas calhas de concentração ou nos “para-quebras” é retirado e misturado, manual ou mecanicamente (tanques amalgamadores) ao mercúrio metálico. Esta mistura é, então, concentrada por bateamento, concentrando-se o amálgama que, após liberação do excesso de mercúrio por “filtração” com um tecido poroso, é incinerado, ordinariamente ao ar livre.

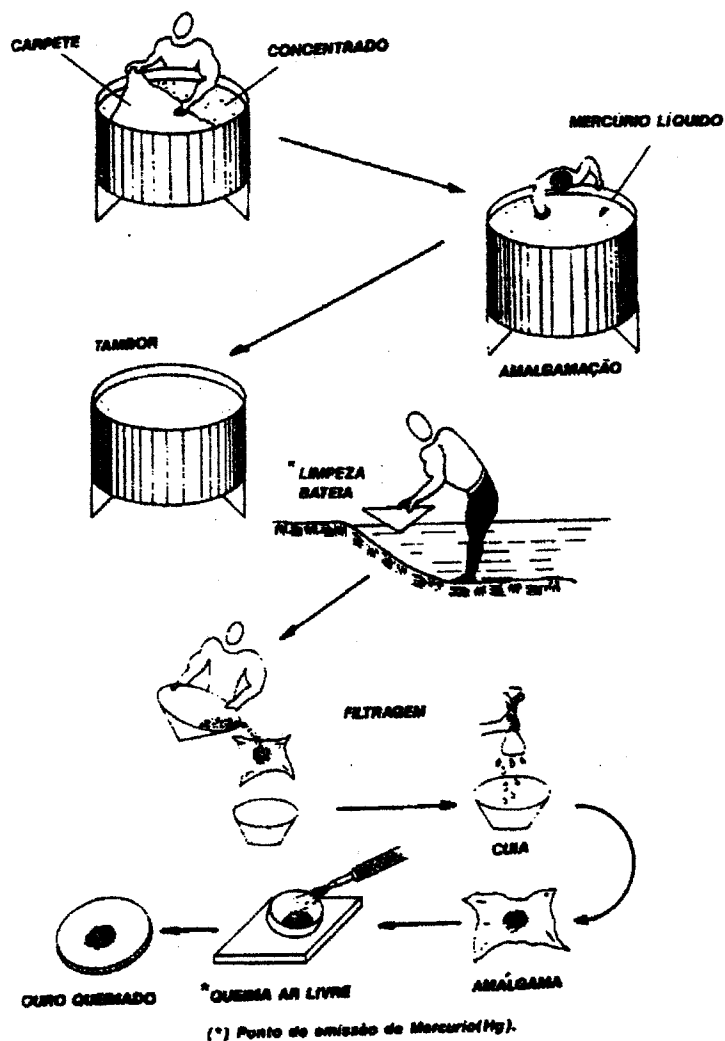


Figura 5.08 - Fluxograma de operações de beneficiamento em garimpos (FARID, 1992)

Nesta etapa ocorre a maior utilização do mercúrio e, conseqüentemente o maior potencial de contaminação ambiental. FARID (1992) estimam que esta etapa seja responsável por 70-75% do mercúrio perdido para o ambiente, enquanto a contaminação dos rejeitos sólidos seria responsável por 20-25% das emissões e o restante aos centros de comercialização. Estima-se que o beneficiamento, juntamente com a lavra, seria responsável pela emissão entre 15 e 17 toneladas anuais de mercúrio no ambiente rural, especialmente na década de 80 quando a produção de ouro atingiu cerca de 15 toneladas por ano na região (HACON, 1996).

5.6.2.3 - Comercialização

O ouro entregue nas casas compradoras têm, em geral, cerca de 2% de mercúrio associado, o qual é eliminado no momento da comercialização através de incineração com maçaricos, adicionando-se bórax como fundente (ARAÚJO, 1995).

Esta operação de “purificação” do ouro é processada por operadores incautos, que em geral não seguem qualquer regra de segurança sanitária e a falta de instalações apropriadas faz com que o mercúrio vaporizado na queima do bullion seja liberado para a atmosfera. A precipitação deste mercúrio, que ocorre zonalmente desde os pontos de emissão até, pelo menos 1.000 metros de raio, conforme a direção dos ventos (FARID, 1992) polui solos, águas e outros compartimentos do ambiente. Estima-se que cerca de 1 a 2 toneladas de mercúrio seria liberada para a atmosfera urbana anualmente nos período de maior atividade garimpeira, especialmente na década de 80 (FARID, 1992; HACON, 1996).

Passada a fase de garmpagem intensa, o mercúrio permanece, especialmente nos solos urbanos, nas áreas próximas aos antigos pontos de comercialização de ouro.

5.6.3 - Mercúrio em solos

A estimativa para emissão global de mercúrio atmosférico na região de Alta Floresta nos últimos 20 anos é cerca de 150 a 200 toneladas (LACERDA et al., 1996), especialmente no ambiente rural. Com tempo de residência de 0,7 a 2 anos na atmosfera (Linqvist apud GERAB et al., 1996) como vapor ou partículas adsorvidas aos aerossóis, o mercúrio poderá sofrer reações de oxidação mediadas pelo ozônio e enxofre, vapor d'água ou reações fotoquímicas, distribuir-se para áreas de entorno e, posteriormente precipitar-se. Os solos acabam sendo o compartimento que recebe a maior parcela do mercúrio emitido.

LACERDA et al. (1996) apontam que até um raio de 20 km, a partir da fonte, ainda se verificam contaminações mercuriais relativamente intensas, atingindo até 210 ppb sendo que solos sob florestas naturais registram maiores níveis que solos sob pastagens, ambos nos horizontes superiores, ordinariamente enriquecidos em matéria orgânica.

5.6.3.1 - Metodologia de amostragem

Os trabalhos de campo foram executados através de três campanhas de amostragens, conforme abaixo:

1ª. CAMPANHA - outubro de 1996

Num primeiro momento procedeu-se a coleta de amostras de solos e sedimentos em 5 localidades (subdistritos) dentro do Distrito Garimpeiro Alta Floresta, as quais encontram-se situadas na Figura 5.09.

Esta amostragem objetivava um reconhecimento regional do problema da contaminação mercurial considerando a tipologia do depósito e dos materiais amostrados. Em todos os pontos amostrados a característica comum é que as atividades extrativas haviam cessado há, pelo menos, cinco anos. Os dados analíticos obtidos constam da Tabela 5.02

2a. CAMPANHA - Fevereiro de 1997

A partir dos dados obtidos na campanha de reconhecimento, elegeu-se o subdistrito da localidade conhecida por Pista do Cabeça por ser a que apresentou os valores mais significativos de contaminação mercurial, além de ser, em termos regionais, o local onde se concentraram, historicamente, a maior atividade garimpeira, com grande distribuição areal de degradação.

A amostragem, feita com um trado manual tipo concha, foi feita nos primeiros 30 cm do solo, abaixo do horizonte orgânico (húmus). A título de controle, alguns pontos tiveram amostragem também no horizonte inferior, até cerca de 50 cm para avaliação da distribuição vertical do mercúrio (Tabela 5.03).

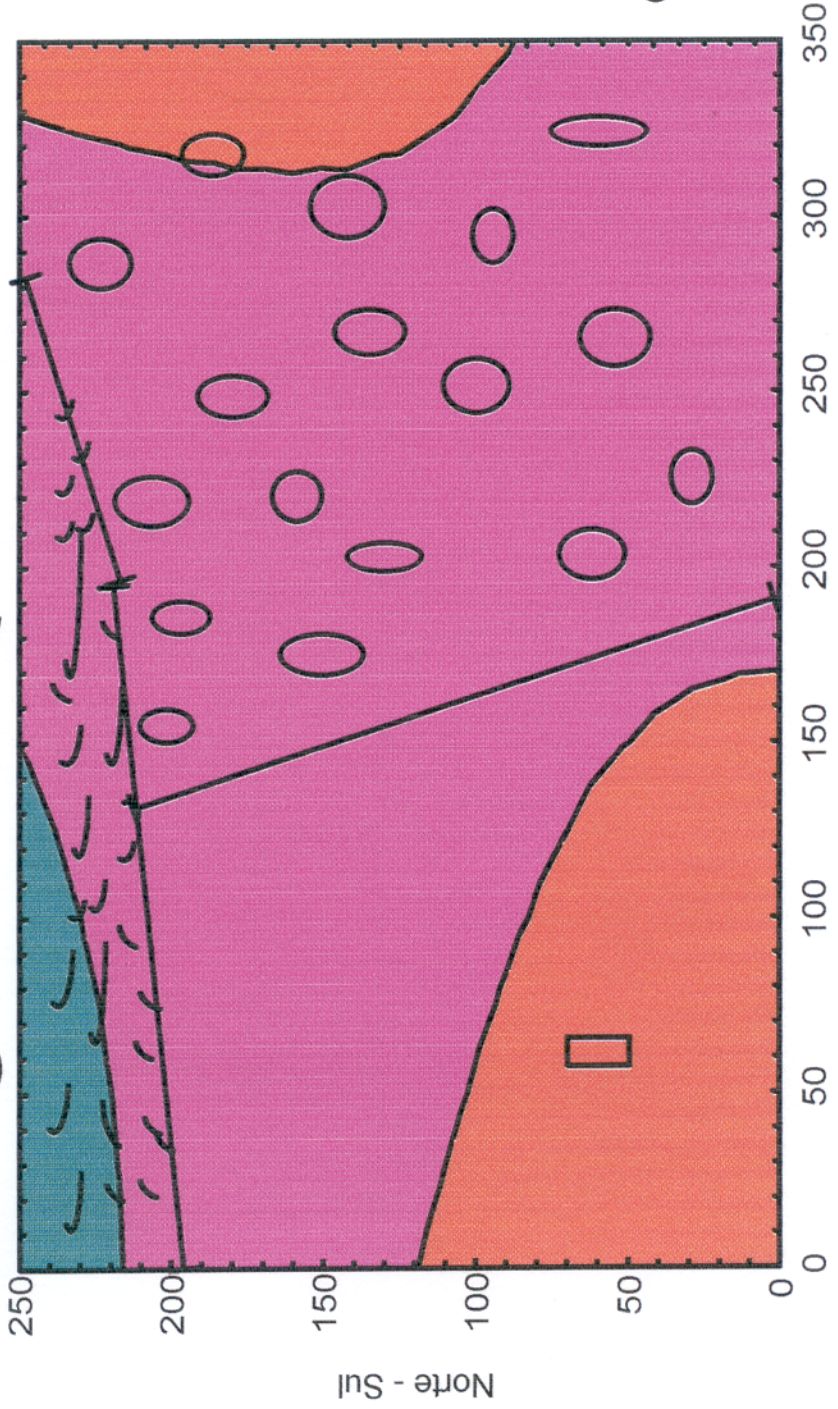
As amostras no subdistrito Pista do Cabeça foram tomadas segundo uma malha regular de 50 x 50 m, numa área de, aproximadamente 9 hectares, perfazendo um total de 30 amostras a partir das quais obteve-se o panorama local de distribuição de mercúrio ilustrado na Figura 5.10

GARIMPO PISTA DO CABEÇA - MALHA DE AMOSTRAGEM 50 x 50 m

□ RESIDÊNCIA - Antigo ponto de queima de amálgama

○ Área de pastagem

Rejeitos de garimpo



Leste - Oeste

Figura 5.10 - Mapa de distribuição de mercúrio - Segunda campanha

Tabela 5.02 - Mercúrio em solos na região de Alta Floresta - MT

AMOSTRA	SUBDISTRITO	MATERIAL	PROF(cm)	Hg(PPB)
5-A	PISTA CABEÇA	SOLO	0 - 30	311
5-B	PISTA CABEÇA	SOLO	30 - 50	90
6-A	PISTA CABEÇA	SOLO	0 - 30	1.143
6-B	PISTA CABEÇA	SOLO	30 - 50	102
03	PISTA CABEÇA	SOLO	0 - 30	102
04	PISTA CABEÇA	SOLO	0 - 30	320
////////////////////	Média..... 344,7	D.P..... 405,4	Min... 90,0	Max... 1.143
07	RIO PARANAITA	SOLO	0 - 30	66
08	RIO PARANAITA	SOLO	0 - 30	66
09	RIO PARANAITA	REJEITOS	0 - 30	57
10	RIO PARANAITA	SOLO	0 - 30	82
////////////////////	Média..... 67,7	D.P..... 10,4	Min... 57,0	Max... 82,0
11	GARIMPO RATO	REJEITOS	0 - 30	66
12	GARIMPO RATO	REJEITOS	0 - 30	37
13	GARIMPO RATO	SOLO	0 - 30	90
14	GARIMPO RATO	SOLO	0 - 30	123
////////////////////	Média..... 79,0	D.P..... 36,5	Min... 37,0	Max... 123,0
16	GAR. SERRINHA	REJEITOS	0 - 30	74
17	GAR. SERRINHA	REJEITOS	0 - 30	82
18	GAR. SERRINHA	REJEITOS	0 - 30	82
19	GAR. SERRINHA	SOLO	0 - 30	98
20	GAR. SERRINHA	SOLO	0 - 30	74
////////////////////	Média..... 82,0	D.P..... 9,8	Min... 74,0	Max... 98,0
21	GAR. TERC. LESTE	SOLO	0 - 30	74
22	GAR. TERC. LESTE	SOLO	0 - 30	70
23	GAR. TERC. LESTE	SOLO	0 - 30	123
24	GAR. TERC. LESTE	SOLO	0 - 30	500
25	GAR. TERC. LESTE	SOLO	0 - 30	70
////////////////////	Média..... 167,4	D.P..... 187,3	Min... 70,0	Max... 500,0
26	ZONA URBANA	SOLO	0 - 30	1148
27	ZONA URBANA	SOLO	0 - 30	184
28	ZONA URBANA	SOLO	0 - 30	602
////////////////////	Média..... 644,7	D.P..... 483,4	Min... 184	Max... 1.148
GERAL	Média..... 216,1	D.P..... 300,6	Min... 37,0	Max... 1.148

Tabela 5.03 - Concentrações de mercúrio, pH, argila e M.O. do Subdistrito Pista do Cabeça - Alta Floresta

AMOSTRA	MATERIAL	Hg(ppb)	pH(H ₂)	M.O.	Argila (%)
33	SOLO	367	6,3	1,4	4,0
71	SOLO	394	6,2	1,2	11,0
82	REJEITOS	199	6,7	0,3	11,0
22	SOLO	503			
74	SOLO	341			
61	SOLO	394	5,8	1,8	10,0
32	SOLO	408			
21	SOLO	986			
84	SOLO	289			
31	SOLO	803			
72+22	SOLO	276			
83	REJEITOS	289	6,0	0,1	10,0
43	SOLO	276	6,3	0,7	
23	SOLO	1.038	5,7	1,5	13,0
72	SOLO	462	6,6	2,4	7,0
35	SOLO	237			
25	REJEITOS	212	6,1	0,2	5,0
63	SOLO	448			
62	SOLO	917			
53	SOLO	367	6,2	1,8	5,0
52	SOLO	354			
51	SOLO	546			
42	SOLO	504	6,5	2,0	11,0
41	SOLO	490			
73	SOLO	1.506	6,5	2,4	5,0
81	SOLO	394	6,6	1,1	13,0
MÉDIA	////////////////////	502,69	6,27	1,3	8,38
MINIMO	////////////////////	199,0	5,7	0,1	4,0
MÁXIMO	////////////////////	1506,0	6,7	2,4	13,0
D.P.	////////////////////	297,8	0,29	0,76	3,45

3a. Campanha - fevereiro de 1998

Nesta campanha foram coletadas amostras de plantas e dos solos sobre os quais elas se desenvolvem. Esta amostragem teve por finalidade a determinação da capacidade das espécies vegetais amostradas em absorver e concentrar mercúrio por suas raízes e folhas.

Todas as amostras foram embaladas em sacos plásticos e mantidas em geladeira. Algumas foram acondicionadas em sacos plásticos esterilizados, para análise microbiológica.

5.6.3.2 - Metodologia analítica

No laboratório da UFPA as amostras de solos e sedimentos (rejeitos de garimpagem) foram peneiradas em 80 mesh. Da terra fina (Tf) obtida, com peneiramento a úmido em peneira de 325 mesh obteve-se a fração argila+silte e a fração areias.

Na fração silte+argila foi tomada uma alíquota para se proceder às determinações químicas e mineralógicas.

5.6.3.2.1 - Análise granulométrica

Das amostras selecionadas para determinação da composição granulométrica foram tomadas alíquotas de 25 gramas às quais foram adicionados 50 ml de NaOH a 0,15N. Após repouso por 16 horas (com agitações periódicas) foram adicionados 300 ml de água e agitou-se por 10 minutos em liquidificador. Com o uso de densímetro de bulbo simétrico realizou-se uma leitura para determinação da fração areia e uma outra para determinação de argila. Por diferença, obteve-se a concentração de silte (CAMARGO et al., 1986).

5.6.3.2.2 - Determinação da matéria orgânica

A matéria orgânica foi determinada pelo método de digestão e leitura em espectrofotômetro a 640 nm (CAMARGO et al, 1986).

A amostra (1 ml) é atacada com 10 ml de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 4N em H_2SO_4 10N. A mistura é agitada horizontalmente e repousa por uma hora. Adiciona-se 50 ml de água destilada e deixa-se decantar por 16 horas. Procede-se então à leitura.

5.6.3.2.3 - Determinação do pH

Uma alíquota de 2 ml de amostra de solo ou sedimento é misturada a 40 ml de acetato de cálcio 1N ajustado a pH 7,0. Após agitação horizontal por 15 minutos, deixa-se decantar por 16 horas e em seguida mede-se o pH com pHmetro com eletrodo combinado, inserindo-o no sobrenadante após prévia homogeneização da suspensão (KIEHL, 1979).

5.6.3.2.4 - Determinação do sódio

A amostra (5 ml) é atacada por 50 ml de H_2SO_4 0.025N e 50 ml de HCl 0.05N e agitada horizontalmente por 5 minutos. Após deixa-se decantar por 16 horas e mede-se com fotômetro de chama. A dosagem foi efetuada nos laboratórios da Empresa Matogrossense de Agropecuária.

5.6.3.2.5 - Determinação da capacidade de troca catiônica

A C.T.C. é determinada matematicamente a partir da fórmula geral:

$$T = Ca + Mg + K + Na + Al + H \quad (5)$$

Este dado é importante no sentido de caracterizar os tipos de argilas predominantes no solo em estudo (KIEHL, 1979). Solos com $T=10$ ou menores tem, predominantemente a constituição à base de caolinita, enquanto solos com $T>10$ até cerca de 50 predomina a illita e haloisita e solos com $T>100$ tende a ser constituído predominantemente por vermiculita e montmorilonita.

5.6.3.2.6 - Análise mineralógica

Da fração argila foram preparadas 5 lâminas delgadas, a partir de amostras selecionadas para representar as características médias dos solos. Estas lâminas foram analisadas por difração de raios X, obtendo-se os difratogramas mostrados nos ANEXOS B, C, D, E e F.

5.6.3.2.7 - Microbiologia de solos

Com o objetivo de avaliar-se a presença e concentração de microorganismos supostos para serem eficientes nos processos de descontaminação (gêneros *Pseudomonas* e *Dessulfovibrio*) as

amostras de solos da primeira campanha de amostragem foram submetida a ensaios de isolamento e avaliação qualitativa junto ao laboratório de biologia do Instituto Evandro Chagas da Fundação Nacional de Saúde.

5.6.3.2.8 - Dosagem de mercúrio

Na análise do mercúrio, inicialmente as amostras foram secas ao ar, em temperaturas em torno dos 25°C por cerca de 7 dias.

O mercúrio em solos e sedimentos foi medido utilizando-se da técnica de espectrometria de absorção atômica com vapor frio que consiste na geração de vapor atômico de mercúrio por adição de cloreto estanoso à amostra em solução e o transporte deste vapor para uma célula de absorção posicionada no caminho óptico do equipamento de absorção atômica (PERKIN-ELMER 400), conforme ilustrado na Figura 5.11

De cada amostra tomou-se uma alíquota com exatamente cerca de 1g diluindo-se em 5 ml de HNO₃ P.A. A mistura foi então aquecida por uma hora, a 100°C, em tubo de ensaio tampado com um vidro de relógio. Do sobrenadante foi retirada uma alíquota de 50 µl, com micropipeta, a qual foi diluída em 10 ml de água deionizada. À solução foi adicionado 1 ml de SnCl₂ com micropipeta. A determinação, após preparação de padrões de 0, 250, 500 e 750 ppb, foi feita por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS) no laboratório do Centro de Geociências da UFPA e, algumas amostras de controle, pelo Instituto Evandro Chagas pelo Geólogo Mc. Edilson Brabo utilizando-se um analisador de mercúrio VARIAN modelo M-6000 e pelo laboratório do Departamento Nacional de Produção Mineral de Belém-PA.

5.6.4 - Dosagem de mercúrio em plantas

Esta determinação teve por objetivo primordial a avaliação da capacidade das espécies selecionadas em absorver mercúrio a partir do solo em condições nativas, indiferentemente dos teores que os solos registrassem. A metodologia utilizada foi a da solubilização em microondas, a conforme MALM et al.(1989).

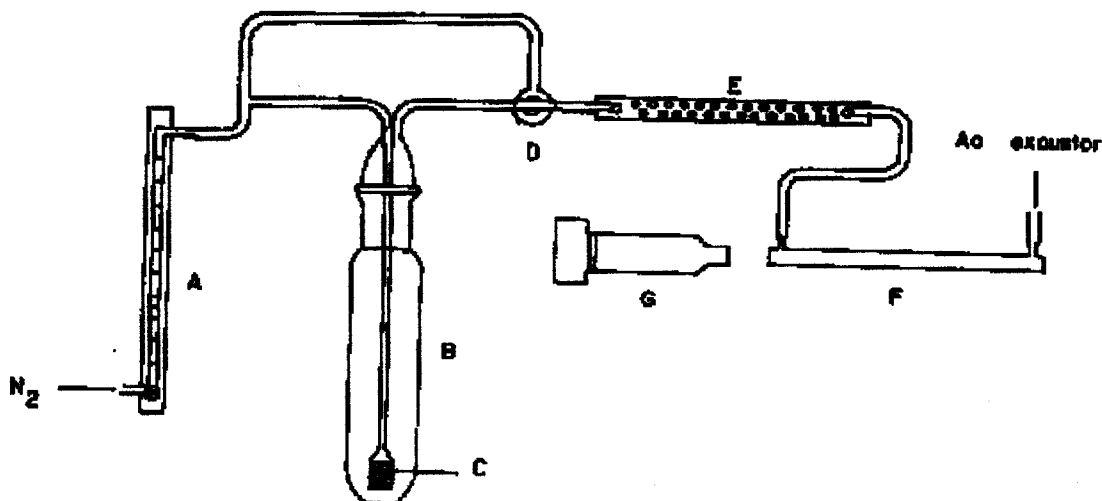


Figura 5.11 - Arranjo esquemático da montagem utilizada na geração e medida do mercúrio por absorção atômica com a técnica do vapor frio. A – Medidor de fluxo (rotâmetro) B – frasco de redução C – Borbulhador de vidro sinterizado D – Torneira de três vias E – Tubo de secagem contendo $Mg(ClO_4)_2$ F – Células de absorção com janelas de quartzo G – Lâmpada de cátodo oco para mercúrio

As amostras são lavadas em ultrassom e secas a $50^{\circ}C$. Pesa-se então 0,5g de amostra e adiciona-se 5 ml de $H_2SO_4:HNO_3$ (1:1) e 5 ml de $KMnO_4$. Leva-se ao forno de microondas por 30 minutos, após o que neutraliza-se com gotas de NH_4OH 12%. Determina-se a concentração de Hg por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio.

5.6.5 - Resultados e discussões

A Tabela 5.02 apresenta os teores de Hg das amostras tomadas na primeira campanha de amostragem.

Os resultados analíticos obtidos das amostras da segunda campanha de amostragem encontram-se na Tabela 5.03.

A Tabela 5.04 exhibe os valores analíticos referentes às amostras coletadas na terceira campanha de amostragem (Fevereiro/98)

5.6.5.1 - Concentração de mercúrio em solos

A campanha de amostragem de reconhecimento revelou a existência no distrito Garimpeiro de Alta Floresta de pelo menos 5 áreas (Figura 5.09) com teores médios de mercúrio acima dos níveis de fundo de solos (50 ppb) consideradas as condições físico-químicas regionais, especialmente a geologia de assinatura marcadamente granítica que, conforme MITRA (1986) apresenta teores de fundo da ordem de 62 ppb.

Considerando-se que todas encontram-se no entorno de áreas de pretérita atividade garimpeira, desativadas há pelo menos 5 anos, pode-se assumir tratar-se de contaminação antrópica a partir da atividade.

As concentrações variaram tanto quanto os tipos dos materiais (solos, rejeitos de minérios), quanto em relação a distância dos pontos de provável localização dos trabalhos de garimpagem.

Nos solos sobre os quais cresceram as espécies vegetais analisadas, as concentrações de mercúrio estiveram dentro ou próximas daqueles considerados como níveis de fundo regionais, com exceção de um caso, situado na região central de Alta Floresta, que se situa na área de influência das casas compradoras de ouro, à época do garimpo.

a) Tipo de material

Os difratogramas obtidos a partir das amostras representativas dos materiais amostrados revelaram a presença de dois grupos de: um grupo de materiais em que predomina a presença de argilominerais tipo caolinita (ANEXOS A, B, C, D), representando os solos propriamente ditos e um outro grupo de materiais em que predominam minerais cristalizados, quartzo e muscovita (ANEXO E) representando os rejeitos de garimpagem.

Rejeitos de garimpagem, caracteristicamente de tendência mais arenosa, apresentaram concentrações mercuriais menores, comparados aos solos. Na medida em que a fração <250 MESH, e não necessariamente argila, aumentou, as concentrações mercuriais aumentaram.

Conforme observações de LACERDA et al. (1996), GODBOLD (1994) e LODENIUS (1994) há prevalência nítida de maiores níveis de concentração mercurial em áreas cobertas por vegetação arbórea, nativa ou cultivada (pomares) em relação a gramínea, especialmente pastagens.

b) Distância das prováveis fontes

Conforme observações feitas por ROCHA et al. (1996), LACERDA et al. (1996) e FARID (1992) o mercúrio apresenta-se distribuído zonadamente a partir dos pontos de emissão os quais são representados pelos locais de fixação dos equipamentos de concentração do minério e de realização de amalgamação, além dos locais de queima dos amálgamas que, em geral, coincidiram com os barracos utilizados para acampamento dos garimpeiros (Figura 5.10). A partir daí as concentrações de mercúrio em solos/sedimentos tendem a diminuir. As menores concentrações verificadas junto às áreas de rejeitos de garimpo, em oposição àquelas de pastagens e pomares indicam a tendência em geral observada do mercúrio concentrar-se especialmente naqueles materiais enriquecidos em matéria orgânica e argilas.

c) Propriedades físico-químicas do solo

Muito embora não se registrem grandes variações nas características dos solos amostrados na área da Pista do Cabeça em relação às principais variáveis pH, fração argilas e matéria orgânica, pode-se identificar uma razoável correlação entre a concentração de matéria orgânica e de Hg nas amostras, conforme mostra a figura 5.12.

5.6.5.2 - Mercúrio em plantas

Foram selecionadas quatro espécies vegetais para serem analisadas com vistas a avaliação da habilidade para absorver mercúrio de solos e cujos resultados encontram-se na Tabela 5.04.

Todas as espécies avaliadas revelaram-se hábeis para absorver mercúrio a partir dos solos, variando tal habilidade de espécie para espécie e conforme algumas propriedades do solo. A matriz de correlação apresentada no ANEXO F ilustra as relações entre os diversos elementos analisados em amostras de solos e plantas.

Observa-se ainda que, na medida em que as concentrações mercuriais em raízes e folhas aumentam, há uma tendência a diminuição de mercúrio em solos (Figuras 5.13 e 5.14) demonstrando a capacidade das plantas de absorver este elemento do substrato.

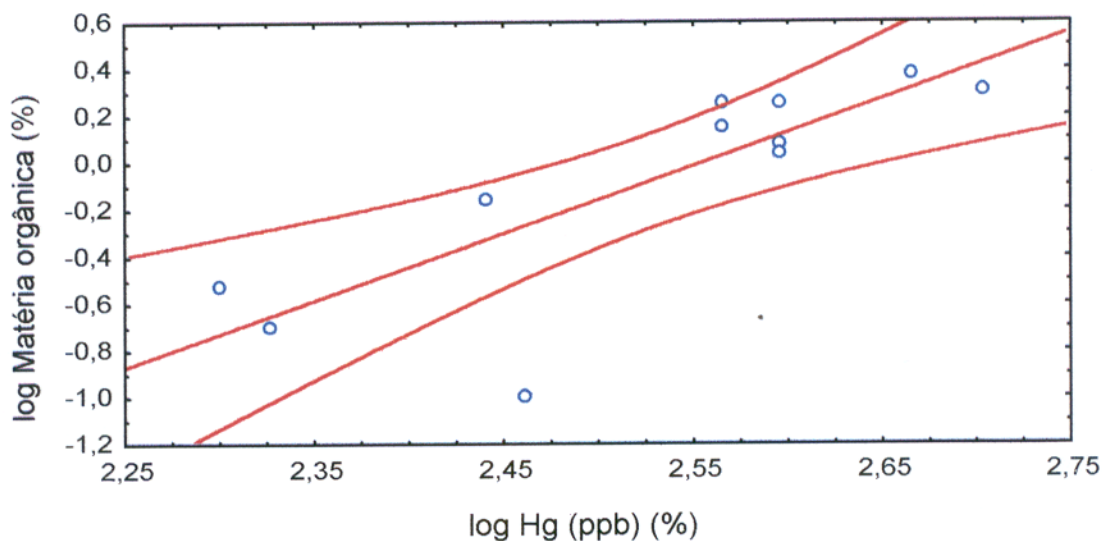


Figura 5.12 - Correlação entre Matéria Orgânica e mercúrio em solos

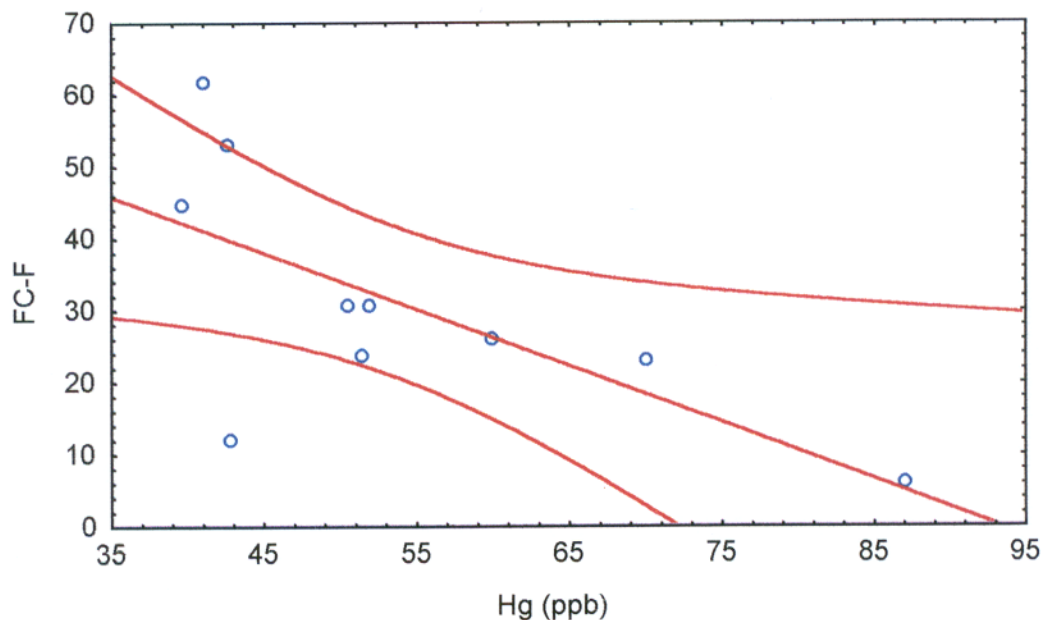


Figura 5.13 - Correlação entre Hg de solos e Fator de conc. Hg Folhas

Tabela 5.04 - Propriedades físico-química e concentrações de mercúrio em solos e plantas do Distrito Garimpeiro Alta Floresta

ANO	PH	MO (a)	Mg	K	Na	Al	P	T	Hg	ARG	ESPÉ	HQD	HQD	FC-R	PC-F	TRL	
01	6,1	2,4	981	158	138	13,2	0	13,6	9,9	86,9	27	BN	5,08	5,08	5,87	5,87	100,0
02	5,7	1,3	360	60	20	9,2	0	2,1	5,7	59,9	48	AP	29,9	15,5	49,92	25,93	51,9
03	6,2	3,7	1102	376	195	3,3	0	67,5	14,1	50,4	36	BN	48,5	15,3	96,31	30,52	31,7
04	6,6	4,6	1282	425	233	30,1	0	96,1	14,3	51,9	33	BN	34,8	15,8	67,13	30,52	45,4
05	5,5	1,5	260	85	64	7,9	9	1,6	6,7	2405,9	60	AP	670,7	5,08	27,88	0,21	0,7
06	6,2	1,4	420	60	39	9,2	0	1,2	5,1	51,4	54	AP	33,0	12,2	64,96	23,75	36,5
07	5,1	0,8	60	24	18	5,3	45	0,7	4,1	69,9	54	AP	33,1	16,1	47,22	22,98	48,6
08	5,9	1,4	360	60	187	17,1	0	11,9	6,6	41,0	18	AM	39,8	25,2	52,83	61,56	63,4
09	5,9	1,4	360	60	187	17,1	0	11,9	6,6	42,7	18	AM	27,1	5,08	63,35	11,90	18,8
10	5,6	1,4	180	73	94	14,5	4	9,9	5,3	39,6	15	TV	20,9	17,7	52,83	44,75	84,7
11	5,6	1,4	180	73	94	14,5	9	9,9	5,4	42,6	15	TV	22,5	22,6	52,83	53,05	100,4
MED	5,8	1,9	444,8	132	115	12,9	6	20,6	7,6	53,6	34	//////////	29,5	14,1	52,83	28,28	52,9
MAX	6,6	4,6	1282	425	233	30,1	45	96,1	14,3	2405,9	60	//////////	670,7	25,2	96,31	61,56	100,4
MIN	5,1	0,8	60	24	18	3,3	0	0,7	4,1	39,6	15	//////////	5,08	5,08	5,87	0,21	0,8

ESPÉCIES: BN - *Brassica nigra* AP - *Andropogon paniculatus* AM - *Achillea millefolium* TV - *Tanacetum vulgare*

M.O.(Matéria orgânica) - % T(C.T.C.) - meq/100ml Hg - ppb FC - fator de concentração recalculado para base seca

Ca, Mg, Al, K, P, Na - ppm - FC-R= Hg(raiz)/Hg(solo) - FC-F= Hg(folha)/Hg(solo) TRL= translocação

Hg(R)=concentração de Hg em raízes Hg(F)=concentração de Hg em folhas $TRL = \frac{FC-F}{FC-R}$

OBSERVAÇÃO: Valores de média destacados em negrito desconsiderando valores que fogem do comportamento normal da população.

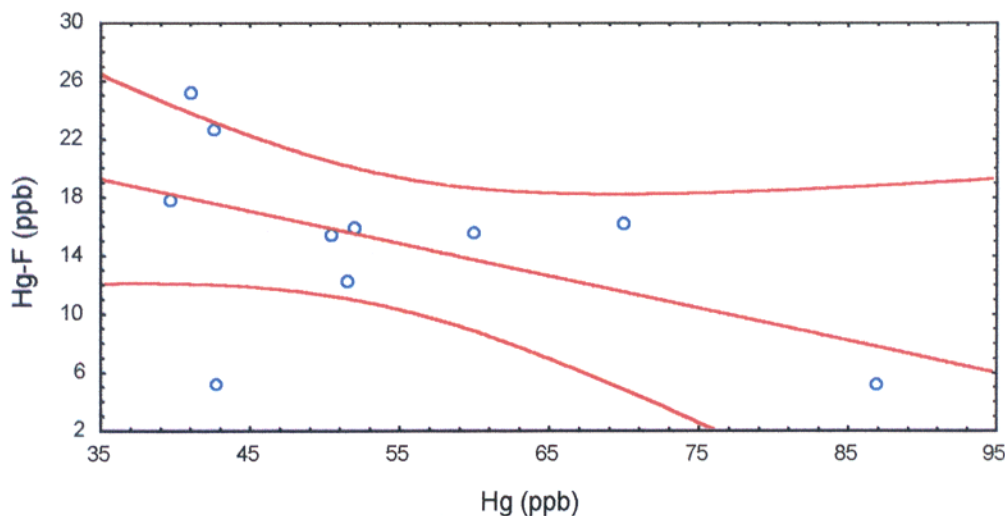


Figura 5.14 - Correlação entre Hg de solos e Hg em folhas

Não foi verificado, no entanto, hiperacumulação de mercúrio, o que era esperado especialmente para as espécies *A. paniculatus* e *A. millefolium* (WARREN et al., 1966). A razão para isto pode estar relacionada à forma com que o mercúrio está presente nos solos, além de outros fatores menos específicos como a variedade avaliada de cada espécie e os padrões agronômicos. Assim, o fato das plantas avaliadas não se revelarem hiperacumuladoras em detrimento às observações já feitas em outros lugares, não descartam a possibilidade de, a partir de modelos experimentais de cultivo controlado, determinar-se as condições e os agentes em função dos quais as espécies consideradas possam revelar-se hiperacumuladoras ou seja, concentrar o metal em seus tecidos diversas vezes o valor de concentração no solo.

A Figura 5.16 sumariza as relações entre as concentrações mercuriais nos solos e a absorção do metal pelas plantas (raízes) nos respectivos pontos de amostragem.

5.6.6 - Recuperabilidade dos solos

Ao final deste trabalho e observando trabalhos anteriores como FARID (1992) e LACERDA et al. (1996) pode-se verificar a existência na região de Alta Floresta de inúmeros lotes de solos contaminados com mercúrio, alguns, como o subdistrito Pista do Cabeça, aqui considerado, com níveis consideravelmente altos os quais têm elevado potencial de contaminação local da biota, além de servirem, potencialmente, como fonte de contaminação para as áreas de entorno.

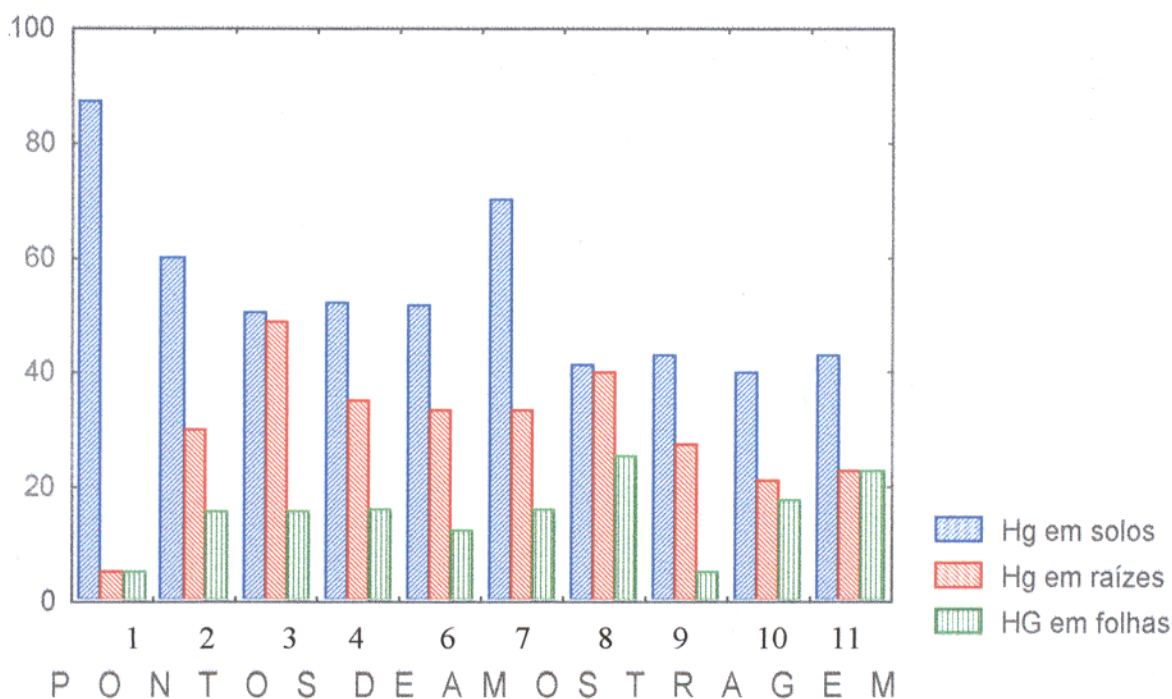


Figura 5.15 - Concentrações mercuriais em solos e plantas

A Figura 5.16 mostra o panorama regional quanto às médias de contaminação mercurial, segundo o trabalho de LACERDA et al. (op cit) a partir de um levantamento realizado a partir de 27 amostras de solo cobrindo uma área rural com cerca de 2.200 km² em torno da cidade de Alta Floresta. Os valores encontrados variaram de 9 a 210 µg/kg.

A descontaminação de solos, especialmente daqueles lotes em que as concentrações se fazem mais acentuadas justifica-se, quer para impedir que o Hg alcance a cadeia alimentar terrestre, quer para eliminar fontes geradoras de contaminação para áreas de entorno, bem como da atmosfera e hidrosfera superficial ou subterrânea, possível destino dos componentes dos solos por lixiviação ou outros caminhos gequímicos diversos.

A descontaminação de solos pelos métodos tradicionais envolve, fundamentalmente, a sua remoção, transporte para centros de tratamento e recolocação no local. Isto, evidentemente, envolve custos operacionais de tal monta que, em geral, tornam o processo inviável em termos de custo/benefício, especialmente quando se tratam de situações como a que estudamos em que os lotes de terras são relativamente extensos e os preços de aquisição baixos. Nestes casos, sobressai

a opção de abandono do lotes, pelo menos até que “a natureza” se encarregue de recuperá-lo, o que é considerado quando a vegetação nativa, a mais complexa possível, desenvolve-se no lote.

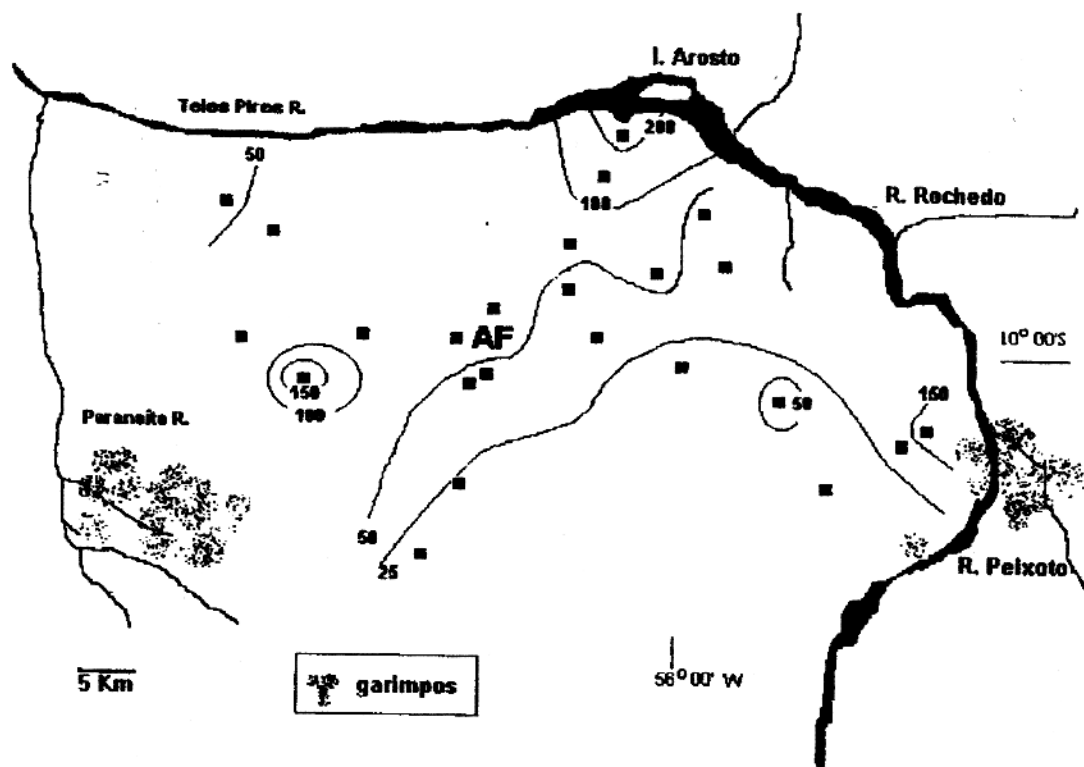


Figura 5.16 - Panorama regional de concentração de mercúrio (LACERDA et al., 1996)

No caso de mercúrio, no entanto, isto não pode ser efetivamente considerado já que não se pode construir cercas para conter o metal vaporizado. Desta forma, conclui-se que as tentativas de descontaminação de solo na região estudada deve, necessariamente, compreender processos de tratamento *in situ*, respeitando-se as propriedades do contaminante e da contaminação.

As Figuras 5.17 e 5.18 mostram a paisagem do subdistrito Pista do Cabeça quanto a vegetação nativa surgente e o detalhe do fino perfil de solo desenvolvido sobre o lote preteritamente sujeito a garimpagem.



Figura 5.17 - Subdistrito garimpeiro Pista do Cabeça. Vegetação surgente. Em segundo plano a vegetação regional remanescente.

A vegetação é extremamente simples, constituída na quase totalidade, por algumas poucas espécies de gramíneas, notadamente o capim rabo-de-burro (*Andropogon paniculatus*), entremeadas por plantas leguminosas igualmente em pequena expressão específica, desenvolvida sobre um perfil de solo insipiente.

A eleição do método de descontaminação requer uma série de conhecimentos prévios sobre o lote a ser recuperado, a fim de se efetuar da forma mais eficiente e econômica.

Dentre os objetos a serem observados constam:

a) tempo - o tempo necessário para se efetuar a descontaminação pode ser um fator grandemente limitante, já que alguns métodos, se não todos, envolvem tempos relativamente longos.

Se o tempo necessário para remediação do lote é pequeno, de tal sorte a impedir construções ou outros procedimentos inadiáveis, especialmente sob o ponto de vista legal, o tratamento *ex situ* pode ser o mais recomendado pois seus custos e consequências sobre os solos não afetarão a tomada de decisão neste sentido. Nos casos, em geral, que não seja o tempo fator preponderante, as tecnologias de biorremediação devem ter primazia por tratar-se de procedimentos eficientes a tempos médio e longo, baratos e não destrutivos para os solos.



Figura 5.18 - Subdistrito garimpeiro Pista do Cabeça. À direita, amontoado de rejeito com a vegetação pioneira se implantando.

No caso ora estudado, o tempo não parece ser um fator limitante, já que existe grande disponibilidade de solos a baixo custo na região, além de que os lotes contaminados nas áreas de garimpo estão ordinariamente em regiões ínvias, cuja ocupação para atividades produtivas além do garimpo é restrita.

b) extensão - a extensão do lote ou quantidade do material a ser descontaminado determinará diretamente o custo do tratamento implicando em maior necessidade de disponibilidade de espaço para estações de tratamento, transporte, reagentes, etc.

No caso considerado neste trabalho, a extensão dos lotes é consideravelmente grande inferindo em custos extremamente elevados em processos convencionais como a lavagem ácida.

c) geologia e pedologia - o tratamento de solos ou águas subterrâneas *in situ* requer fluxo facilitado de nutrientes e outros componentes utilizados. Isso se dá em função da necessidade de se estabelecer condições aeróbicas em geral necessárias para a efetividade dos processos de descontaminação. Por estas razões, solos específicos, como aqueles predominantemente argilosos representam limitações para o tratamento *in situ*, quando comparados com solos efetivamente arenosos ou cascalhentos (KAUFMAN, 1994).

O substrato rochoso, por sua vez, exerce basicamente a função de superfície-limite de permeabilidade para os solos. Assim, rochas cristalinas, não porosas, limitam a ação dos contaminantes aos solos superficiais isolando-os do lençol freático.

Conforme caracterizado, na área estudada, os solos são predominantemente argilo-arenosos, com o substrato representado por rochas cristalinas de assinatura granitóide o que, além de atuar como barreira geoquímica física para os contaminantes também contribui no sentido de não emitir, naturalmente, mercúrio para o ambiente.

d) condições ambientais - para processos de tratamento *ex situ*, as condições do ambiente não são determinantes, já que os parâmetros físico-químicos necessários podem ser controlados.

Em processos *in situ*, no entanto, as condições ambientais podem ser grandemente determinantes já que, por exemplo, extremos de temperatura (menores que 10°C ou maiores que 45°C), ph (menor que 5 ou maior que 9) ou Eh limitam a solubilização dos contaminantes, efetividade das reações químicas e bioquímicas, além de, por vezes, inviabilizar a atividade e mesmo a sobrevivência de elementos biológicos envolvidos nos processos de biorremediação (KAUFMAN, 1994).

As condições ambientais na região de Alta Floresta enquadram-se dentro daquelas consideradas não impeditivas, se não ideais, para execução de tratamento *in situ*.

e) tipologia e concentração dos contaminantes - alguns contaminantes podem ser eliminados por processos físicos ou físico-químicos, outros apenas por processos químicos ou por ambos.

Por outra sorte, a concentração destes contaminadores poderá definir processos mais ou menos eficientes e econômicos.

Concentrações elevadas de metais pesados podem viabilizar processos de limpeza pelo método de concentração gravítica (reciclagem, reprocessamento mineral) ou físico-químicos como flotação ou eletrorrecuperação.

Concentrações em geral maiores que 2.500 ppm para os metais pesados, 7.500 ppm de componentes orgânicos tipo solventes e 2.500 ppm de material orgânico não solvente inviabilizam processos biológicos de recuperação e, no caso de compostos orgânicos impossibilitam o tratamento, a menos que haja um tratamento prévio para neutralização de partes dos contaminantes (KAUFMAN, 1994).

Baixas concentrações, por sua vez, inviabilizam o tratamento *ex situ*, por envolver tecnologias sofisticadas e grandes quantidades de materiais.

A biorremediação é, no entanto, privilegiada nestes casos.

A maioria dos complexos orgânicos e alguns inorgânicos são transformados biologicamente no ambiente terrestre e, especialmente, aquático em concentrações apropriadas.

Assim, complexos mercuriais em concentrações não críticas podem ser processados por microorganismos anaeróbios ou assimilados pelas plantas em forma generalizada (WARREN et al., 1966) na dependência de outras variáveis da matriz ambiental sendo, provavelmente, mais eficiente quando consorciada com microorganismos rizosféricos capazes de processar complexos mercuriais (ex: *Pseudomonas* codificadas com o operon mer e *Dessulfovibrio*).

Os lotes de solos avaliados neste trabalho revelaram índices de concentração mercurial tais que tornaria a recuperação por processos químicos convencionais praticamente inviável.

Por outro lado, a utilização dos processos de biorremediação deve ser tida como uma prática factível, considerando os demais fatores ambientais acima descritos e apoiados pela disponibilidade normal de microorganismos com potencial para processar mercúrio, conforme análises bioquímicas qualitativas realizadas em amostras de solos do subdistrito Pista do Cabeça.

A presença de uma população normal de bactérias do gênero *Pseudomonas* e *Dessulfovibrio* nos solos em consideração, mesmo não tendo sido verificada a codificação ou não de redutase mercurial, indica o potencial de uso de tais organismos em prospectos de remediação.

Experimentos de recuperação de solos por processos biológicos, usando plantas e/ou consorciamento de plantas e microorganismos rizosféricos foram efetuados em situações ambientais diversas, com elementos químicos também diversos.

Para a área em questão, devido às propriedades já referidas quanto aos aspectos ambientais e de contaminação, estes procedimentos haveriam de se mostrar eficientes como estratégias de descontaminação.

A família das Brassicaceae, especialmente *Brassica juncea* revelou-se capaz de absorver (fitoextração) uma quantidade significativa de metais pesados como o cobre, chumbo, zinco, cromo, níquel, cobalto e selênio (KUMAR et al., 1995) revelando-se promissora para efetivação como elemento de biorremediação de solos metalíferos em condições ambientais distintas (KUMAR et al., 1995), desde que as concentrações nos solos não sejam excessivamente elevadas, como é o caso dos lotes de solos aqui considerados. Além disso, esta espécie apresenta uma capacidade de produção de biomassa da ordem de 18 ton/ha (KUMAR et al., 1995).

Outras espécies vegetais também caracterizadas como hiperacumuladoras de metais pesados tais como outras espécies de Brassicaceae (*Thlaspi caerulescens*, *Brassica nigra*, *Brassica campestris*) apresentaram o inconveniente de baixa produção de massa vegetal por hectare, embora apresente grande capacidade de absorção de metais pesados dos solos, genericamente. (KUMAR et al., 1995; SALT et al., 1995).

Os ensaios realizados (RASKIN et al., 1994; KUMAR et al., 1995; SALT et al., 1995) consideraram absorção de metais de forma generalizada, avaliando-se a especificidade de alguns contaminantes como Cd, Se, Pb e Cu. A capacidade ordinária de absorção de metais pesados pelas

espécies consideradas, somada à afinidade geoquímica do mercúrio com elementos como selênio e cádmio conduzem a sugerir a provável efetividade destas espécies na fitoextração de mercúrio.

Especificamente para mercúrio, WARREN et al. (1966) encontraram concentrações da ordem de 20 a 25% (peso seco) em mil-folhas (*Achillea millefolium*) e capim rabo-de-burro (*Andropogon paniculatus*), este desenvolvendo-se extensamente em regiões alagadas, de solos empobrecidos, como é o caso das regiões de garimpo.

As Figuras 5.19, 5.20 e 5.22 mostram, respectivamente, o capim rabo-de-burro, mil folhas e a espécie catinga-de-mulata (*Tanacetum vulgare*), uma outra espécie, nativa no Brasil indicada para ser hiperacumuladora de metais.

A Figura 5.21, por sua vez, mostra uma das variedades de *Brassicaceae* (*Brassica nigra*) que tem sido intensamente investigada em outras regiões do globo quanto às suas habilidades para absorver metais pesados em geral.

O capim rabo-de-burro tem presença na área de estudo como uma espécie endêmica, enquanto as demais espécies aqui consideradas estão em fase de adaptação, sendo observadas pelos técnicos do Projeto Plantas Fitoterápicas da UNEMAT-Alta Floresta. A espécie de mostarda mostra-se altamente adaptada à região.



Figura 5.19 - Capim rabo-de-burro (*Andropogon paniculatus*)



Figura 5.20 - Mil-folhas ou mil-em-ramas (*Achillea millefolium*)



Figura 5.21 - Mostarda negra (*Brassica nigra*)



Figura 5.22 - Variedade de Catinga-de-mulata(*Tanacetum vulgare*)

6 - CONCLUSÕES

Os solos de Alta Floresta se encontram de forma geral leve a moderadamente contaminados com mercúrio, com ocorrências pontuais de teores relativamente elevados.

Os lotes de solos com os maiores níveis de concentração mercurial, que coincidem com as proximidades de áreas de garimpagem, devem atuar como áreas-fontes de contaminação para solos de entorno e outros compartimentos ambientais.

A descontaminação mercurial dos lotes de mais intensa concentração pode fazer cessar a possibilidade do contaminante migrar aereamente ou por lixiviação para os ambientes de entorno.

Devido à dispersão e dimensão areal dos lotes de solos contaminados com mercúrio, algoritmos de descontaminação utilizando tecnologias convencionais ex situ se tornariam operacional e economicamente inviáveis, face aos custos de infra-estrutura, processamento de materiais e dos custos, relativamente baixos dos solos na região.

A contaminação dos solos variou grandemente em termos regionais, apresentando média de concentração da ordem de 250 ppb em comparação com uma concentração de fundo de 50 ppb. Pontualmente, no entanto, foi possível verificar-se nos solos concentrações mercuriais em torno de 2.500 ppb, que são as áreas de eventual objeto para prospectos de descontaminação.

Considerando as propriedades gerais dos solos estudados, tanto sob o ponto de vista das suas características físico-químicas e biológicas, quanto sobre os níveis de contaminação mercurial, pode-se depreender que aplicação de remediação biológica com uso de plantas hiperacumuladoras, especialmente consorciadas com microorganismos rizosféricos capazes de metabolizar compostos mercuriais poderá ser uma saída técnica e economicamente viável em um tempo que ainda precisa ser definido através de estudos específicos em campo.

Necessário se faz, então, a testagem em experimentos de campo, de maneira sistemática, de plantas tidas como hiperacumuladoras de metais em geral como *Brassica juncea* e *Thlaspi caerulescens* e outras supostamente hiperacumuladoras como *Andropogon paniculatus* e *Achillea millefolium* que, após culturas sucessivas em lotes sabidamente contaminados, poderão reduzir os níveis mercuriais a índices aceitáveis.

A análise das plantas que cresceram sobre os solos de Alta Floresta revelaram para estas a habilidade de absorver o mercúrio do solo, em quantidades que podem ser apreciáveis, ainda que não se tenha verificado o fenômeno da hiperacumulação, verificado em ensaios efetuados em outros trabalhos com as mesmas espécies e, portanto, esperado para aqui.

Alguns especialistas consideram hiperacumuladoras ^{as} aquelas plantas que possuem em suas cinzas teores de metais tóxicos entre 1.000 e 10.000 vezes aquele contido nos solos sobre os quais se desenvolvem. Assim, considerando-se a taxa de média de 2,45% de peso de massa seca como o valor correspondente a cinzas, as espécies avaliadas apresentaram concentrações mercuriais médias da ordem de 3.500 vezes o teor de seus solos, em suas cinzas, enquadrando-se no conceito da hiperacumulação.

O fato ^{de} de as espécies avaliadas não obedecerem ao comportamento ordinário de impedir a entrada de mercúrio em sua estrutura deve revelar-se como possibilidade de aplicação em fitoextração, devendo-se buscar maneiras para que tais espécies possam aumentar seus fator de concentração solo/raiz, bem como a translocação solo/raiz/folhas.

Tais experimentos deverão ter como meta o estabelecimento de parâmetros edáficos necessários à que as espécies vegetais tenham melhor desenvolvimento enquanto agentes de acumulação de metais não essenciais, além de estabelecer as quantidades de metal acumulada a partir do solo, tomando como parâmetros a idade da planta, espécie, condições climáticas e demais que possam influenciar na capacidade metabólica das espécies vegetais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M.1977. Províncias estruturais brasileiras. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 8., Campina Grande. **Anais**. Campina Grande, p.363-391.
- ALMEIDA, F.F.M. & NOGUEIRA FILHO, J. V.1959. **Reconhecimento geológico no rio Arapuana**. Rio de Janeiro. 43p. (Boletim da Div. Geol. Min.,199)
- AMARAL, G.1974. **Geologia pré-cambriana da região Amazônica**. São Paulo, USP.212p. Tese(Livre docência)
- ANDERSON, T.A.; GUTHRIE, E.A.; WALTON, B.T.1993. Bioremediation. **Environ. Science and Technology**, 27(13):2630-2636.
- ANDERSON, W.L. & SMITH, K.E.1977. Dynamics of mercury at coal-fired power plant and adjacent cooling lake. **Environ. Science and Technology**, 11(1):75-80
- ANDRADE, M. & SOUZA, J.J.1994. **Solos - origem, componentes e organização**. Lavras, FA-EPE. 170p.
- ARAÚJO, R.V.V.1995. Análise sócio-econômica da atividade garimpeira e caracterização das fontes emissoras de mercúrio na atmosfera da região de Alta Floresta.In: **Projeto avaliação do impacto sócio-ambiental da atividade garimpeira(AIASAG), causado por emissões de mercúrio na atmosfera**. CETEM/CNPq. (Relatório técnico)
- AUBOIN, J. & BROUSSE, R.1968. **Précis de geologie**. Paris, Dunod Université.
- BAKER, A.J.M. & BROOKS, R.R.1989. Terrestrial higher plants which hyper-accumulate metallic elements - A review of their distribution, ecology and phitochemistry. **Biorecovery**, 1:81-126
- BAKER, A.J.M.; McGRATH, S.P.; SIDOLI, C.M.D.; REEVS, R.D.1994. (a) The possibility of in sit heavy metals descontamination of polluted soils using crops of metal-accumullating plants. **Resources, Conservation and Recycling**, 11:41-49.
- BAKER, A.J.M; REEVES, R.D.; HAJAR, A.S.M.1994.(b) Heavy metals accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J.& C. Presl (Brassicaceae). **New Phytol.**, 127:61-68.
- BALLATORI, N. & CLARKSON, T.W.1984. Inorganic mercury secretion into bile as a low molecular weight complex. **Biochem. Pharmacol.**, 33(7):1087
- BARBOSA, O.1966. **Geologia básica e econômica da região do médio rio Tapajós**. DNPM, Divisão de Geol.Mineralogia.55p.ilust.(Boletim, 126)
- BARKAY, T.; TURNER, R.; SAOUTER, E.; HORN, J.1992. Mercury biotransformations and their potencial for remediation of mercury contamination. **Biodegradation**, 3:147-159.

- BASEI, M.A.S. & TEIXEIRA, W.1975. **Geocronologia e considerações estratigráficas preliminares da região Cachimbo-Dardanelos**. Belém, Projeto RADAMBRASIL. 19p. (Relatório Interno RADAM, 37-G).
- BATMAN, A.L.1955. **Economic mineral deposits**. New York, John Wiley & Sons. 898p.
- BERTRAND, D.1950. The biogeochemistry of vanadium. **Bull. Am. Mus. Nat. Hist.**, 94:403-456.
- BISOONI, J.J. & LAWRENCE, A.W.1973. **Knetics of microbially mediated methylation of mercury in aerobic and anaerobic aquatic environments**. New York, Cornell University. p.185-226.(Tech. Report, 63)
- BLAKE II, R.C.; CHOATE, D.M.; BARDHAN, S.; REVIS, N.; BARTON, L.L. ZOCCO, T.G.1993. Chemical transformation of toxic metals by a *Pseudomonas* strain from a toxic waste ste. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 12:1365-1376
- BROWN, L. & FLAVIN, C.1987. The earth's vital signs. In: BROWN, L. ed. **State of world**. New York, Norton. p.3-21.
- BROWN, L. & WOLF, E.C.1984. Soil erosion: quiet crisis in the world economy. **Worldwatch paper**, 60:21-22
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. 1986. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico de Campinas**. Campinas, IAC. 94p.
- CAPUTO, M.V.; RODRIGUES, R.; VASCONCELOS, D.N.N.1971. **Litoestratigrafia da bacia do rio Amazonas**. Belém, PETROBRAS/RENOR. (Relatório técnico interno).
- CEC (COMM. EUROP. COMMUNITIES). 1977. **Quality of life**. EUR 56 E 60
- CETEM.1991. **Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 113p.
- CHANG, Jo-Shu & HONG, Juan.1994. Biosorption of mercury by the inactivated cells of *Pseudomonas aeruginosa* PU21(Rip64). **Biotechnology and Bioengineering**, 4:999-1006.
- CLARKSON, T.W.1994. The toxiology of mercury and its compounds. In: WATRAS, C.J. & HUCKABEE, J.W. ed. **Mercury pollution - Integration and synthesis**. Boca Haton-USA, CRC Press. p631-641
- CORSON, W. ed.1993. **Manual global de ecologia**. Trad. Alexandre Gomes Camaru. São Paulo. Augustus. 397p.
- COX, D.P. & ALEXANDER, M.1974. Environmental toxicology of pesticides. **Microbiology Ecol.**, 1:136-144

- DALL'AGNOL, R.; VIEIRA, E.A.P.; SA, C.A.S.; MEDEIROS, H; GASTAL, M.C.P.; TEIXEIRA, N.P.1986. Estado atual do conhecimento sobre as rochas granitóides da porção sul da Amazônia Central. **Rev. Bras. Geoc.** 16(1):11-23
- DNPM.1994. **Diagnóstico ambiental dos garimpos da região norte do estado de Mato Grosso.** Brasília, MME/DNPM. 170p.
- EL-HINNAWI, E. & HASHMI, M.H.1987. **The state of te environment.** London, Butter Wourd Scientific. 63p.
- ELLIS, B.1994. Reclaming contaminated land: In situ/Ex situ bioremediation of creosote- and petroleum hydrocarbon-contaminated sites. In: FLATHMAN, P.E.; JERGER, D.E.; EXNER, J.H. **Bioremediation.** Boca Raton, CRC Press. p.107-144.
- EXNER, J.H.1994. Introduction. In: FLATHMAN, P.E.; JERGER, D.E.; EXNER, J.H. **Bioremediation.** Boca Raton, CRC Press. p.3-7
- FAGERSTROM, T. & JERNELOV, A.1972. Some aspects of the quatitative ecology of mercury. **Water Res.** 6:1139-1202.
- FARID, L.H.(Coordenador).1992. **Diagnóstico preliminar dos impactos ambientais gerados por garimpos de ouro em Alta Floresta/MT: um estudo de caso.** Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 190p.
- FERREIRA, R.C.H. & APPEL, L.E.1991. **Fontes e usos de mercúrio no Brasil.** Rio de Janeiro. CETEM/CNPq.33p.
- GARRELS, R.M.; MACKENZIE, F.T.; HUNT, C. 1975. **Chemical cycles and global environment assessing human influences.** Willan Kaufmann, Inc., Los Altos, Califórnia
- GERAB, F., ARTAXO, P., CAMPOS, R.C., HACON, S.; SILVA, Saturnino Filho.1996. **Caracterização das emissões de aerossóis atmosféricos pelas casas de queima de ouro em Alta Floresta.** IPEN/USP/UFF. (Relatório técnico).
- GODBOLD, D.L.1994. Mercury in Forest Ecosystems: Risk and Research Needs. In: WATRAS, C.J & HUCKABEE, JW. ed. **Mercury Pollution.** Boca Raton, CRC Press, p.295-304.
- HACON, S. 1996. **Avaliação do risco potencial para a saúde humana da exposição ao mercúrio na área urbana de Alta Floresta-MT- Bacia Amazônica-Brasil.** UFF.Programa de geoquímica. Rio de Janeiro. 172p. (Relatório técnico).
- HUDSON, R.J.M.; GHERINI, S.A.; WATRAS, C.J.; PORCELLA, D.B.1994. Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: the mercury cycling model(MCM) and its aplications to the MTL study lakes. In: WATRAS, C.J & HUCKABEE, JW. ed. **Mercury Pollution.** Boca Raton, CRC Press, p.473-526.

- HUTCHINS, S.R.; DAVIDSON, M.S.; BRIERLEY, .A.; BRIERLEY, C.L.1986. Microorganisms in reclamation of metals. **Ann. Rev. Microbiol**, 40:311-336.
- JACOMINE, P.K.T.; CASTRO FILHO, C.de; MOREIRA, M.L.C.; VASCONCELOS, T.N.N.; SILVA, V. 1995. **Guia para identificação dos principais solos do estado de Mato Grosso**. Governo do Estado de Mato Grosso, Secretaria de Estado de Planejamento e Coordenação Geral – PNUD/PRODEAGRO. 118p
- JERNELOV, A.1972. Mercury and food chains.In: HARTUNG, R & DINMAN, D.D. eds. **Environmental Mercury Contamination**. Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers. 167p.
- JERNELOV, A. & JENSEN, S.1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. **Nature**, 223:753-754
- KAISER, G. & TOLG, G.1980. Mercury. In: HUTZINGER, O., ed. **The handbook of environmental chemistry**. v.3, parte A. p1-58.
- KAUFMAN, A.K.1994. Selection of bioremediation for site cleanup: decision factors. In: FLATHMAN, P.E.; JERGER, D.E.; EXNER, J.H. **Bioremediation**. Boca Raton, CRC Press. p.51-58.
- KIEHL, E.J. 1979. **Manual de edafologia, relações solo-planta**. São Paulo, Editora Agronômica CERES.262p.
- KLEIN, D.H. 1971. Source and present status of the mercury problem. **Paper at the Mercury in the Western Environment Conf.**, Portland, Oregon. 25p.
- KUDSUNA, M.1968. **Minamata Report**. Japan, Univers. Japan, Study Group of Minamata Disease.
- KUMAR, N.; DUSHENKOV, V.; MOTTO, H.; RASKIN, I.1995. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. **Environmental Science and Technology**, 29(5):1232-1238.
- LACERDA, L.D. & SALOMONS, W.1992. **Mercúrio na Amazônia: uma bomba relógio?**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 78p.
- LACERDA, L.D.; RIBEIRO Jr., M.G.; SOUZA, M. ; AYRES, G.A.1996. **Distribuição de mercúrio em solos e sedimentos lacustres na região de Alta Floresta, Mato Grosso, Brasil**. Rio de Janeiro, UFF. (Inédito).
- LIBERATORE, G. et al. 1972. **Projeto Aripuanã-Sucunduri**. Manaus, DNPM/CPRM. v.1. (Relatório técnico da DGM, 2499).
- LIMA, P.F.C.1975. **Projeto Apiacás-Sucunduri: reconhecimento geológico; relatório final integrado**. Goiânia. DNPM/CPRM. 4v. (Relatório do arq. técnico da DGM, 2499).

- LODENIUS, M. 1994. Mercury in terrestrial ecosystems: a review. In: WATRAS, C.J & HUCKABEE, J.W. ed. **Mercury Pollution**. Boca Raton, CRC Press, p. 343-354.
- MAGOS, L.; CLARKSON, T.W.; HUDSON, A.R. 1989. The effects of dose of elemental mercury and first-pass circulation time on exhalation and organ distribution of inorganic mercury in rats. **Biochim. Biophys. Acta**. 991:85
- MALM,O.; FONSECA,M.F.; MIGUEL, P.H.; BASTOS, W.R.; PINTO, F.N.1996. **Uso de plantas epífitas como biomotor de mercúrio atmosférico para mapeamento de um centro de comercialização de ouro na Amazônia**. CETEM. (Relatório técnico)
- MALM,O; PFEIFFER, W.C.; BASTOS, W.R.; SOUZA, C.M.M. 1989. Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrometria de absorção atômica. **Ciência e cultura**, 41(1):88-92.
- MALYUGA, D.P.1964. **Biogeochemical methods of prospecting**. New York, Consultant Bureau. p.62-77.
- MASON, R.P.; O'DONNELL, J.; FITGERALD, W.F.1994. Elemental mercury cycling within the mixed layer of equatorial Pacific Ocean. In: WATRAS, C.J & HUCKABEE, J.W. ed. **Mercury Pollution**. Boca Raton, CRC Press, p. 83-98.
- MATHESON, D.H. 1977. **Inland water directorate**. Ontário, Canadá Center for Inland Waters.
- McGRATH, S.P.; SIDOLI, C.M.; BAKER, A.J.M.; REEVES, R.D.1995. Using plants to clean up heavy metals in soils. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15. **Anais**. Acapulco, Sociedade Mexicana de La Ciencia del Suelo. p.362-363.
- MELO, D.P.; COSTA, R.C.R.; NATALI FILHO, T.1978. Geomorfologia. In: BRASIL. Projeto RADAMBRASIL. **Folha SC.20 Porto Velho**; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro. (Levantamento de Recursos Naturais,4). p.185-250.
- METAMAT.1995. **Diagnóstico das atividades mineradoras da bacia do rio Teles Pires**. Cuiabá, PRODEAGRO/FEMA/METAMAT. 50p. (Resumo de relatório técnico).
- MITRA, S.1986 . **Mercury in ecosystem**. TRANS/PUB. 327p
- MONTALVÃO, R.M.G.; SILVA, G.H. BEZERRA, P.E.L.; PIMENTA, O.N.S. 1979. Coberturas sedimentares e vulcano-sedimentares pré-cambrianas das folhas SB.20 Purus, SC.20 Porto Velho e SC.21 Juruena (Plataforma Amazônica). **Revista Brasileira de Geociências**, 9(1):27-32.
- MOTTA, J.P.1981. **Política mineral e metalúrgica no Brasil**. Porto Alegre, Edições URGs. 333p.

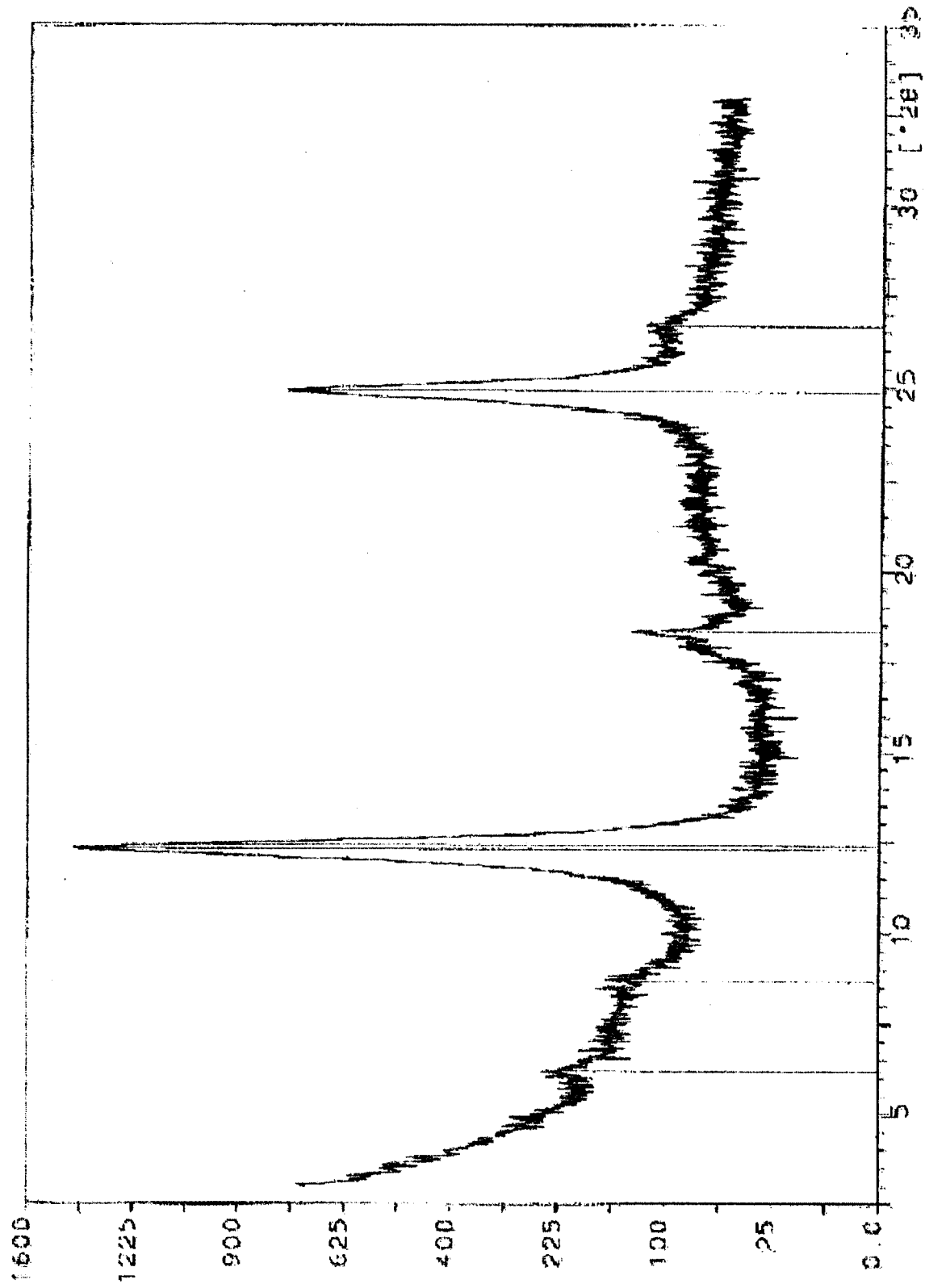
- MULLEN, M.D.; WOLF, D.C.; FERRIS, F.G.; BEVERIDGE, T.J.; FLEMMING, C.A.; BAILLEY, G.W. 1989. Bacterial sorption of heavy metals. **Appl. Environm. Microbiol.** 55:3143-3149.
- NOBRE, C.A.; ROCHA, E.J.P.; FISCH, G.F.; GIELOW, R.; SANTOS-ALVALÁ, R.C.; RIBEIRO, J.B.M.; FEITOSA, J.R.P.; TROSNIKOV, I. 1996. **Climatologia e dispersão de mercúrio na região de Alta Floresta.** São José dos Campos, INPE/UFPA. (Inédito).
- NORBERG, A.B. & ENFORS, S.O. 1982. Production of extracellular polysaccharide by *Zooglea ramigera*. **Appl. Environm. Microbiol.** 44:1231-1237.
- PAES DE BARROS, A.J. 1994. **Contribuição a geologia e controle das mineralizações auríferas da região de Peixoto de Azevedo-MT.** São Paulo, USP. Tese (Mestrado). 145p.
- PEREIRA FILHO, S.R. 1995. **Metais pesados nas sub-bacias hidrográficas de Poconé e Ita Floresta.** Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 92p.
- PORCELLA, D.B. 1994. Mercury in the environment: biogeochemistry. In: WATRAS, C.J & HUCKABEE, J.W. ed. **Mercury Pollution.** Boca Raton, CRC Press, p. 3-20.
- RAMOS, J.F.F. 1986. **Prospecção geoquímica.** Belém, UFPA/Centro de Geociências. 99p. (Apostila)
- RASKIN, ILYA. 1996. Plant genetic engineering may help with environmental cleanup. **Proceedings of the National Academy of Science of the U.S.A.**, 93(8): 3164-3166
- RASKIN, I.; KUMAR, N.; DUSHENKOV, S.; SALT, D.E. 1994. Bioconcentration of heavy metals by plants. **Current opinion in Biotechnology**, 5:285-290.
- REZENDE, M. 1982. **Pedologia.** Viçosa, Imprensa Universitária. 100p.
- ROCHA, E.J.P.; NOBRE, C.A.; FISCH, G.F.; GIELOW, R. 1996. Trajetórias do ar e dispersão de mercúrio na região de Alta Floresta-MT, durante a época de queimadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 9. Campos do Jordão, 1996. **Anais.** Campos do Jordão, SBMET/INPE. v.1, p.94-96
- ROWLAND, I.R.; DAVIES, M.J.; GRASSO, P. 1978. Metabolism of methylmercuric chloride by the gastrointestinal flora of the rat. **Xenobiotica**, 8:37
- SALT, D.E.; BLAYLOCK, M.; KUMAR, N.P.B.A.; DUSHENKOV, V.; ENSLEY, B.D.; CHET, I.; RASKIN, I. 1995. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. **Environmental Science and Technology**, 29(5):1232-1238.
- SANTOS-ALVALÁ, R.C.; GIELOW, R.; ROCHA, E.J.P.; HARADA, A.Y.; FISCH, G.F. 1996. Análise meteorológica de superfície da região de Alta Floresta-MT durante a estação seca de 1995-ECLAF. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 9. **Anais.** Campos do Jordão, SBMET, v.2, p.1159-1161.

- SAXENA, J. & HOWARD, P.H.1977. Environmental transformation of alkylated and inorganic forms of certain metals. **Adv. Applied Microbiology**, 21:185-226
- SCHOBENHAUS, C., ALMEIDA CAMPOS, D., DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. (Coordenadores).1984. **Geologia do Brasil - Texto explicativo do Mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais**. Brasília, MME/DNPM. 501p.
- SHI, C-Y. & CLARKSON, T.W.1990. Uptake of mercury by the hair of methylmercury-treated newborn mice. **Environ. Res.** 51:170.
- SIENKO, M.J. & PLANE, R.A.1977. **Química**. Trad. Ernesto Giesbrecht, Lélia Mennucci e Astréia Mennucci Giesbrecht. São Paulo, Companhia Editora Nacional. 650p.
- SILVA,G.H.(Coordenador).1974. Geologia. In: BRASIL. Projeto RADAMBRASIL. **Folha SC.22 Tocantins e SB.22 Araguaia** ; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro. (Levantamento de Recursos Naturais,4).
- SILVA, G.H., LEAL, J.W.L., MONTALVÃO, R.M.G., BEZERRA, P.E.L., PIMENTA, O.N.S., TASSINARI, C.C.G.; FERNANDES, C.A.C.1980. Geologia. In: BRASIL. Projeto RADAMBRASIL. **Folha SC.21 Juruena**; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro. Capítulo 1, pag. 21-116 (Levantamento de Recursos Naturais,20)
- SMITH, R.A.H. & BRADSHAW, A.D.1979.The use of metal tolerant plant populations for the reclamation of metalliferous wastes. **Journal of applied ecology**, 16:595-612.
- SOIL SURVEY STAFF.1975. **Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys**. Soil conservation Service. Agriculture Handbook 436. USA.
- SOUZA, A.M.; FARIA, C.A.S.; LANDIM, J.P.P.; LEAL, J.W.L.1979. **Reconhecimento geológico no limite Pará-Mato Grosso**.Projeto São Manuel, MME/DNPM.27p.(Série geologia básica)
- SOUZA, I.M.1995 – Geologia econômica. In: SILVA, P.A. (Coordenador) **Diagnóstico das atividades econômicas da bacia do Rio Teles Pires – um resumo**. FE-MA/METAMAT/PRODEAGRO. p23-32.
- STEPHAN, U.W. & SCHOLZ, G.1993. Nicotianamine: mediator of transport of iron and heavy metals in the phloem?. **Physiol. Plant**, 88:522-529.
- SUDA, I. & TAKAHASHI, H.1986. Enhanced and inhibited biotransformation of methylmercury in the rat spleen. **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, 82:45
- SUDAM.1972. **Pesquisa mineral no Iriri/Curuá**. Belém, SUDAM/Div. Rec.Miner. 66p. (Relatório técnico).

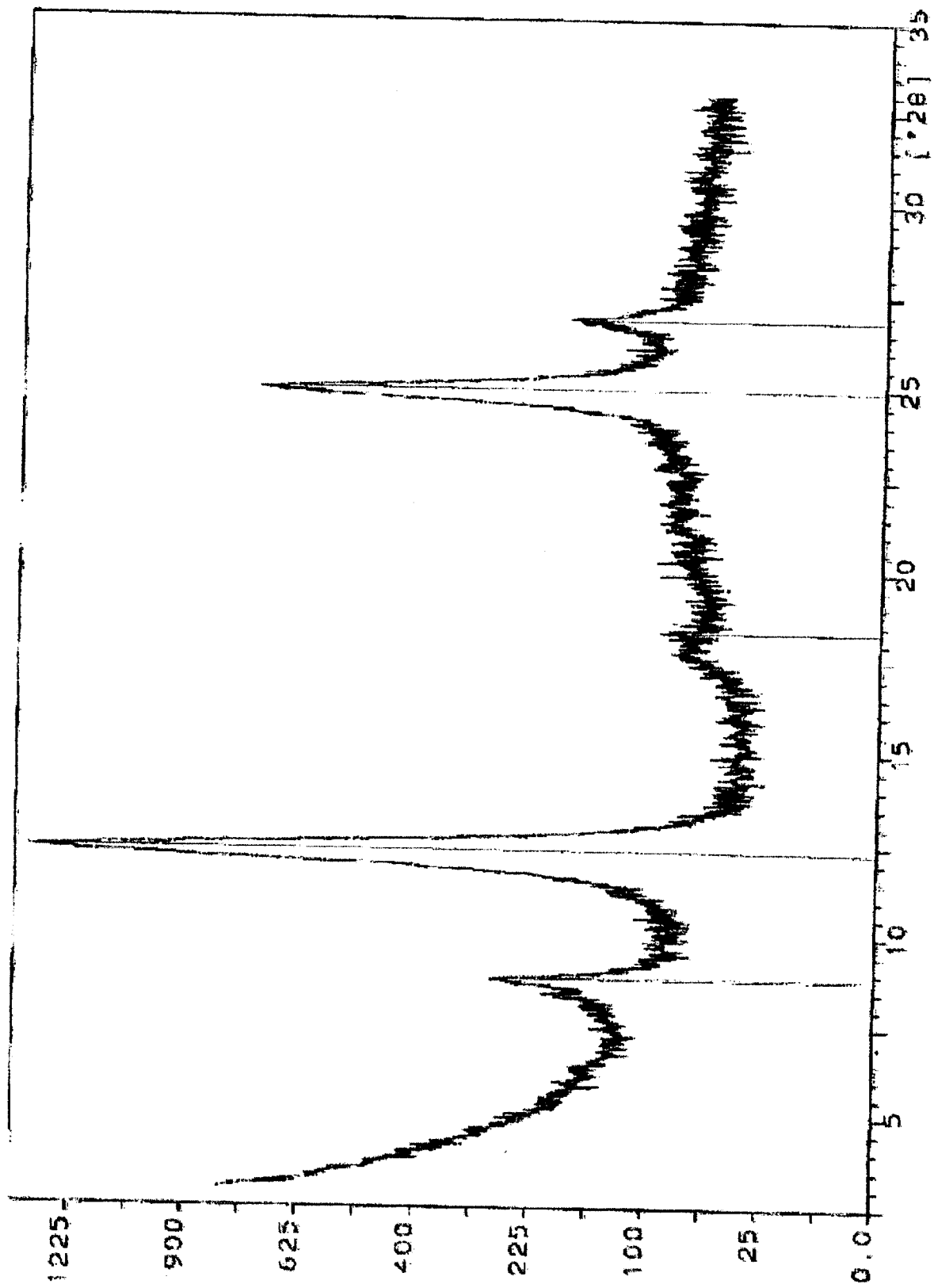
- SUMERS, A.N.1986. Organization, expression and evolution of genes for mercury resistance. **Ann.Rev.Microbiol.** 40:607-634.
- TASSINARI, C.C.G. & BASEI, M.A.S.1980. Primeiros resultados arqueanos em migmatitos da região da Serra do Tapirapé - Mato Grosso. In: CONG.BRAS.GEOL., 5, Camboriú. **Anais.** Cambriú, SBG. p.2744-2751.
- TEIXEIRA,W. & TASSINARI, C.C.G.1978. **Estudo geocronológico Rb/Sr e K/Ar da Folha SC.20 Porto Velho.** Belém, Projeo RADAMBRASIL. 34p. (Relatório técnico)
- TIBAU, A.O.1983. **Matéria orgânica e fertilidade do solo.** São Paulo, Livraria Nobel. 220p.
- TOBAR, C.; ROCHEDO, E.; HACON, S.; CAMACHO, L.1996. **Relatório técnico científico do projeto: Avaliação do risco para a saúde humana das emissões de Hg na área urbana de Alta Floresta-MT.** Rio de Janeiro.ENSP/FIOCRUZ. 50p.(Relatório técnico).
- TONOMURA, K; FURUKAWA, K.; YAMADA, M.1972. **Environmental toxicology of pesticides.** New York, Academic Press. pp.115-133
- Van STEVENINCK, R.F.M.; Van STEVENINK, M.E.; FERNANDO, D.R.1992. Heavy metal (Zn, Cd) tolerance in selected clones of duck weed (*Lemma minor*). **Plant Soil**, 146:271-280.
- VEIGA, M.M.; MEECH, J.A.; ONATE, N.1994. Mercury pollution from deforestation. **Nature**, 368:816-817
- VINAGRADOV, A.P.1959. **The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils.** New York, Consultants Bureau, Inc..
- WARREN, H.V.; DELAVault, R.E.; BARASKO, J.1966. Some observation on the geochemistry of mercury as applied to prospecting. **Economic geology**, 61:1010-1028.
- WEISS, H.V.; KOIDE, M.;GOLDBERG, E. 1971. **Science**, 174:692
- WOOD, J.1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. **Science**, 183:1049-1052.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO).1990. **Environment healt criteria for Methylmercury.** Geneva. International Program on Chemical Safety. 144p.
- ZACHAR, D.1982. Soil erosion. **Development in soil science**, 10:467

ANEXO

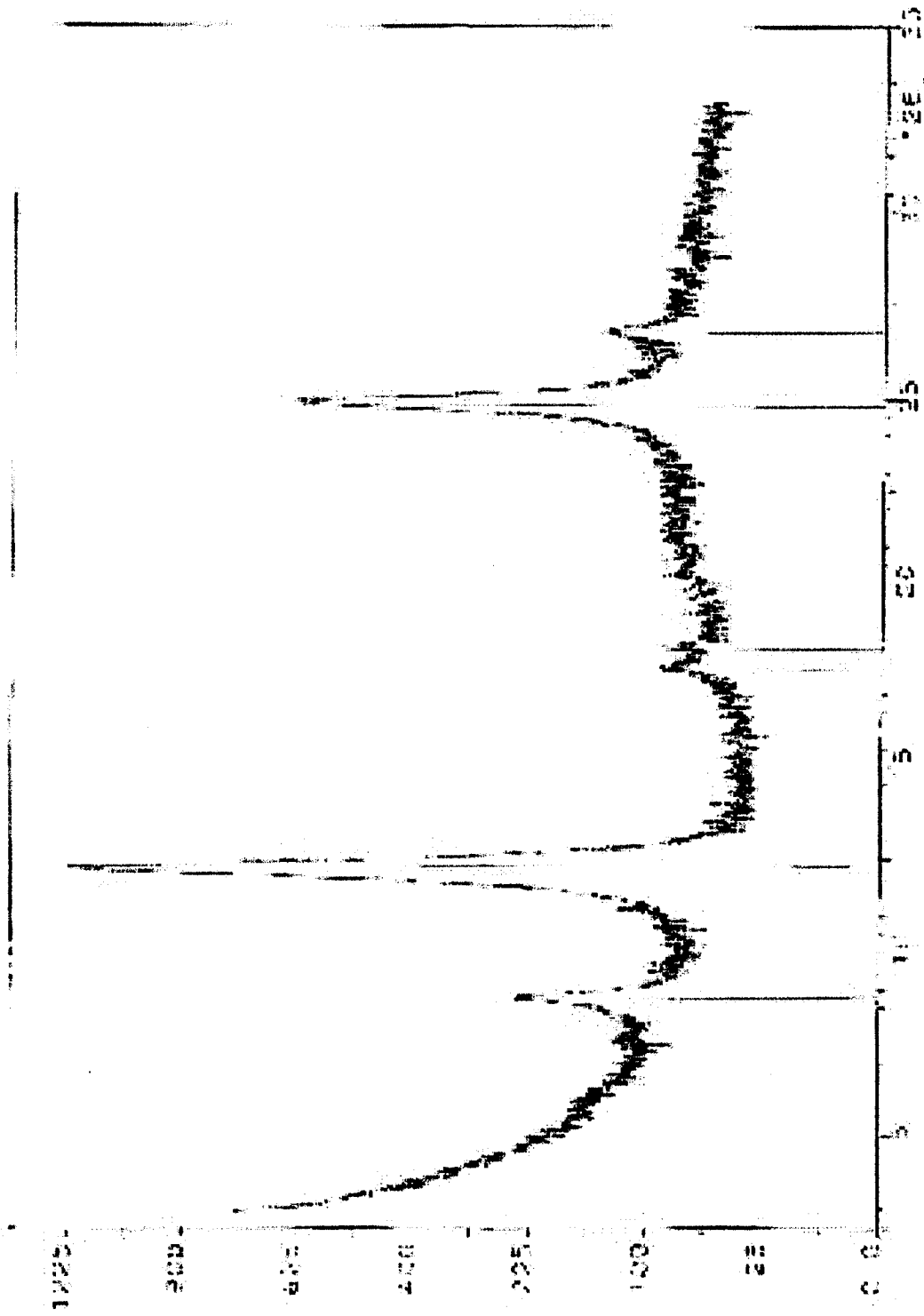
ANEXO A - Difratoograma amostra 43



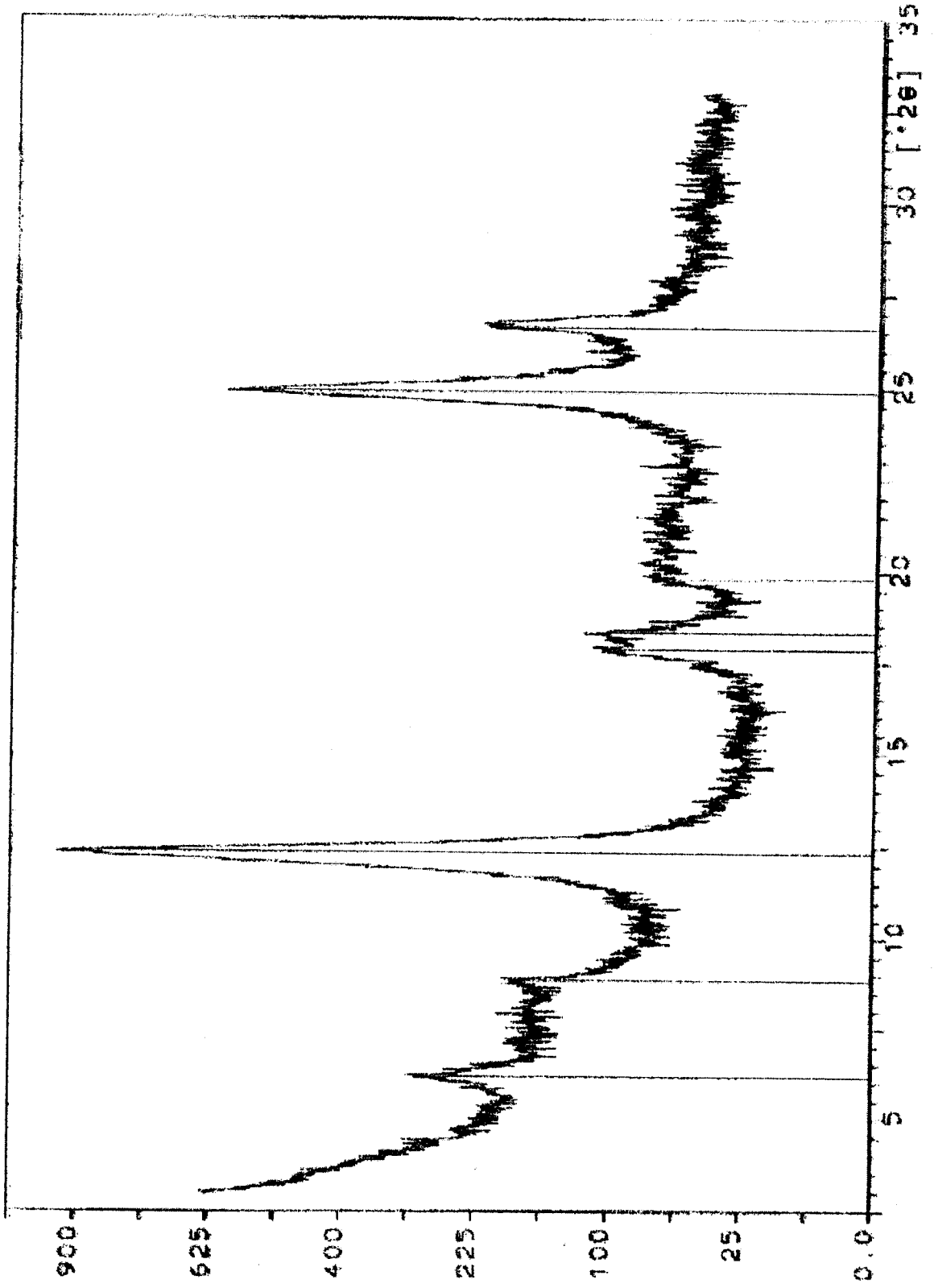
ANEXO B - Difractograma amostra 52



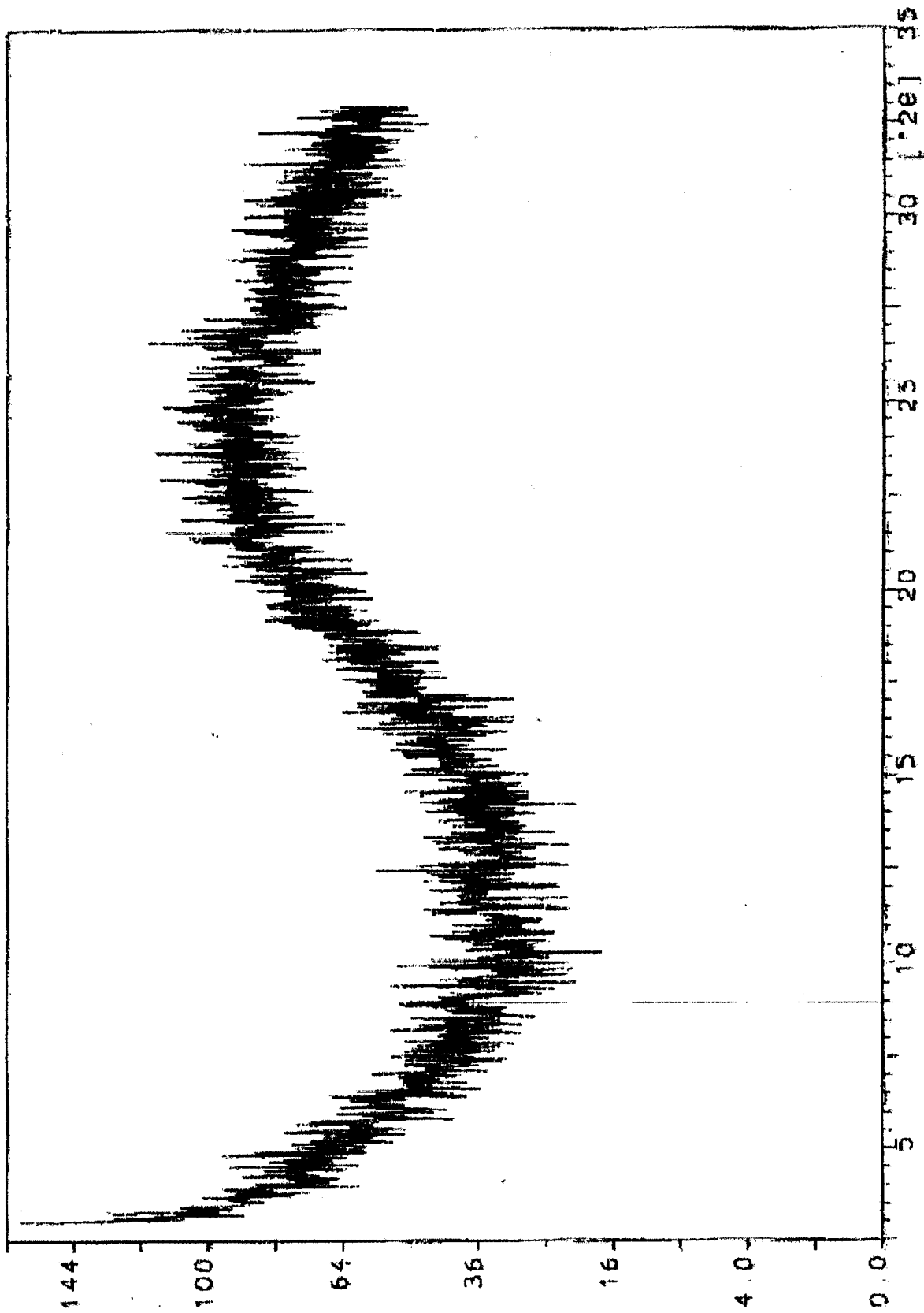
ANEXO C – Difratoograma amostra 71



ANEXO D – Difratoograma amostra 33



ANEXO E – Difratoograma amostra 82 – Rejeito de garimpo



ANEXO F

MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS DADOS DA TERCEIRA CAMPANHA DE AMOSTRAGEM – ALTA FLORESTA

VALORES LOGARITIMIZADOS

	PH	M.O.	Ca	Mg	K	Na	Al	P	T	Hg	ARG%	HR-R	HG-F	FC-R	FC-F	TRL
PH	1,00	,80	,86	,74	,69	,53	-,73	,72	,76	-,29	-,18	-,28	-,14	,34	-,00	-,23
M.O.	,80	1,00	,94	,99	,72	,44	-,39	,97	,97	-,12	-,09	-,11	-,18	,37	-,04	-,20
Ca	,86	,94	1,00	,92	,69	,36	-,47	,85	,96	-,19	-,07	-,19	-,16	,22	-,17	-,37
Mg	,74	,99	,92	1,00	,68	,35	-,33	,97	,97	-,11	-,05	-,09	-,17	,45	-,02	-,18
K	,69	,72	,69	,68	1,00	,61	-,50	,74	,76	-,23	-,59	-,21	-,38	,34	,19	-,11
Na	,53	,44	,36	,35	,61	1,00	-,37	,49	,33	-,23	-,51	-,23	-,12	-,00	,25	,20
Al	-,73	-,39	-,47	-,33	-,50	-,37	1,00	-,29	-,41	,08	,37	,07	-,12	-,16	-,08	,11
P	,72	,97	,85	,97	,74	,49	-,29	1,00	,92	-,20	-,15	-,18	-,16	,53	,10	-,05
T	,76	,97	,96	,97	,76	,33	-,41	,92	1,00	-,08	-,10	-,07	-,20	,34	-,11	-,31
HG	-,29	-,12	-,19	-,11	-,23	-,23	,08	-,20	-,08	1,00	,50	1,00	-,20	-,37	-,50	-,48
ARG%	-,18	-,09	-,07	-,05	-,59	-,51	,37	-,15	-,10	,50	1,00	,51	,16	-,08	-,57	-,49
HR R	-,28	-,11	-,19	-,09	-,21	-,23	,07	-,18	-,07	1,00	,51	1,00	-,20	-,32	-,47	-,47
HG F	-,14	-,18	-,16	-,17	-,38	-,12	-,12	-,16	-,20	-,20	,16	-,20	1,00	,05	,20	,29
FC R	,34	,37	,22	,45	,34	-,00	-,16	,53	,34	-,37	-,08	-,32	,05	1,00	,39	,28
FC F	-,00	-,04	-,17	-,02	,19	,25	-,08	,10	-,11	-,50	-,57	-,47	,20	,39	1,00	,88
TRL	-,23	-,20	-,37	-,18	-,11	,20	,11	-,05	-,31	-,48	-,49	-,47	,29	,28	,88	1,00

M.O. = matéria orgânica Arg%=argila Hg-R=Hg em raízes Hg-F= Hg em folhas FC-R=Fator de concentração nas raízes
 FC-F=Fator de concentração em folhas TRL=Translocação

ANEXO

ANEXO F

MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS DADOS DA TERCEIRA CAMPANHA DE AMOSTRAGEM - ALTA FLORESTA

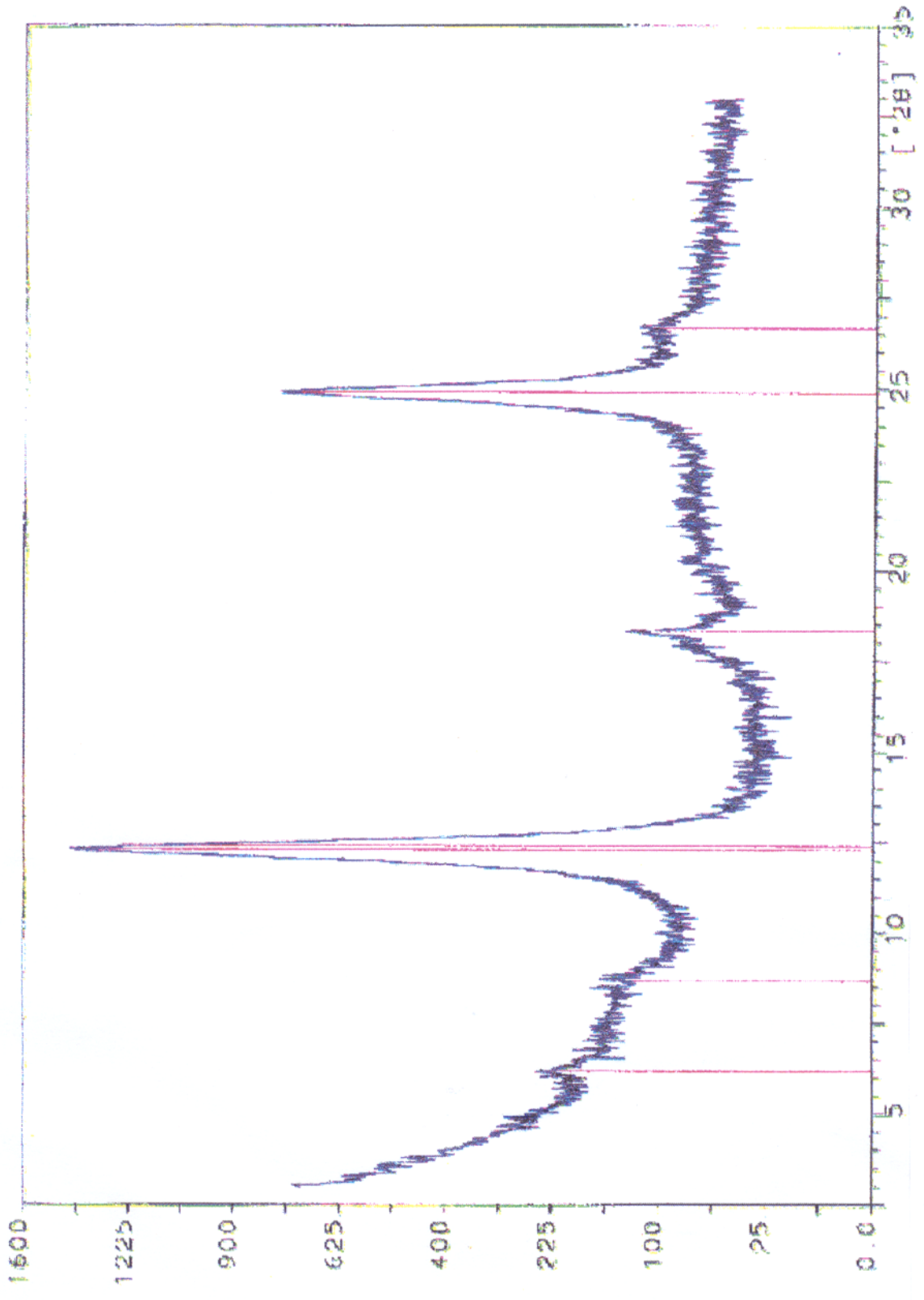
VALORES LOGARITIMIZADOS

	PH	M.O.	Ca	Mg	K	Na	Al	P	T	Hg	ARG%	HR-R	HG-F	FC-R	FC-F	TRL
PH	1,00	,80	,86	,74	,69	,53	-,73	,72	,76	-,29	-,18	-,28	-,14	,34	-,00	-,23
M.O.	,80	1,00	,94	,99	,72	,44	-,39	,97	,97	-,12	-,09	-,11	-,18	,37	-,04	-,20
Ca	,86	,94	1,00	,92	,69	,36	-,47	,85	,96	-,19	-,07	-,19	-,16	,22	-,17	-,37
Mg	,74	,99	,92	1,00	,68	,35	-,33	,97	,97	-,11	-,05	-,09	-,17	,45	-,02	-,18
K	,69	,72	,69	,68	1,00	,61	-,50	,74	,76	-,23	-,59	-,21	-,38	,34	,19	-,11
Na	,53	,44	,36	,35	,61	1,00	-,37	,49	,33	-,23	-,51	-,23	-,12	-,00	,25	,20
Al	-,73	-,39	-,47	-,33	-,50	-,37	1,00	-,29	-,41	,08	,37	,07	-,12	-,16	-,08	,11
P	,72	,97	,85	,97	,74	,49	-,29	1,00	,92	-,20	-,15	-,18	-,16	,53	,10	-,05
T	,76	,97	,96	,97	,76	,33	-,41	,92	1,00	-,08	-,10	-,07	-,20	,34	-,11	-,31
HG	-,29	-,12	-,19	-,11	-,23	-,23	,08	-,20	-,08	1,00	,50	1,00	-,20	-,37	-,50	-,48
ARG%	-,18	-,09	-,07	-,05	-,59	-,51	,37	-,15	-,10	,50	1,00	,51	,16	-,08	-,57	-,49
HR R	-,28	-,11	-,19	-,09	-,21	-,23	,07	-,18	-,07	1,00	,51	1,00	-,20	-,32	-,47	-,47
HG F	-,14	-,18	-,16	-,17	-,38	-,12	-,12	-,16	-,20	-,20	,16	-,20	1,00	,05	,20	,29
FC R	,34	,37	,22	,45	,34	-,00	-,16	,53	,34	-,37	-,08	-,32	,05	1,00	,39	,28
FC F	-,00	-,04	-,17	-,02	,19	,25	-,08	,10	-,11	-,50	-,57	-,47	,20	,39	1,00	,88
TRL	-,23	-,20	-,37	-,18	-,11	,20	,11	-,05	-,31	-,48	-,49	-,47	,29	,28	,88	1,00

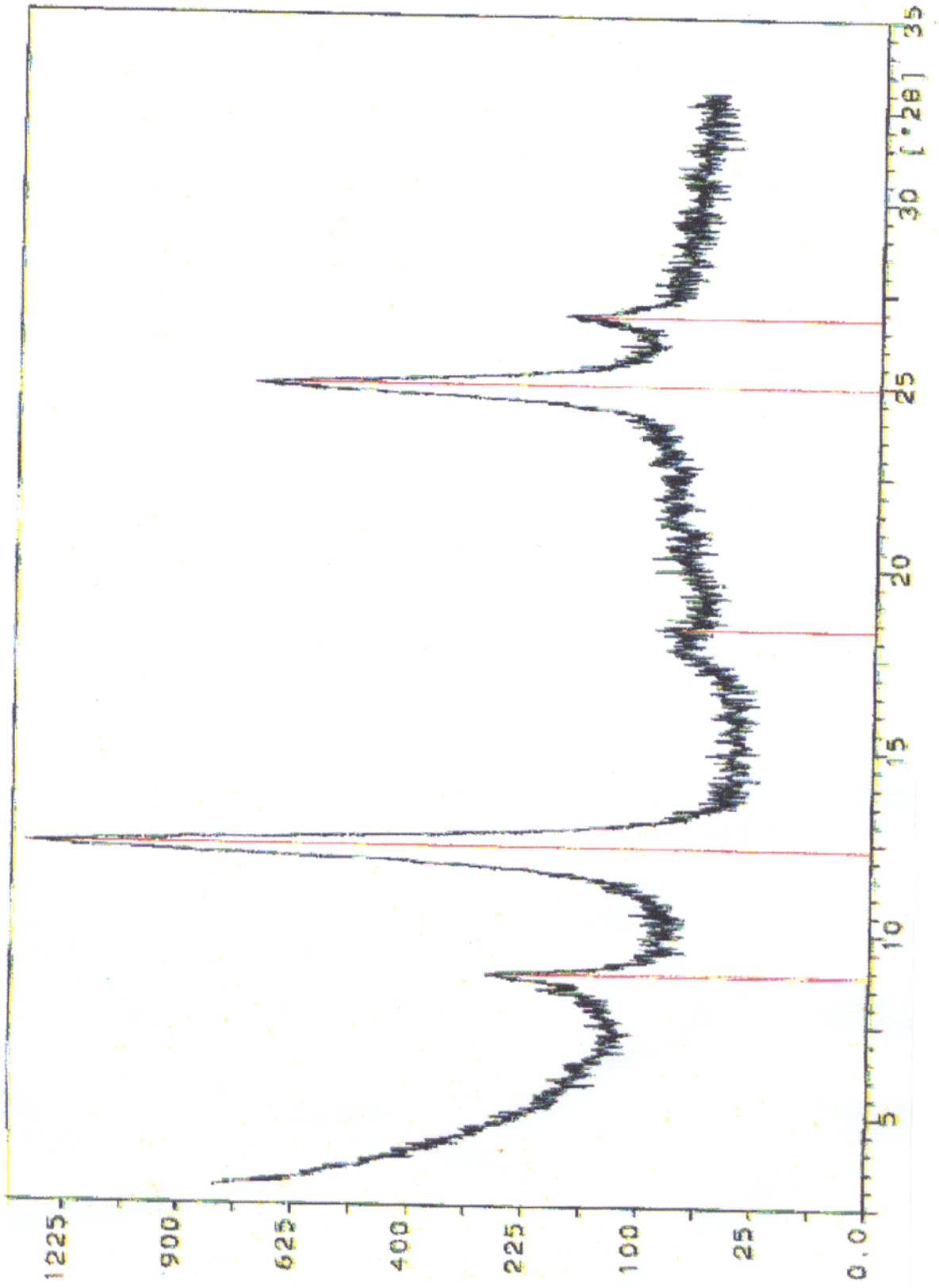
M.O. = matéria orgânica Arg%=argila Hg-R=Hg em raízes Hg-F= Hg em folhas FC-R=Fator de concentração nas raízes

FC-F=Fator de concentração em folhas TRL=Translocação

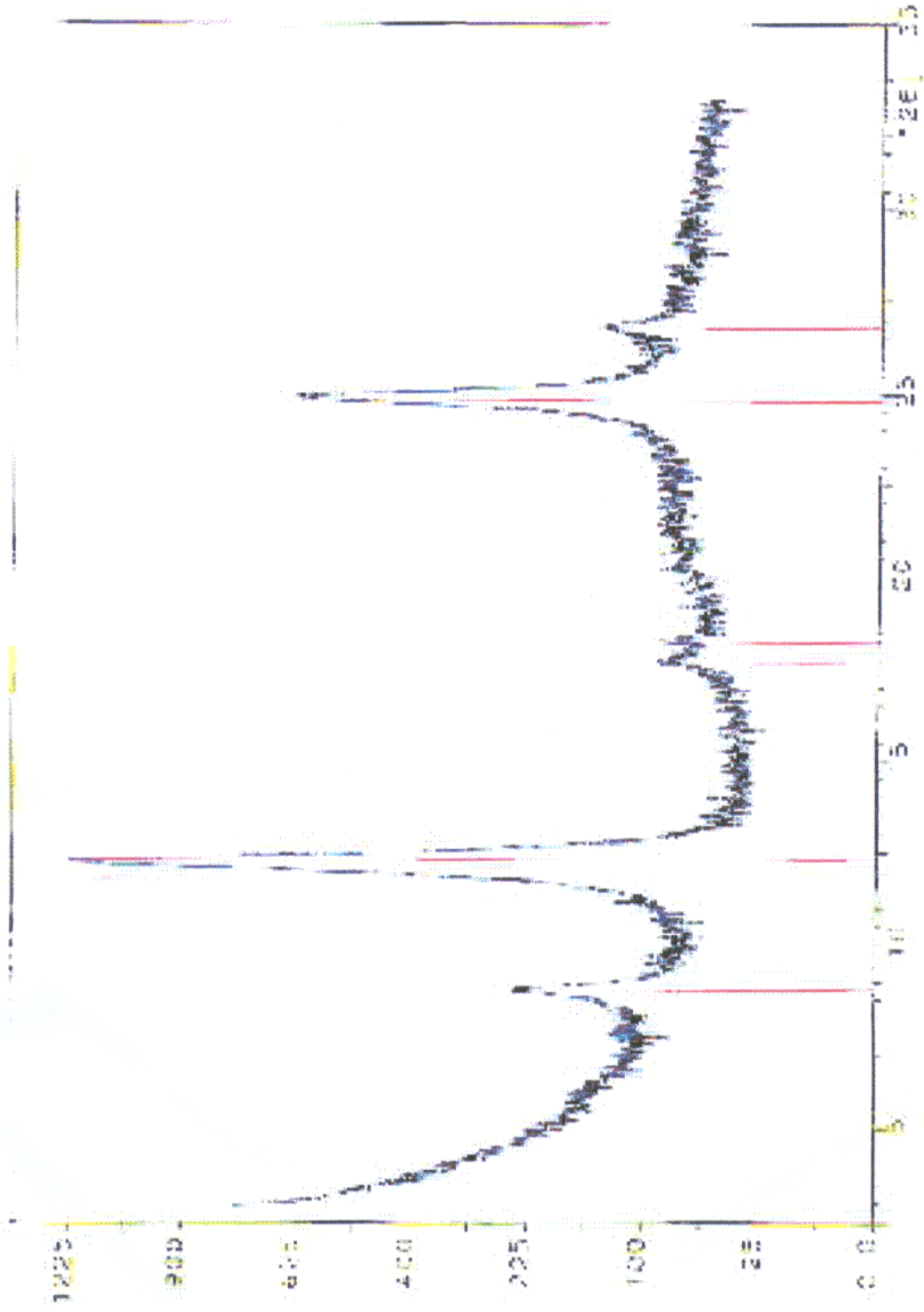
ANEXO A – Difratoograma amostra 43



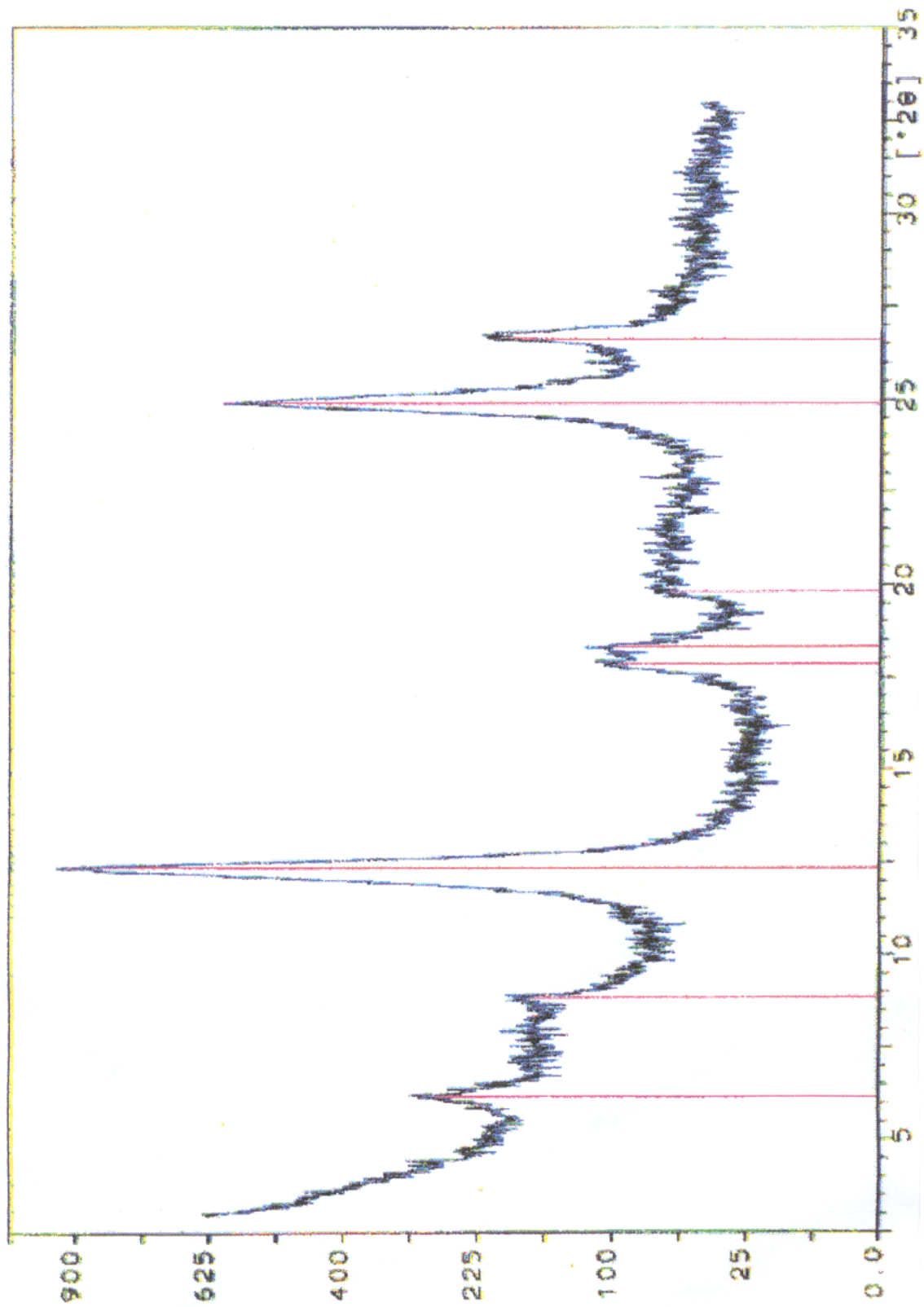
ANEXO B – Difractograma amostra 52



ANEXO C – Difratoograma amostra 71



ANEXO D – Difratoograma amostra 33



ANEXO E – Difractograma amostra 82 – Rejeito de garimpo

