



MINISTÉRIO DO INTERIOR

Secretaria Especial do Meio Ambiente

I seminário sobre poluição por metais pesados

ARQUIVO TÉCNICO

0201
Se52
011125
ex. 1



CETESB



011125

00695

brasil, novembro de 1979

- **MINISTRO DO INTERIOR**
Mário David Andreazza
- **SECRETÁRIO DO MEIO AMBIENTE**
Paulo Nogueira Neto
- **SECRETÁRIO ADJUNTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA**
Eduardo Maia Nogueira

MINISTÉRIO DO INTERIOR
SECRETARIA ESPECIAL DO MEIO-AMBIENTE
SECRETARIA ADJUNTA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

I SEMINÁRIO SOBRE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS

Brasília, novembro/79

CTESD - CIA. DE TECNOLOGIA DE SEMERMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERRMANN JR., 345 - CEP. 05459 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

BRASÍLIA
1980

Class. 0301/8e SIA
Tombo 11125
2x1

Seminário sobre Poluição por Metais Pesados, 1., Brasília, 1979.
I Seminário sobre Poluição por Metais Pesados. Brasília, SEMA,
SACT, 1980.

184 pág.

CDU:669:502.55

RESUMO:

Palestras proferidas por ocasião do "I Seminário sobre Poluição por Metais Pesados" focalizando a problemática do impacto ambiental ocasionado pela presença dos metais pesados.

ÍNDICE

PALESTRAS

01. Abertura (Neylor Calazans Rego)	9
02. Programa Nacional de Identificação de Poluição por Metais Pesados (Suely M. Galvão de São Martinho)	11
03. Remoção de Metais Pesados em Estação de Esgotos (Mauro de Almeida Montenegro)	13
04. Impacto dos Poluentes Metálicos nos Ecossistemas Aquáticos (Maria de Fátima Ferreira)	17
05. Defensivos Agrícolas e o Mercúrio (Durval Henrique da Silva)	25
06. Trânsito do Cromo em Ecossistemas Aquáticos (Wolfgang Christian Pfeiffer)	29
07. Detecção de Mercúrio em Tecidos de Peixes (Ruth Gouveia Duarte)	39
08. Poluição Atmosférica Provocada por Metais Pesados (Celso Maria Queiroz Orsini)	53
09. Aspectos da Poluição dos Estuários por Metais Pesados (Denise Naves Pereira)	65
10. Fontes não Usuais de Metais Pesados (Mário Tolentino)	85
11. Problemas de Toxicologia Humana Relacionados ao Mercúrio e Fungicidas Mercuriais (Waldemar Ferreira de Almeida)	93
12. Problemas Toxicológicos por Metais Pesados na Infância e no Período Pré-Natal (Samuel Schwartsman)	99
13. Efeitos dos Metais Pesados na Saúde (Jorge Ossana)	103
14. Estudos da Contaminação por Chumbo na População (Nilda de Fernicola)	129
15. Limites de Detecção Quantitativa de V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e Ag em Matriz de Resina na Análise por Fluorescência X (Eládio de Almeida Pimentel)	151
16. Critérios e Padrões para Metais Pesados (Carlos Celso do Amaral e Silva)	171
17. Apresentação de Sugestões e Recomendações	181
18. Encerramento (Eduardo Maia Nogueira)	184

1 – PERÍODO:

20 a 21 de novembro de 1979

2 – LOCAL:

Auditório do Ministério do Interior

3 – PROMOÇÃO:

Secretaria Especial do Meio Ambiente – SEMA
Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP

4 – OBJETIVO:

Promover um intercâmbio de informações entre os técnicos das instituições que desenvolvem trabalhos relacionados com metais pesados, tendo em vista:

- Obter informações sobre estudos e trabalhos realizados no Brasil sobre metais pesados no meio ambiente.
- Estabelecer interfaces entre as diversas instituições que desenvolvem pesquisas nessa área.

5 – ENTIDADES PARTICIPANTES:

- Ministério do Interior
- Ministério da Agricultura
- Secretaria Especial do Meio Ambiente – SEMA
- Secretaria de Planejamento – FINEP
- Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Bahia – CEPED
- Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
- Escola de Engenharia de São Carlos – USP
- Instituto de Física – USP
- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – FEEMA
- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB
- Universidade Federal de São Carlos
- Instituto Biológico de São Paulo
- Faculdade de Medicina – USP
- Secretaria de Saúde – RS
- Universidade Federal da Bahia – UFBA
- Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

6 – AGENDA:

- a) Impacto da Poluição por Metais Pesados no Meio Ambiente
- b) Impacto dos Metais Pesados na Saúde
- c) Problemática de Análise de Traços de Metais Pesados
- d) Critérios e Padrões para Metais Pesados

7 – PROGRAMA:

Dia 20 – ABERTURA

- Programa Nacional de Identificação de Poluição por Metais Pesados.
- Remoção de Metais Pesados em Estações de Esgotos.
- Impacto dos Poluentes Metálicos nos Ecossistemas Aquáticos.
- Defensivos Agrícolas e Mercúrio.
- Trânsito do Cromo em Ecossistemas Aquáticos.
- Detecção de Mercúrio em Tecidos de Peixes.
- Poluição Atmosférica Provocada por Metais Pesados.
- Aspectos da Poluição dos Estuários por Metais Pesados.
- Fontes não Usuais de Metais Pesados

Dia 21

- Problemas de Toxicologia Humana Relacionados ao Mercúrio e Fungicidas Mercuriais.
- Problemas Toxicológicos por Metais Pesados na Infância e no Período Pré-Natal.
- Efeitos dos Metais Pesados na Saúde.
- Estudos da Contaminação por Chumbo na População.
- Limites de detecção quantitativa de V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e Ag em matriz de resina na análise por Fluorescência X.
- Critérios e Padrões para Metais Pesados.
- Apresentação de Sugestões e Recomendações.
- Encerramento.

ABERTURA

Neylor Calasans Rego
Secretário do Meio Ambiente, em exercício

É com prazer que aqui compareço substituindo o Dr. Paulo Nogueira Neto, Secretário do Meio Ambiente, que por motivo de força maior teve que viajar com urgência para representar o Brasil no Programa MAB e me solicitou que aqui comparecesse e transmitisse aos senhores a razão de sua ausência.

Em primeiro lugar quero agradecer a todos os presentes, dar-lhes as boas vindas e agradecer a colaboração que tenho certeza de que cada um prestará, no desenrolar dos trabalhos, para o êxito desse encontro. Quero agradecer especialmente ao nosso amigo da FINEP, Dr. Reinaldo Araujo, que através de seu trabalho junto à FINEP, esse órgão reconhece a importância deste encontro e tornou possível financeiramente a sua realização.

Como os senhores sabem, a SEMA tem a responsabilidade, à nível federal, de coordenar as atividades de preservação do meio ambiente. E assim sendo nós consideramos de suma importância para que a SEMA possa estabelecer normas e padrões sobre metais pesados, o conhecimento de todos os trabalhos realizados pelas entidades, pelas diversas entidades envolvidas no assunto e que estão aqui representadas pelos senhores, para nós conseguirmos a validade dos nossos objetivos.

Encerrando essas breves palavras eu gostaria de convocar o Dr. Eduardo Maia Nogueira para prosseguir os trabalhos e ao me despedir quero deixar com os senhores os nossos mais sinceros votos de boa estada em Brasília, e de que os assuntos que serão aqui tratados sejam de grande valia para todos. Muito obrigado.

PROGRAMA NACIONAL DE IDENTIFICAÇÃO DE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS.

Suely Monteiro Galvão de São Martinho Carvalho
Secretaria Especial do Meio Ambiente — SEMA

Inicialmente gostaria de dar as boas vindas ao nosso Seminário e dizer que é um prazer encontrar companheiros que como nós estão trabalhando ou já trabalharam com metais pesados.

Acredito que vários convidados estejam desconhecendo os projetos sobre metais pesados que estão sendo desenvolvidos pelos Órgãos Estaduais em convênio com a SEMA. Assim sendo, gostaria de fazer um breve histórico sobre o assunto.

A SEMA, como todos sabem, é um Órgão que tem por atribuição elaborar normas e padrões relacionados com o controle do meio ambiente.

Com relação a poluição por metais pesados podemos dizer que a SEMA começou a atuar mais diretamente a partir do problema surgido na Baía de Todos os Santos, provocado pelo mercúrio, isto independente das medidas tomadas na ocasião para se resolver o problema. De lá para cá verificou-se a necessidade de se elaborar normas e padrões nacionais de forma a atender às nossas características e necessidades. Isto porque até o momento utilizamos os padrões da OMS e da EPA.

Além disso a SEMA se viu antes de mais nada obrigada a conhecer qual a situação desses poluentes metálicos no nosso meio ambiente e após um estudo completo seriam estabelecidas as normas e os padrões.

Para a realização desses estudos foram convidados e consultados inicialmente cinco Órgãos Estaduais, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Bahia — CEPED, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais — CETEC, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente — FEEMA, Departamento do Meio Ambiente da Secretaria da Saúde do Rio Grande do Sul e Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental — CETESB.

Visando a ampliação das áreas de estudos serão incluídas a Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente — SUREHMA e Fundação de Amparo à Tecnologia e Meio Ambiente — FATMA.

Como já dissemos anteriormente o projeto tem como principal objetivo fornecer subsídios técnicos à SEMA para estabelecimento de Normas e Padrões. Além disso temos também como objetivos:

- Levantamento dos teores de metais pesados
- Classificação do nível de gravidade face aos teores de metais pesados encontrados.
- Levantamento das implicações sócio-econômicas.
- Caracterização das fontes poluidoras.
- Fornecer subsídios para monitoragem ambiental.

Para a escolha da área de estudo e do Órgão que iria desenvolver o projeto utilizamos como critérios, áreas consideradas críticas e Órgãos Estaduais capazes de executar o projeto.

Iniciado o estudo foi estabelecido que seriam realizadas reuniões trimestrais evitando-se assim o desenvolvimento de trabalhos isolados. Nessas reuniões vários assuntos são discutidos e além de cada órgão estadual apresentar quais as dificuldades e o progresso obtido durante o estudo, é dada também uma ajuda mútua.

É nessa ocasião inclusive que se discute qual a metodologia adequada; aliás isto foi tratado na segunda reunião.

Na primeira reunião foi discutido o projeto em si, analisando-se cada etapa e a viabilidade de sua execução.

Nesta oportunidade é que surgiram mudanças numa tentativa de se uniformizar o projeto.

Na próxima reunião serão discutidos mais detalhadamente os métodos de análise apesar de que muita coisa já foi discutida nas reuniões anteriores.

Pretendemos também uniformizar a forma de apresentação dos relatórios.

Há realmente uma troca de informações muito boa e é uma oportunidade que cada órgão estadual tem de saber exatamente o que e outro está fazendo em seu Estado.

Outro ponto importante e que vale a pena lembrar, é com relação a confiabilidade dos resultados. É muito importante que os resultados das análises sejam checados e para isso escolhemos a Universidade Federal da Bahia, mais especificamente o Departamento de Química que já tendo experiência no assunto, será o laboratório de referência. Os Órgãos Estaduais deverão futuramente enviar amostras para a Universidade Federal da Bahia analisar.

Como não é objetivo desta Secretaria, simplesmente coletar dados durante anos, pretendemos desde já, trabalhar os resultados obtidos até o momento e apresentar soluções, numa tentativa de minimizar a situação atual.

É importante ressaltar que o estabelecimento de limites de tolerância permanente, que só se justifica mediante uma vigilância permanente, dê suporte para um controle efetivo no cumprimento das normas e padrões.

Este Seminário é importante porque além da troca de informações é uma oportunidade de se conhecer os estudos já realizados sobre o assunto.

Gostaria de colocar a nossa Coordenadoria à disposição para qualquer ajuda que possamos oferecer, o que nos dará, tenho certeza, uma grande satisfação.

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ESTAÇÃO DE ESGOTOS

Mauro de Almeida Montenegro
Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente – FEEMA

Uma Estação de Tratamento de Esgotos foi concebida para remover os agentes químicos, físicos e biológicos introduzidos na água de abastecimento e que a transformam em água servida.

Para tanto são utilizados processos físicos, químicos e biológicos, cujas principais metodologias, são a decantação, a oxidação biológica, a floculação e a digestão anaeróbica.

O processo de decantação é realizado inicialmente em unidades conhecidas como caixas de areia, na qual a velocidade de escoamento sofre uma redução de 50% em sua velocidade normal de 0,6m/s, permitindo desta forma a decantação da maioria dos sólidos inorgânicos.

Como podemos ver é nessa unidade de tratamento que se realiza a primeira fase de remoção dos metais pesados em uma ETE. A fase subsequente do material removido em uma caixa de areia é o aterro sanitário, fazendo com que os metais pesados sejam incorporados ao solo. O efluente das caixas de areia é enviado aos decantadores primários, cujo tempo de detenção de cerca de 1h30, permite a remoção dos sólidos orgânicos que ali se depositam por decantação em virtude de sua densidade. Nesta unidade temos também uma outra fase da remoção dos metais pesados, embora esta remoção seja de pequena ordem, em torno de 12% conforme os estudos demonstraram.

O material retido nestes decantadores e que constitui o lodo, é enviado a unidades de tratamento denominados digestores, aonde se passam os fenômenos de digestão anaeróbia cujo produto final é o lodo digerido, que normalmente é secado em unidades chamadas "leitos de secagem", para posteriormente serem utilizados como condicionadores de solo. Portanto os metais pesados removidos na decantação primária são finalmente incorporados ao solo.

Os efluentes dos decantadores primários são então encaminhados às unidades de tratamento biológico, que podem ser como no caso, filtros biológicos, ou então, câmaras de aeração. É dentro dessas unidades que se passa realmente o trabalho de oxidação biológica e posterior floculação de todo material orgânico que por ventura ainda persista. Os sólidos produzidos por essas unidades biológicas, são encaminhados a uma segunda decantação nos chamados decantadores secundários, onde estes sólidos depositados carregam considerável quantidade de metais pesados.

Os metais pesados incorporados aos sólidos desta forma removidos, são dirigidos aos decantadores primários, ou então recirculados ao início da unidade biológica.

O efluente final é então encaminhado ao corpo receptor e este efluente possui teores da ordem de 3 miligramas por litro.

Vale dizer neste momento, que os estudos revelaram ser de 52% a remoção média de metais pesados por uma estação de Tratamento de Esgotos.

Ao analisarmos a influência de metais pesados nos processos de remoção de carga orgânica, vemos nos trabalhos de Barth e colaboradores, que para cada fase de tratamento aeróbio e anaeróbio existem diferentes condições aceitáveis de concentração de metais pesados em afluentes de esgotos. Em Câmaras de Aeração, mostraram que a concentração de metais pode ser superior à concentração limitante sem causar grandes reduções na eficiência do processo, e em digestores a produção de lodo não é sensivelmente alterada. Na opinião de Hayes a toxidez de metais pesados em digestão anaeróbia depende das várias formas químicas em que se apresentam, e por exemplo, em formas precipitadas sua ação nos sistemas biológicos é de pequena consequência em termos de toxidez.

Por outro lado o desequilíbrio da digestão anaeróbica por metais pesados, resulta numa diminuição na produção de gás e na proporção de metano presente, e a subsequente acumulação de ácidos orgânicos intermediários devido a inibição das metano-bactérias. A ordem decrescente de toxidez mostrou ser Ni>Cu>Pb>Cn>Zn, enquanto que o cádmio nas dosagens usadas não produziu efeitos tóxicos ou inibidores.

Outros estudos mostraram que lagoas de estabilização em simples estágios, podem ser usadas para a remoção de metais pesados, conseguindo eficiências tais como, 95% de cobre, 92% de zinco, 87% de manganês, 80% de cálcio, 36% de magnésio, e sódio e potássio numa média de 24%.

Considerando-se o elevado teor médio de metais pesados em efluentes de ETEs, os sanitaristas vêm se preocupando com novas metodologias para a remoção final destes poluentes.

É preciso que esta preocupação esteja sempre presente nos responsáveis por projetos de adequação de efluentes que possuam metais pesados, e que não pensem que a implantação simples de uma ETE seja suficiente para libertar o corpo receptor dos inconvenientes trazidos pelos despejos de metais pesados.

É sabido que a grande quantidade de metais pesados que chegam a uma ETE, e a atravessam, estão ligados a fase sólida, aproximadamente 90%. Por exemplo, esgotos que recebiam tratamentos de indústrias de ligas, com um teor de 286 miligramas por litro de cobre, apresentavam apenas 11% de cobre nos sobrenadantes dos digestores, enquanto que o teor deste metal no lodo era de 500 miligramas por litro.

Necessário se faz portanto a realização de pesquisas para que tenhamos nossos corpos receptores livres dos problemas causados pelos metais pesados, tais como o uso de tecnologias com o emprego de tratamento terciário, etc.

Dentre as tecnologias mais modernas, o uso de filtros anaeróbios de mistura completa, e de plantas conhecidas por Jacinto (*Eicchornia crassipes*), estão mais em evidência.

Os estudos de Chian e Dewalle utilizando filtros anaeróbios de mistura completa para tratamento de despejos concentrados de ácidos, nos quais obtiveram uma grande eficiência na remoção de cargas orgânicas, mostraram também serem eficientes na remoção de metais pesados. Estes filtros construídos em plexiglass, com uma altura de 246 centímetros e de 20,2 centímetros de diâmetro externo com uma porosidade de cerca de 94%, que permitia que se instalassem bactérias anaeróbias, possuíam uma grande área livre de superfície, e espaços suficientemente grandes para que os sólidos orgânicos e inorgânicos, se depositassem primeiro como sulfetos metálicos e cromatos, que são levados ao fundo do filtro e posteriormente retirados como lama, permitindo grandes taxas de remoção de metais pesados. Este filtro possuía um sistema de recirculação, pois a mistura do afluente com o efluente, conduzia a um aumento apreciável do pH em todo o corpo do filtro.

Estes estudos que foram seguidos por mais de 1 (um) ano, mostraram-se imunes a todo o aumento de concentração e toxidez destes metais pesados e apenas uma vez durante todo este tempo, mostrou-se sensível à ação tóxica destes metais, mas isso somente quando as concentrações chegaram a 2,8 miligramas por litro de ferro, 0,9 de cobre e 0,2 de zinco. Esta toxidez nestes filtros foi evitada pela adição de sulfetos e diluição do material dentro do filtro. A transparência nº 1 mostra um filtro anaeróbio, em sua forma esquemática, mostrando seu mecanismo de funcionamento.

A outra transparência, de número dois, mostra os valores de metais pesados afluentes a um filtro anaeróbio, em que notamos os altos valores de ferro, zinco, e cobre, mostrando as reduções obtidas, em média em torno de 95%, sendo o cádmio o metal que apresenta neste caso a menor redução.

A transparência nº 3 mostra também parte dos estudos realizados nestes filtros anaeróbios onde claramente percebemos que a eficiência desses filtros é tanto maior, quanto maior for a carga de metais pesados à ele afluente.

Este estudo nos mostrou também que se todo o sulfato fosse reduzido a sulfeto, este filtro, estequiometricamente poderia reduzir apenas 30% dos metais pesados, indicando ser a precipitação como carbonatos, o melhor procedimento.

Vemos o fluxo diário de metais afluentes e a sua redução.

Como todos estes estudos nos levaram a certeza de que a presença de metais pesados no interior de uma unidade de tratamento está ligada à fase sólida, é fácil concluir, portanto, que a operação destas unidades tem que ser perfeita para que obtenhamos efluentes com uma eficiência satisfatória. Então se problemas advirem no tratamento, se houver grande quantidade de sólidos em suspensão no efluente final dessas Estações de Tratamento essa eficiência na remoção de metais pesados estará comprometida.

A média da eficiência na remoção destes agentes, por simples estações de tratamento de esgotos convencionais, nos animaram a desenvolver pesquisas, como a que estamos realizando no momento, utilizando o Jacinto. Este trabalho que será por nós apresentado brevemente visa a utilização destes vegetais na remoção de metais pesados. O que buscamos, no momento, é determinar e controlar o clímax destes organismos, pois sabemos que todo o material absorvido, será devolvido caso o organismo entre em decomposição em caso de sua morte.

A apreciação de todos estes problemas nos leva a considerar os filtros anaeróbios de mistura completa, como a melhor tecnologia empregada para a retirada de metais pesados de um afluente. Porém, como no nosso caso, principalmente, temos que nos ater a pesquisas que visem soluções capazes de atender a relação benefícios e custos, trabalhamos em busca de uma solução, diríamos cabocla, trabalhando com estes jacintos. O simples levantamento de eficiências, de 52% para 87% em alguns primeiros resultados por nós colhidos, nos encorajam a continuar as pesquisas.

Concluindo, o presente estudo nos forneceu uma quantidade de resultados, que nos permitiu uma apreciação e um julgamento em nosso caso particular, entre as várias opções existentes para a remoção de metais pesados. O filtro anaeróbio, este tipo de filtro anaeróbio utilizado em escala piloto, nos forneceu os melhores resultados entre todos os outros tipos de tratamento. Melhores resultados que Lagoas Aeradas, as Câmaras de Aeração, e que Filtros Biológicos convencionais, mostrando a necessidade de se enfocar os estudos neste tipo de metodologia mais moderna, que acreditamos ser, juntamente com o Jacinto, a melhor opção no momento para a remoção de metais pesados, principalmente em efluentes de estações de tratamento de esgotos.

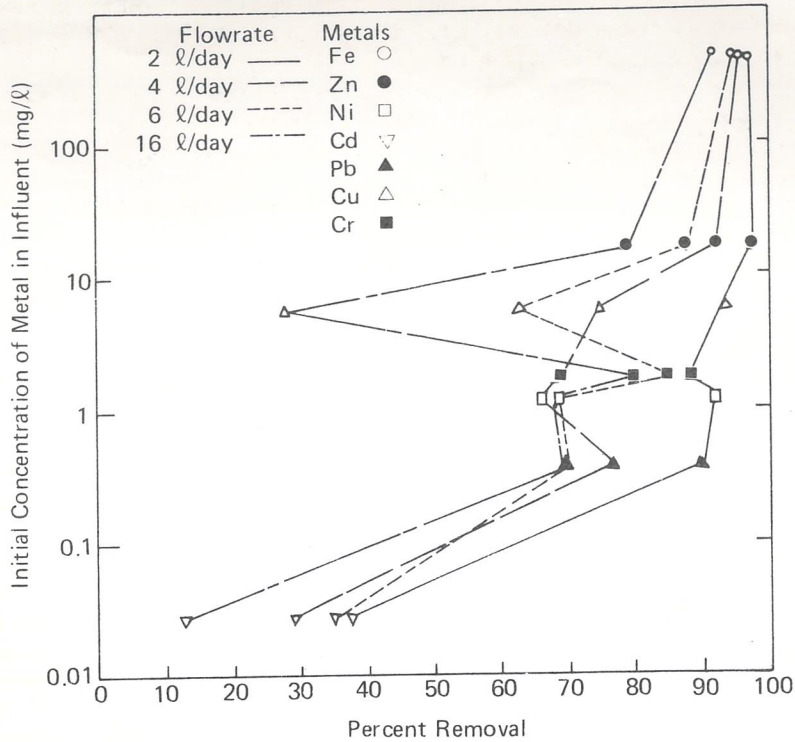


FIGURE 12. Effect of initial metal concentration on its percentage removal in the anaerobic filter.

IMPACTO DOS POLUENTES METÁLICOS EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

Maria de Fátima de Sousa Ferreira
Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CEPED

O problema da contaminação do meio ambiente por metais pesados alcança hoje em dia dimensões mundiais, sendo observado tanto nos países desenvolvidos como naqueles em desenvolvimento devido à expansão industrial.

A ausência de medidas de controle dos rejeitos industriais com relação aos poluentes metálicos, via hídrica ou via atmosférica, por ignorância ou por descaso, teve como consequência a contaminação de sistemas aquáticos continentais ou marinhos.

Os resultados do lançamento desordenado desses contaminantes nos sistemas aquáticos começaram a se fazer sentir a partir da década de cinquenta, culminando com o aparecimento de uma estranha epidemia entre os pescadores que viviam ao longo da Baía de Minamata no Japão.

Através de inúmeras investigações, foi evidenciado que a doença teve como origem a ingestão de mercúrio orgânico acumulado no pescado e marisco. A fonte de contaminação do metil-mercúrio foram os efluentes de uma indústria química, que lançavam seus despejos na Baía de Minamata.

Ainda no Japão, foi diagnosticada uma segunda doença de caráter reumático que se tornou conhecida como "doença de Itai-Itai". Os estudos realizados indicaram que a doença se originou da ingestão de arroz contaminado por Cádmiio.

Esses fatos chamaram a atenção mundial para o risco em potencial dos poluentes metálicos nos sistemas aquáticos, sendo enfatizado o seu caráter acumulativo e a sua capacidade de translocação através de cadeia trófica.

Os diversos estudos realizados demonstraram de maneira inequívoca os fenômenos de acumulação e magnificação através dos diversos elos da cadeia biológica. O homem utiliza na sua alimentação justamente os elos mais elevados da cadeia biológica, os quais apresentam em maior escala o fenômeno de magnificação dos níveis de metais pesados. Em geral a contaminação se faz lentamente, o que dificulta a caracterização da doença nos primeiros estágios através de sintomas clínicos.

METAIS PESADOS NA ÁGUA E SUA AÇÃO NOS ECOSISTEMAS

Devido ao uso industrial e recreacional os ecossistemas fluviais, de lagoas costeiras, manguesais, praias vêm sendo severamente afetados. Os mais diversos tipos de agressões vêm ocorrendo e os mais comuns são: derrame de óleo, lançamentos de esgotos domésticos, urbanização de áreas litorâneas com a construção de marinas e clubes privados de lazer, retirada da areia e cascalho, lançamento de lixo urbano e de rejeitos industriais.

Na maioria dos casos é bastante difícil determinar os mecanismos biológicos de respostas dos ecossistemas às agressões externas, estabelecer as causas e fixar os níveis de stress.

Dada a grande variedade de fatores ambientais, os diferentes ecossistemas apresentam características de produtividade, diversidade e estabilidade das comunidades que os formam. Os ecossistemas estuarinos constituem um exemplo típico de baixa diversidade e alta produtividade principalmente pelas grandes variações dos parâmetros ambientais que ocorrem em curto espaço de tempo. Os ecossistemas litorâneos, sublitorâneos e de praias se caracterizam por uma alta diversidade e uma grande estabilidade. Supõe-se que esses sistemas sejam mais susceptíveis às agressões dos poluentes químicos, quer sejam inorgânicos ou orgânicos.

A produtividade da biomassa aquática distribui-se em determinadas áreas da massa aquática mundial. Os estuários são reconhecidos como áreas altamente férteis, criadouros naturais de espécies continentais e marinhas. Na região nerítica dos oceanos está concentrada a biomassa aquática de maior importância para o homem. Justamente nessas regiões concentra-se o maior número de atividades humanas, as quais acarretam uma gama muito ampla de poluentes para o ambiente aquático.

Os efeitos nocivos dos resíduos industriais são mais intensos nos sistemas aquáticos continentais devido à sua condição de corpos receptores. Porém os efeitos deletérios dos poluentes não se restringem ao corpo receptor, pois eles são carregados para os oceanos.

Com o desenvolvimento da tecnologia, três grupos de substâncias passaram a ter efeitos sobre o balanço natural dos sistemas aquáticos: nutrientes que acarretam o crescimento dos organismos; substâncias químicas sintéticas não degradáveis que acarretam alterações significativas do ecossistema não implicando porém em prejuízo direto para a saúde humana; outros tipos de substâncias residuárias as quais agem direta ou indiretamente sobre a saúde humana. Neste grupo estariam incluídos os aromáticos policíclicos, pesticidas, material radioativo e metais pesados.

Em relação aos metais pesados há dois aspectos a considerar:

- 1) Poluentes metálicos não são eliminados para os ecossistemas aquáticos por processos naturais;
- 2) A maioria dos poluentes metálicos são associados a substâncias orgânicas e minerais.

Metais tóxicos como o mercúrio, cádmio, chumbo, zinco, cobre, arsênio e outros tendem a se acumular no sedimento, onde dependendo das condições físico-químicas poderão formar complexos, mudar de forma ou ser translocados através dos diversos elos da cadeia biológica.

TRAÇOS DE METAIS NOS ORGANISMOS

Geralmente o termo "traços" é usado para designar os elementos químicos que entram em pequena concentração nos sistemas biológicos aquáticos.

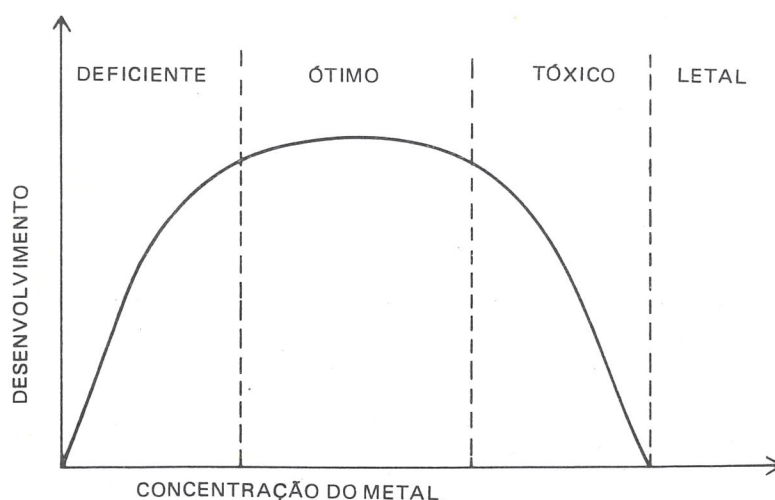
Sabe-se que os íons metálicos têm grande significado biológico, sendo essenciais ao bom funcionamento dos organismos. No homem é reconhecida a importância fundamental do Na, Mg, Ca, e K existindo outros metais importantes como o Mn, Fe, Co, Cu, Zn e o Mo.

O Cu, Zn, Fe e Co desempenham importantes funções nos organismos: eles compõem o sistema doador de elétrons e funcionam como pontes nos compostos dos complexos enzimáticos.

Os metais considerados essenciais passam a ser considerados tóxicos quando a sua incorporação no organismo é excessiva, ultrapassando os níveis de concentração considerados normais. Estudos relativos à toxicidade dos metais pesados indicam que as situações de carência levam à deficiência. A suplementação adequada resulta em ótimas condições para o organismo, porém o excesso resultaria em efeitos tóxicos ou mesmo na morte.

O gráfico abaixo (Fig. 1 – Baccini and Roberts 1976) ilustra o comportamento de um metal essencial em relação ao desenvolvimento do organismo, evidenciando o fenômeno de causa e efeito.

FIG. 1 – METAL ESSENCIAL (ex.: Cu, Zn)



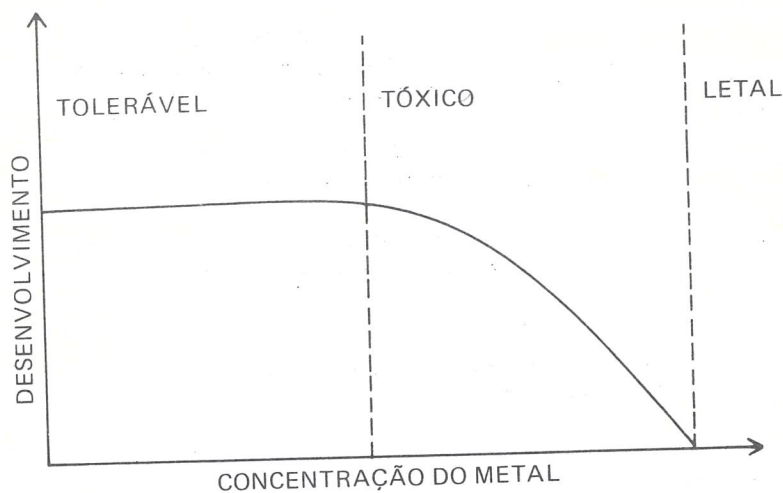
De maneira geral, os elementos metálicos ocorrem em pequenas quantidades no ambiente, sendo a concentração dos metais no organismo, naturalmente superior àquela encontrada no ambiente.

Os organismos devem apresentar um mecanismo de regulação de absorção dos metais essenciais. Entretanto, esse mecanismo pode deixar de funcionar quando há uma saturação do ambiente no qual o organismo vive.

Os metais que não têm função biológica são classificados como não essenciais, sendo porém um conceito muito restrito visto que a fisiologia ainda é um excelente campo de pesquisa.

O gráfico abaixo ilustra os efeitos de metais não essenciais no organismo: (Fig. 2)

FIG. 2 – METAL NÃO ESSENCIAL (ex.: Cd, Pb)



(Baccini and Roberts, 1976)

O chumbo, o cádmio e o mercúrio são metais caracterizados como não essenciais visto se desconhecer qualquer atividade funcional desses metais no metabolismo dos organismos.

Os metais pesados absorvidos agem de maneira direta causando necrose dos tecidos, inibição da capacidade de reprodução, altas taxas de mortalidade de formas larvares ou juvenis; ou agem por bioacumulação caracterizando a intoxicação crônica.

TOXICIDADE DOS METAIS

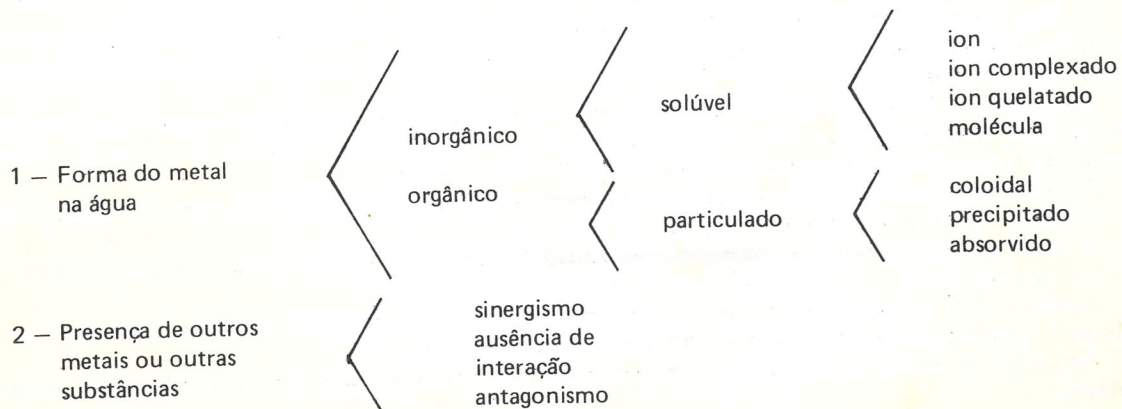
São vários os fatores que podem afetar a toxicidade dos poluentes metálicos em relação à biota. Os metais podem se encontrar dissolvidos ou associados ao material particulado, dependendo de diversos fatores ambientais como: pH, salinidade, temperatura, etc.

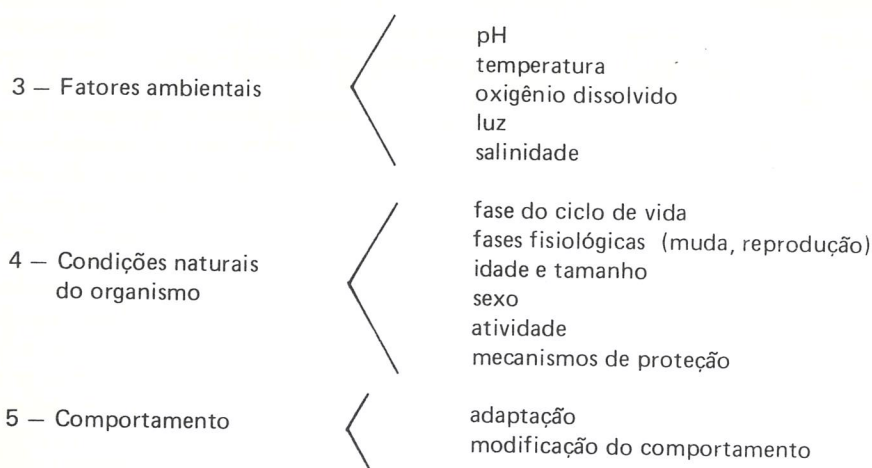
Em relação aos organismos aquáticos e seus consumidores existem diversos aspectos a serem considerados quanto ao potencial tóxico de metais pesados (Tabela 1).

Os fatores que, segundo Bryan, poderão ter influência sobre a toxicidade dos metais seriam:

- forma sob a qual o metal é descartado para o corpo receptor;
- presença de outros metais ou substâncias, estabelecendo-se determinados fenômenos de sinergismo ou antagonismo que teriam como resultado a diminuição ou aumento da toxicidade do metal em relação à biota;
- variação dos fatores ambientais;
- condições físicas ou fisiológicas dos organismos afetados;
- reação do organismo à presença do poluente.

Fatores que influenciam a toxicidade dos metais pesados em solução (Bryan 1976)





Dentre os metais muito tóxicos destacam-se o Cobre, o Zinco e o Cobalto, considerados essenciais em concentrações limitadas. Ultrapassada a concentração limite tornam-se prejudiciais trazendo danos à vida do organismo.

Ênfase especial deve ser dada ao caráter acumulativo dos metais pesados, isto é, permanecem nos organismos devido aos compostos estáveis que formam.

Segundo Wood, do ponto de vista ambiental, os metais podem ser classificados de acordo com 3 critérios:

- não tóxicos
- tóxicos porém insolúveis e raros
- muito tóxicos e freqüentes (Tabela 2)

TABELA 2 – Critérios de toxicidade de elementos (Wood, 1974)

Não tóxicos			Tóxicos mas muito insolúveis ou raros		Muito tóxicos e freqüentes		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zn	Os	Ni	Te	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N			Re	Ba		Pt	

TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS ATRAVÉS DA CADEIA BIOLÓGICA

A contaminação dos ecossistemas aquáticos pode ser confirmada por análises da água, sedimentos e organismos.

A água representa o corpo receptor dos poluentes metálicos, mas, devido às variações das condições ambientais, a concentração do metal apresenta também um alto grau de variação o que implica em resultados de confiabilidade limitada.

Nos primeiros 5cm da superfície dos sedimentos em contacto direto com a água contaminada, verifica-se a presença dos metais pesados os quais se ligam à matéria orgânica ou à fração mineral. A análise de sedimentos fornece resultados significativos para a avaliação da qualidade ambiental.

Os organismos aquáticos representam o componente ativo que se encarrega de transportar os metais da sua fase abiótica para a fase biologicamente estável.

O papel dos metais pesados nos organismos aquáticos tem sido estudado sempre em relação à toxicidade individual de cada metal.

Somente após o aparecimento das epidemias em que seres humanos foram afetados, é que se começou a pesquisar o comportamento dos metais pesados nas cadeias alimentares.

Para efeito de estudo as cadeias alimentares abrangem três níveis distintos de produção: primária, secundária e terciária.

Também a natureza do animal influi na concentração dos metais pesados. Animais de natureza sedentária, fixos ou de pouca mobilidade tendem a apresentar maior concentração de metais pesados do que aqueles de natureza migrante.

Nos estudos relativos à concentração dos metais pesados através da cadeia biológica, são estabelecidos os prováveis elos através dos quais se daria a contaminação e translocação do metal em estudo, sendo o último elo representado por um mamífero, no caso o Homem. A Fig. 4 apresenta alguns tipos de cadeias marinhas que podem facilmente ser reproduzidas em laboratório.

É por demais conhecida a capacidade que têm os organismos como o fitoplancton, os moluscos, os crustáceos e os peixes de transferirem os poluentes metálicos presentes na água.

O fator de transferência de um elemento de um meio I para o meio II é dado pela relação entre a concentração do meio II e a concentração do meio I. Em geral o meio I refere-se à água onde estão os organismos, que por sua vez representam o meio II.

Para cada elemento considerado, o fator de transferência varia em função da espécie e do organismo. Considerados uma determinada espécie e um determinado elemento, o fator de transferência varia em função dos parâmetros físico-químicos do ambiente e da fisiologia do organismo.

Existe um grande número de dados relativos aos riscos da transferência dos poluentes metálicos do ambiente para o organismo, obtidos através da avaliação da toxicidade direta da concentração do metal na água sobre os organismos.

Em relação aos vegetais, sejam micro ou macroorganismos, que representam o primeiro elo das cadeias alimentares aquáticas, a contaminação se faz por transferência dos poluentes metálicos da água. O fitoplancton marinho ou mesmo de águas continentais são excelentes concentradores de metais pesados.

Para estabelecer os fatores de transferência, Aubert et alii realizaram no CERBOM experiências com diversos tipos de organismos, em condições controladas, cujos resultados figuram nos quadros que se seguem.

Demonstraram que a alga *Diogenes sp.* tem alto poder de concentração com relação aos metais que se encontravam a níveis subletais no meio de cultura.

Fatores de transferência da alga *Diogenes sp.*
(Período de intoxicação – 1 semana)

Zn	Pb	Hg	Cu	Cr ^{VI}
7000	5000	3000	1000	100

Os resultados dos estudos com um verme do tipo detritos "feeder" foram bastante significativos em relação ao mercúrio.

Fatores de transferência para o *Nereis diversicolor*
(Verme) (8 dias de intoxicação)

Hg	Cd	Pb	Cu	Cr ^{VI}	Zn
1000	8.0	5.6	2.0	1.2	1.0

Ainda segundo dados do CERBOM em pesquisas realizadas sobre três tipos de cadeias alimentares, em que o consumidor final é um mamífero, foi possível determinar os fatores de transferência dos metais Cr^{VI}, Zn, Cu, Pb, Hg e do Cd ao nível de cada elo da cadeia.

Fatores de transferência para os moluscos alimentados com o fitoplancton intoxicado

Zn	Hg	Pb	Cu	Cr ^{VI}
1200	400	150	120	20

Fatores de transferência média para crustáceo (siri) alimentado por vermes intoxicados (15 dias)

Hg	Pb	Cu	Zn	Cr ^{VI}	Cd
136	25	2.2	1.2	1.0	5

Os organismos fotossintetizadores representam a base da cadeia alimentar. A absorção dos metais por esses organismos é feita diretamente da água.

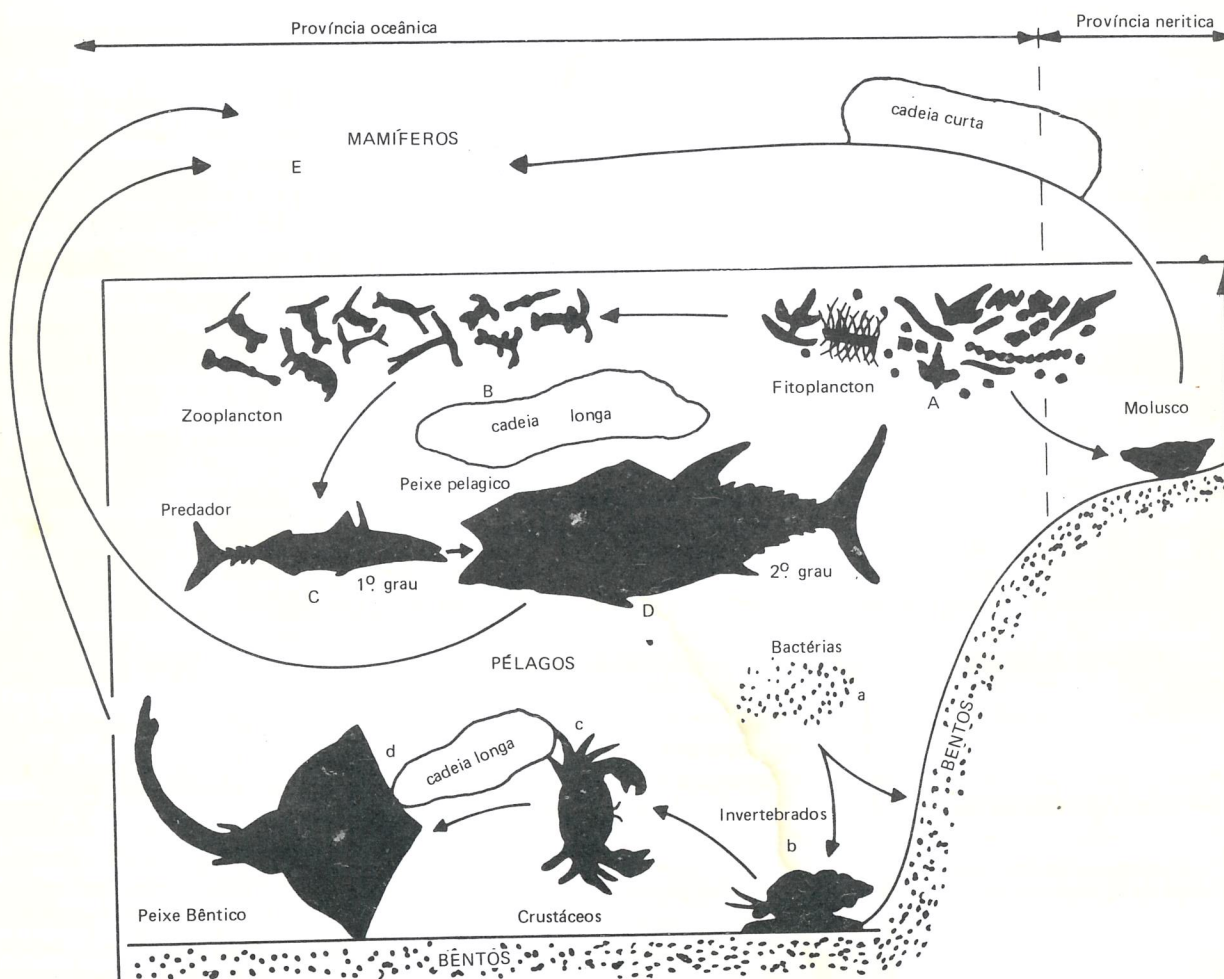
A fauna aquática, entretanto, apresenta maior variedade de processos de incorporação dos metais pesados da água, a saber:

- 1 – via respiração (brânquias e tegumento)
- 2 – por adsorção à superfície do tegumento
- 3 – via alimentação

Os hábitos alimentares também interferem no processo de concentração dos metais no organismo. Uma classificação simples poderia ser feita, distinguindo-se os seguintes hábitos:

- fitógrafos (gastrópodos, crustáceos, peixes)
- filtradores (zooplanton, bivalvos)
- sedimentos "feeder" (poliquetas, oligoquetas)
- detritos "feeder" (gastrópodos, isópodos, anfípodos)
- carnívoros (zooplanton, gastrópodos, cefalópodos, peixes)

CADEIAS BIOLÓGICAS MARINHAS (Aubert – 1973)



Fatores de transferência para peixes alimentados durante
1 mês com vermes intoxicados (1 mês)

Zn	Hg	Cu	Pb	Cr ^{VI}
200	88	20	4	1

Fatores de transferência para mamífero, no caso camundongos
brancos alimentados por crustáceo (1 mês)

Hg	Pb	Cr ^{VI}	Zn	Cu
44.2	14.0	2.3	1.0	1.5

Como se pode observar nessa relação, os resultados obtidos a partir da intoxicação a níveis subletais há sempre uma transferência dos metais para os organismos. Os maiores fatores de transferência foram observados a nível de elo básico de cadeia alimentar, o fitoplâncton, que concentra o metal da água.

Há uma diminuição progressiva dos fatores de transferência à medida que se analisa o elo imediatamente superior. Esse fato pode estar relacionado ao período de tempo em que foi realizada a intoxicação e também ao aumento de complexidade histológica e fisiológica dos organismos.

Em relação à toxicidade indireta dos poluentes metálicos sobre os organismos, em que a contaminação ocorre via ambiente e via alimentação de maneira simultânea, existem muito poucos dados. Essa carência pode ser explicada por serem os estudos bem recentes, pelas dificuldades de montagem de uma cadeia biológica em laboratório e, em último estágio, pela dificuldade de correlação dos dados obtidos nos diferentes elos da cadeia.

Os estudos, realizados em laboratório, de transferência dos metais pesados do compartimento do ambiente aquático onde se encontra, seja água, sedimentos, matéria orgânica ou água intersticial são extremamente importantes para elucidar a dinâmica da passagem do poluente metálico para o sistema biológico.

CONCLUSÃO

O universo de organismos que compõem a vida aquática é formado por uma grande variedade de gêneros e espécies animais e vegetais.

A biota de um sistema aquático está exposta diretamente à ação de toda e qualquer substância dissolvida na água e indiretamente através do consumo de alimentos contaminados.

Os poluentes metálicos descartados na água têm uma ação lenta, gradual e imperceptível. A sua ação sobre os organismos só será detectada após um período de tempo relativamente longo.

As concentrações iniciais estariam a níveis não tóxicos para os organismos, porém os fenômenos de concentração no ambiente elevariam progressivamente esses níveis a subletais e letais para esses mesmos organismos ou para os seus consumidores.

As formas mais sensíveis à ação dos poluentes subletais são os organismos microscópicos como o zooplâncton, e os primeiros estágios de vida dos macroorganismos. Stress fisiológico, modificações do metabolismo e até mesmo eliminação da espécie do ecossistema podem ocorrer.

As alterações de um ecossistema são dificilmente mensuráveis e de recuperação lenta; é impossível definir o nível e o tempo necessário a essa recuperação.

O Brasil é um país que concentra esforços na expansão industrial objetivando melhor padrão econômico para seus habitantes. Existem hoje núcleos industriais em crescimento acelerado em várias regiões do Centro-Oeste, Nordeste e mesmo na Amazônia.

Os exemplos de sistemas aquáticos afetados e mesmo em estágios avançados de degradação devido à concentração industrial se multiplicam, exigindo do Governo concentração de esforços em determinadas áreas do País com o objetivo de corrigir e controlar os efeitos negativos da poluição industrial.

Torna-se necessário implementar medidas racionais que dêem condições de implantar-se uma política de eco-desenvolvimento. Que seja dada ênfase aos critérios de qualidade para o ambiente aquático que garantam diretamente a proteção e preservação dos ecossistemas regionais e, indiretamente, a proteção da saúde do Homem.

DEFENSIVOS AGRÍCOLAS E MERCÚRIO

Durval Henriques da Silva
Ministério da Agricultura

Há necessidade de alimentar a população mundial que cresce a uma média de setenta e duas pessoas por segundo.

Há escassez de alimentos no mundo, problema que se agrava cada vez mais.

Há morte, por falta de alimentos, inclusive no Brasil.

Os governos, procuram por todos os meios não só o aumento da produção, como da produtividade, com novas técnicas, para que o homem do campo obtenha resultados mais compensadores, e, portanto, mais interesse na produção, procurando alcançar assim maiores índices de produtividade e portanto maior interesse nessa atividade.

Além das técnicas agrônômicas de cultivo, que lhe favorecem a tal conquista, os insumos modernos, representados pelas sementes selecionadas, pelos corretivos e fertilizantes e pelos defensivos agrícolas, se constituem em armas poderosas para atingir esse fim.

Dentre os insumos modernos, os defensivos agrícolas desempenham papel preponderante e seu uso no Brasil, data de pouco mais de trinta anos e vem aumentando continuamente dado a sua importância.

Está provado cientificamente que os defensivos agrícolas evitam perdas, às vezes de até 50% em uma cultura. Mesmo nos países mais desenvolvidos, com tecnologia mais sofisticada há sempre perda quer na cultura ou em armazenamento, embora em proporções menores. Por isso é que os defensivos agrícolas têm que ser usados, mesmo correndo os riscos de todos os males advindos com a sua aplicação, isto porque os benefícios que trazem à humanidade são muito grandes e portanto jamais, ou pelo menos num futuro bastante grande, deverão ser totalmente desprezados.

Os defensivos agrícolas são armas poderosas ao alcance do agricultor, e, como armas têm o seu lado bom, mas, também, têm o seu lado perigoso.

Há necessidade de conhecimento dos benefícios e dos malefícios que podem causar, para que sejam usados corretamente.

I – PERIGO DOS DEFENSIVOS AGRÍCOLAS:

O defensivo agrícola tem que possuir em sua composição algo que elimine o inseto, o fungo, a bactéria, etc., e esse algo é o "princípio ativo", que elimina o agente daninho.

Apresentando essa qualidade para eliminar algo com vida, geralmente também tem qualidades para prejudicar os animais superiores, inclusive o homem.

a) Perigo para o homem.

O grau dessas qualidades perigosas vai desde a eliminação rápida, como por exemplo o brometo de metila, até quase a inocuidade, como o caso do malation.

Além da rapidez em eliminar os animais superiores, inclusive o homem, os defensivos trazem o perigo de provocar lesões irreversíveis ou lesões de progressão sistemática.

Por tudo isso, é que o agricultor deve ter o cuidado na manipulação e aplicação do defensivo agrícola e se possível, o que seria o ideal, conhecer as características perigosas que encerram.

Para tal, existem os diversos índices que auxiliam a avaliação.

Dentre eles o mais comum é o LD 50 oral e dermal que diz do perigo maior ou menor de um defensivo agrícola.

Infelizmente, muitos acidentes ocorrem por absoluta falta desses conhecimentos, o que tem levado até a morte de muitos agricultores.

b) Perigo para a planta.

Além do perigo para os animais superiores, os defensivos também podem ser portadores de qualidades perigosas para as plantas sobre as quais são aplicados, para beneficiá-las.

O agricultor também deve saber algo sobre a possibilidade de efeitos fitotóxicos que os defensivos agrícolas podem acarretar.

Esses efeitos podem surgir devido à certas misturas de defensivos ou mistura com fertilizantes e outras composições, com as quais são incompatíveis por provocarem reações que inutilizam suas qualidades fitossanitárias, ou por produzirem compostos que irão prejudicar às plantas.

Assim, a aplicação de defensivos sob certas condições podem acarretar efeitos não desejáveis sobre as próprias plantas, como por exemplo a aplicação de enxofre sobre forte e direta incidência solar.

Outro fator perigoso para as plantas é a falta de limpeza adequada do equipamento de aplicação, principalmente no caso do uso de herbicidas.

A falta de identificação clara e precisa nos invólucros dos defensivos também leva a muitos acidentes.

São conhecidos casos de lavouras perdidas, devido o agricultor confundir em invólucro, como se depara nos casos de herbicidas para monocotiledôneas ou dicotiledôneas.

c) Perigo para o meio ambiente.

Os defensivos agrícolas podendo ser portadores de características perigosas para os animais e para as plantas, podem trazer também perigo ao meio ambiente.

Muitos animais apresentam alta sensibilidade a certos defensivos agrícolas, bem como muitas plantas.

Assim, muitas aves, peixes e abelhas, demonstram alta sensibilidade a vários defensivos, enquanto que o algodão, feijão, tomate e outras plantas têm sido prejudicadas e ou destruídas pela ação de certos herbicidas.

É lógico, que ninguém vai aplicar diretamente esses produtos visando eliminar aves, peixes, abelhas ou algodão, feijão, tomate, porém se não forem tomados cuidados na aplicação do defensivo, boa parte, cuja dimensão vai depender de cuidados e conhecimentos no modo de aplicar, poderá ser arrastada pelos agentes meteorológicos, vindo a causar danos indesejáveis e destruição que não estavam previstos.

Esses danos não previstos podem ter proporções pequenas ou grandes, podendo perturbar o equilíbrio da natureza, alterando inclusive a reprodução de certas espécies animais ou vegetais, com efeitos não só indesejáveis para o homem e o meio ambiente, com alteração de suas atividades econômicas, como, também, provocando uma situação má para outras espécies animais ou vegetais indo até o desaparecimento de algumas.

É bem conhecido o caso de um incêndio em uma fábrica de defensivos no interior de São Paulo, quando alguns tambores de herbicidas foram atirados ao rio, e desde essa ocasião desapareceram os peixes.

E a falta de peixes pode acarretar uma série de perturbações na fauna local, com multiplicações de espécies animais indesejáveis, que podem ser transmissoras de doenças ao homem tornando sua vida na região mais difícil.

d) Perigo para a saúde pública.

Muitos dos defensivos agrícolas são compostos químicos que dificilmente se degradam, permanecendo no solo por muito tempo, provocando efeitos quase sempre indesejáveis. Também, podem permanecer nas plantas e nos produtos vegetais que irão ser consumidos pelo homem.

Além disso os próprios defensivos agrícolas podem permanecer nas plantas e nos produtos vegetais, sob a forma de resíduos, o que é mais comum.

Esses resíduos em geral são perigosos para o homem ou para os animais que consomem os produtos vegetais causando-lhes uma série enorme de problemas para a saúde.

Assim os defensivos agrícolas podem trazer sérios riscos à saúde pública, pelos resíduos que podem deixar nos produtos vegetais.

II – O USO SEGURO E CORRETO DOS DEFENSIVOS AGRÍCOLAS.

Todos esses aspectos perigosos dos defensivos agrícolas que têm sido exageradamente denunciados pela imprensa falada, escrita e televisionada, causando pânico entre consumidores dos produtos agrícolas, que somos todos nós e entre os próprios agricultores, são de fato aspectos perigosos que devidamente ordenados serão em grande parte evitados ou minimizados quando se for utilizar um defensivo agrícola.

Na forma correta de se usar um defensivo agrícola, esses perigos podem ser evitados todos ou quase todos.

Como já disse, o defensivo agrícola é uma arma e se bem usado só pode produzir os bons efeitos para os quais foi produzido.

E o homem dispõe de conhecimentos e meios para tirar todo o proveito desse insumo.

Seu uso seguro e correto é o instrumento para alcançar esse objetivo.

Esse uso seguro e correto pode ser obtido pelo conhecimento das implicações que o defensivo pode trazer com sua aplicação.

A leitura do material informativo acerca do produto, a escolha de um bom e adequado equipamento de aplicação, a manipulação cuidadosa e protegida, a verificação das condições meteorológicas por ocasião do trabalho, as precauções para que o defensivo atinja o alvo desejado, a aplicação de dose certa e não excessiva, a ocasião da aplicação, em relação ao problema fitossanitário, não aplicar qualquer produto, que não seja o específico para a solução do problema e nas ocasiões apropriadas são elementos que têm que ser considerados

pelos agricultores para que façam o uso seguro e correto desses insumos. Não deve ser aproveitado sobra de defensivo. O equipamento deve estar bem limpo e em condições de funcionamento. O trabalhador deve ser bem orientado para não se impregnar com o defensivo, trabalhar a favor do vento, não aplicar o produto em excesso, não fumar, lavar as mãos, tomar banho e mudar a roupa depois do trabalho.

Com esses elementos se conseguirá a eliminação do problema fitossanitário, com o menor risco possível para o homem, para a saúde pública e o meio ambiente.

Na escolha de um defensivo agrícola a ser utilizado, convém o técnico que oriente os agricultores considerar os seguintes fatores:

- 1) Efetividade dos defensivos agrícolas possíveis de serem empregados no caso e a economicidade de sua aplicação.
- 2) Toxicidade nos animais de sangue quente, para escolher o defensivo mais indicado, segundo o grau de conhecimentos sobre a manipulação de produtos fitossanitários que tenha o pessoal encarregado da aplicação.
- 3) O grau de toxicidade para a fauna útil existente na região.
- 4) O grau de toxicidade para peixes, quando aplicado próximo a mananciais ou cursos de água.
- 5) Poder residual dos defensivos agrícolas é muito importante, assim como a obediência ao intervalo entre a última aplicação e a colheita, que sempre vem indicado nas Instruções de Uso.
- 6) Na aplicação de herbicidas, considerar atentamente aos possíveis efeitos que a derive dos mesmos pode ocasionar para que sejam tomados os cuidados necessários.
- 7) Na aplicação de defensivos em pastagens, deverão ser escolhidos defensivos que não produzam nos animais resíduos que possam inutilizar os produtos de origem animal, por sobrepassarem às tolerâncias fixadas nos regulamentos de saúde pública.
- 8) Em última análise para usar o defensivo na lavoura é de vital importância o respeito à legislação de saúde pública.

III – A NECESSIDADE DO CONTROLE DOS DEFENSIVOS PELO GOVERNO:

O Governo, como responsável pelo bem estar e pelo progresso do país e de seu povo, tem que assumir o controle dos defensivos agrícolas a fim de que o agricultor tenha para adquirir no comércio, bons defensivos agrícolas, contendo seus invólucros produtos com a qualidade declarada e instruções de uso corretas. Corretas no modo de aplicar, quanto aos cuidados na aplicação e nas recomendações de socorros médicos nos casos de acidente.

Tudo isso para que a aplicação traga o menor risco ao homem, à saúde pública e ao meio ambiente.

No Brasil a legislação básica é afixada pelo Decreto nº 24.114, de 12 de abril de 1934, Regulamento de Defesa Sanitária Vegetal.

O Órgão responsável é a Divisão de Produtos Fitossanitários da Secretaria de Defesa Sanitária Vegetal. ← FIM

Mesmo a despeito de que o Brasil usa muito defensivo agrícola o nosso consumo ainda é pequeno se considerarmos em relação a outros países. Basta dizer que o Japão e a França consomem mais defensivos que o Brasil.

O Ministério da Agricultura através de Portarias, tem limitado grandemente o uso de uma série de defensivos agrícolas, ora proibindo ou restringindo seu uso.

Assim os clorados como DDT e BHC que há bem pouco tempo eram usados para controle de pragas de 32 culturas diferentes, hoje estão reduzidas a três e cinco culturas respectivamente.

Os mercuriais que eram usados grandemente para tratamento de sementes, graças às expedições das Portarias, nºs 92 de 30/3/70, 37 de 10/8/70 e nº 2 de 6/1/75, foram restringidos.

Pela Portaria nº 92, as firmas importadoras de defensivos organo-mercuriais, deverão encaminhar, trimestralmente à DIPROF, relação das importações desses produtos, discriminando a quantidade de cada um, bem como sua distribuição, especificando os destinatários.

Os revendedores desses defensivos nos Estados, fornecerão, trimestralmente às Delegacias Federais de Agricultura, relação dos organo-mercuriais recebidos e revendidos, especificando as quantidades por produto e os respectivos compradores.

As firmas, nos Estados que fizerem a venda direta do produto, deverão manter livro próprio, devidamente registrado na DFA, onde constarão nome e endereço dos compradores, quantidade do produto e finalidade da aplicação.

Pela Portaria nº 37 de 10/8/70, foi fixado o modelo de mapa destinado ao registro das importações, o modelo de mapa dos revendedores e o livro de registro das vendas desses defensivos com o nº fixado de 200 páginas, todas rubricadas pelo Delegado Federal de Agricultura do respectivo Estado.

Pela Portaria nº 2 de 6/1/75, foram proibidos os defensivos organo-mercuriais em cuja formulação contêm os compostos metil-mercúrio, etil-mercúrio e outros alqui-mercúrios, ficando apenas liberados os compostos à base de aril-mercúricos alcoxi-alquil-mercúricos, sais como cloreto de metoxi-etil-mercúrio, acetato de fenil-mercúrio e etoxi-etil-hidróxido de mercúrio.

Com essas medidas tomadas pelo Ministério da Agricultura o uso desses insumos decresceu bastante, mesmo com o grande aumento de novas áreas cultivadas no país.

O produto, só é permitido sua entrada através do porto de Santos e a DIPROF por ofício encaminhado à CACEX, em Santos, autoriza o desembarque e toma conhecimento desse material. Após esse procedimento a DFA de São Paulo também comunica a chegada do produto, bem como a firma interessada.

Com esses elementos a DIPROF fica cientificada da quantidade do mercurial que deu entrada no país. Antes do advento dessas Portarias havia um uso incorreto desse insumo, pois que parte do mesmo era usado em pulverização e conforme é do conhecimento dos senhores, em 1967 houve até um violento processo contra certa firma que teve o registro de determinado mercurial suspenso por seis meses.

Hoje, o uso desses produtos à base de mercúrio é feito com grande controle, apenas para tratamento de sementes embora estejam sendo substituídos por diversos outros fungicidas.

Acontece ainda é que as sementes tratadas com os produtos à base de mercúrio, tem controlado todas as doenças que existem nas sementes enquanto que o tratamento com outros fungicidas que também tem sido muito usados tais como PCNB, Captafol, Captan, Methiran, etc., infelizmente não controlam todos os fungos que existem nas sementes, vindo portanto encarecer mais ainda o produto final.

A quantidade de fungicida à base de mercúrio usado no país, de 1974 a 1977, conforme estatística, pode ser expressa nos seguintes números:

1974	—	168.840kg
1975	—	49.525kg
1976	—	26.300kg
1977	—	6.000kg

Desse modo os senhores poderão avaliar que esse produto, que apresenta muitos inconvenientes, alguns cancerígenos, já proibidos como os metil-mercúricos ou etil-mercúricos e os outros ainda usados, principalmente para tratamento de toletes de cana a tendência é de sua substituição progressiva.

CONSIDERAÇÕES FINAIS:

De um modo geral a Divisão de Produtos Fitosanitários está a par de tudo ou quase tudo que diz respeito ao uso e restrições aos defensivos agrícolas nos demais países a fim de poder adotar no Brasil.

O Brasil, participa de FAO, como membro integrante do Convênio Internacional de Proteção Fitossanitária, assinado em Roma em 1951 e já renovado, e pelo qual somos obrigados a cumprir determinações nele contidas, elementos inerentes às atividades da Defesa Sanitária Vegetal.

No CODEX Alimentarius, importante entidade da FAO, o Brasil é membro e tem participado das reuniões anuais onde são discutidos e apresentados trabalhos no campo do fitossanitarismo com ênfase especial a resíduos de defensivos.

Também, recebe todos os elementos da Organização Mundial de Saúde acerca das restrições ou proibições de uso de defensivos.

O Governo tem que desenvolver os trabalhos no campo dos defensivos agrícolas, para garantir o uso seguro e eficiente dos mesmos, pelas imensas implicações que isso acarreta.

Também tem que garantir ao agricultor, o encontro no mercado de defensivos agrícolas bons e com adequadas instruções de uso e todas as precauções contra intoxicações menos percentagem de resíduos, não só visando alimentos bons, como à exportação dos produtos agrícolas, e, também por preços acessíveis.

O interesse atual despertado por todos os estudiosos do assunto, faz com que no Brasil tenha havido uma série de simpósios e congressos, cuja finalidade precípua e salutar é o de arrigimentar mais número de técnicos e interessados em um problema outrora esquecido, e, que felizmente hoje desperta o interesse de grande parte dos brasileiros.

Também a DIPROF não tem descurado no controle biológico das pragas e é assim se consome no Brasil mais de 30 toneladas de *Bacillus thuringiensis*, quando há pouco tempo o seu consumo não chegava a três toneladas. Os tratamentos com fungo como o *Metharrizium anisoplae* tem se desenvolvido bastante e coloca o Brasil na vanguarda, no controle da cigarrinha da cana-de-açúcar e das pastagens o que vem ao encontro ao menor uso de defensivos agrícolas, pelo que todos batalhamos.

Com o progresso imenso que a química dos defensivos experimenta a cada dia, mais importante se torna para o país como o nosso de clima tropical o fitossanitarismo, onde o número de pragas é bem maior do que em qualquer outro de clima temperado, a Divisão de Produtos Fitosanitários da Secretaria de Defesa Sanitária Vegetal desempenha papel de grande destaque na agropecuária, quando todos sabemos que tanto as pragas, como as doenças e ervas daninhas são fatores limitantes de produção, pois são responsáveis por perdas intermináveis e desestímulo de quantos trabalham pelo aumento da produção e portanto pelo progresso do país.

TRÂNSITO DO CROMO EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

Wolfgang Christian Pfeiffer
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

O mundo inteiro se preocupa com a contaminação do meio aquático por metais, principalmente em estuários os quais têm sido os locais de eleição para as descargas oriundas das atividades humanas e industriais. Esta preocupação é traduzida pelo grande número de trabalhos publicados na literatura científica enfocando principalmente Pb, Cd, Hg, Zn, Cu e outros.

Nos países desenvolvidos onde os lançamentos são submetidos a tratamentos prévios, antes de alcançarem o meio ambiente, com concentrações as quais muitas vezes se situam numa faixa considerada segura, face a grande diluição sofrida no meio, ainda assim inúmeros trabalhos se preocupam em tentar prever ou identificar onde e até que extensão os metais-traço encontrados na água representam uma ameaça à biota aquática.

Os trabalhos atualmente em desenvolvimento apresentam uma preocupação ainda maior em identificar *caminhos críticos* através da cadeia alimentar aquática com possibilidades de chegada até o homem.

A Baía da Guanabara vem recebendo efluentes industriais, contendo metais, direta ou indiretamente através de rios e canais, há vários anos, concorrendo fartamente para um apreciável acúmulo destes metais nos sedimentos dos rios e da Baía, uma vez que a maioria dos efluentes não sofre tratamento algum antes de seu lançamento.

No contexto de procurar entender o comportamento de metais num meio aquático, assim como tentar identificar possíveis fatores cumulativos e de transferência a partir de um lançamento industrial, o Laboratório de Radioisótopos do Instituto de Biofísica da UFRJ vem conduzindo um trabalho que objetiva determinar o comportamento do Cromo lançado na Baía da Guanabara.

A escolha recaiu sobre o Cromo pelas seguintes razões:

1. Na época do início do trabalho o Cromo era o metal que apresentava menor número de informações na literatura especializada.
2. Apesar de essencial a baixas concentrações (traços), trata-se de um elemento tóxico principalmente quando em sua forma hexavalente.

Trabalhos realizados por Mearns e col. (1) mostram efeitos tóxicos em animais marinhos com concentrações da ordem de 0,0125mg/l apesar da concentração máxima permissível para a forma hexavalente em águas marinhas se situar em 0,05mg/l na Legislação Americana (2).

3. Cromo é um elemento cujo lançamento é muito controlado em países desenvolvidos uma vez que organismos marinhos e de águas naturais apresentam uma grande variação de sensibilidade aos níveis deste metal na água.

4. Segundo levantamento da FEEMA grandes quantidades de Cromo são lançadas em canais e rios afluentes da Baía da Guanabara sem tratamento prévio.

5. O Cromo possui um isótopo radioativo (^{51}Cr) de fácil obtenção o que favorece o seu emprego em experiências de laboratório.

LOCAL ESTUDADO

Selecionou-se como objeto de estudos uma indústria de eletrodeposição de Cromo em metais, situada à margem da Av. Brasil e que lança seu efluente sem tratamento diretamente num canal afluente do Rio Irajá o qual 1 km depois desemboca na Baía da Guanabara (Fig. 1).

Foram selecionadas 5 estações de coleta ao longo do canal antes do mesmo desembocar no Rio Irajá.

Durante 7 meses foram efetuadas amostragens de água, partículas em suspensão (retidas em filtro Millipore 0,45 μ) e sedimento de fundo com granulometria menor do que 0,5mm.

Em 3 estações (150m, 300m e 600m após o local de lançamento) foi efetuada a determinação diferencial da forma química do Cromo na água através da associação de dois métodos de análise (3, 4).

No efluente da fábrica foi determinada a vazão mensal do lançamento (empregando-se um vertedouro triangular instalado pela FEEMA) assim como concentração total e a forma química do Cromo predominantemente liberada no meio.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

A fábrica lança no meio ambiente em média 1.290 ug/ml de Cromo total com uma vazão de 441×10^3 l/mês. Do total de Cromo lançado, cerca de 90% se encontra sob forma hexavalente e portanto deverá permanecer em solução uma vez que o pH da água do rio se manteve em $6,3 \pm 0,2$ durante todo o tempo de coleta.

A figura 2 mostra que o Cromo se distribui ao longo dos pontos de coleta com uma diminuição da concentração mais acentuada nas estações 1 e 2 à montante do local de lançamento em relação às estações situadas à jusante.

Em todas as estações localizadas em direção à Baía observa-se uma remoção do Cromo da água e uma retenção no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão. Na estação 3 (+ 150m) a relação de concentrações partícula em suspensão/água é de 4×10^3 enquanto que na estação 5 (+ 600m) esta mesma relação é de 8×10^5 .

A concentração média de Cromo total na água de 0,23ppm encontrada na estação 5 em comparação com os 80ppm encontrados na estação 3 não é consistente com uma simples diluição já que o Cromo não deve se distribuir uniformemente no volume de água disponível entre as duas estações. Desta maneira, mecanismos de remoção físico-químicos e biológicos devem estar atuando, adicionalmente, na remoção do metal da água para o sedimento. (Um destes processos seria a redução da forma hexavalente primordialmente lançado no meio, uma vez que a partir de 150m ocorre a liberação de esgotos sanitários no canal, provenientes da área residencial próxima, o que faz baixar os níveis de oxigênio dissolvido para valores não detectáveis, com grande produção de gás sulfídrico. O Cromo reduzido, no pH do meio, tende a precipitar ou se manter sob forma coloidal em solução. A Tabela I mostra que a forma predominante do Cromo hexavalente em solução vai diminuindo ao longo do canal crescendo paralelamente o predomínio da forma trivalente. Por outro lado as altas porcentagens de Cromo hexavalente ainda persistentes em estações poluídas como as 4 e 5 nos levam a pensar em outros processos de remoção tais como a retenção da forma hexavalente em sedimentos. Experiências realizadas em laboratório com ^{51}Cr hexavalente apresentaram uma retenção do mesmo em sedimento que variou de 3 a 13% dependendo da concentração de partículas em suspensão (0,084mg/ml e 2,4mg/ml), utilizadas na experiência.

O Cromo total absorvido no sedimento de fundo poderá estar disponível para a biota bentônica local ou então poderá passar para o material particulado em suspensão por processos de ressuspensão ou poderá ainda voltar à solução através de processos físico-químicos e biológicos.

Embora o sistema em estudo apresente um processo de remoção do Cromo da solução para o sedimento, através da Figura 2 podemos verificar que as partículas em suspensão são a principal fonte de transporte do Cromo através da coluna de água podendo desta forma chegar até a Baía da Guanabara, a qual se encontra 1 km além da última estação analisada, podendo desta forma, como consequência, ser concentrado em sistemas biológicos do estuário.

Antes de se iniciar um trabalho de maior envergadura no estuário do Rio Irajá, efetuou-se no canal um estudo envolvendo organismos biológicos encontrados antes do local de lançamento da fábrica, o qual paralelamente serviu de treinamento básico para alunos de pós-graduação recém-admitidos pelo Laboratório.

Para tanto foram coletadas amostras de peixes (*Poecilia reticulata*), plantas (*Paspalum vaginata*) e água do canal. Após processamento das amostras no laboratório foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 2 os quais indicam que apesar dos baixos níveis de Cromo total encontrados na água, as espécies estudadas apresentaram fatores de concentração de 400 vezes para peixe total, 930 vezes para tecido mole e de 200 vezes para folhas em relação à água.

Na realidade, o metal como mostrado anteriormente, está presente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão, tendo sido, desta forma, mobilizado por esses organismos através de processos fisiológicos de absorção (plantas) ou de nutrição (peixes).

A partir da biota o Cromo pode se tornar novamente disponível para o meio em outros locais através do deslocamento dos detritos destes sistemas biológicos. Pela Tabela 2 ainda, podemos observar que o material morto contém duas vezes mais Cromo do que o material vivo o que provavelmente se deve a processos de adsorção na superfície.

Esses resultados justificaram a extensão dos trabalhos até o estuário do Rio Irajá, situado aproximadamente a 2km do lançamento onde inicialmente foi efetuado um levantamento da flora e fauna existentes. Foram selecionados dois locais de estudo estando um localizado a 300m distante da costa e o outro na própria costa.

Na estação da costa foram coletadas amostras de: água; duas espécies de vegetação (*Sesuvium portulacastrum* (L) L, *Phloxeros vermicularis*, Mg); solo de superfície e de 20cm de profundidade; aporte de água de chuva assim como "run-off".

Na estação distante da costa foram coletadas amostras de água e de cracas as quais crescem agregadas aos postes de sinalização noturna da pista de pouso do Aeroporto Internacional do Galeão, os quais se encontram cravados na abertura do estuário do Rio Irajá.

Como controle, amostras da mesma natureza estão sendo coletadas em estuários não poluídos da Baía de Sepetiba encontrando-se em fase de análise no laboratório.

A Tabela 3 apresenta um resumo preliminar dos resultados obtidos até agora, nas duas estações de coleta do estuário do Rio Irajá.

A concentração média de Cromo nas partículas em suspensão nas duas estações é comparável com aquela encontrada em outros estuários contaminados (3), o mesmo acontecendo com o tecido mole das cracas cuja concentração média de Cromo está situada dentro da faixa encontrada em tecido mole de moluscos oriundos de estuários situados em zonas industrializadas (5).

Os valores normais de Cromo total para sedimento em estuário não poluído segundo Taylor (6) se situam entre 1,6 e 8,4 ug Cromo/g de peso seco enquanto que os valores encontrados para Cromo em sedimento no estuário do Rio Irajá estão numa ordem de grandeza acima. Nas plantas não nos foi possível achar dados comparativos na literatura. O metal está sendo carregado pelas águas durante a préamar e sendo depositado nas margens, já que o aporte de Cromo pelas águas das chuvas é insignificante (da ordem de 0,02g de cromo/m²). Existe portanto uma mobilização do Cromo do meio para os sistemas vivos analisados, sendo que após decomposição dos mesmos o metal se torna novamente disponível para o ambiente.

No caso das plantas se a mobilização é feita através de processos ativos a partir do cromo disponível no meio não está havendo realmente um fator de transferência cumulativo do solo para a planta já que a relação de concentração entre os 2 sistemas é menor do que 1. Por outro lado níveis preliminares de Cromo em plantas da Baía de Sepetiba mostram valores 10 vezes inferiores aos encontrados no estuário.

A craca sendo um crustáceo filtrador pode retirar alimento tanto das partículas em suspensão como diretamente da água. Nesta última hipótese estaria realmente havendo um fator de concentração elevado em relação ao disponível no meio, já que as concentrações de Cromo na água do estuário devem estar além do nosso limite de detecção (0,05mg/ml).

Experiências em laboratório usando ⁵¹Cr na forma cromato estão sendo realizadas com a finalidade de esclarecer quais as vias de incorporação do metal no animal, a sua capacidade de incorporação e liberação do metal no meio, bem como a forma química preferencial de acúmulo neste organismo biológico.

A Figura 3 mostra resultados preliminares dessas experiências onde uma craca foi mantida em contacto com água do estuário livre de partículas contendo ⁵¹Cromo durante 22 dias, a qual, posteriormente foi colocada em água do mar isenta de ⁵¹Cr.

Pelos resultados obtidos observamos um acúmulo ativo a partir da água, o qual durante o processo de descontaminação mostra uma eliminação rápida do metal nos primeiros dias com tendência a se manter constante após 20 dias do início da descontaminação.

A curva com valores menores representa uma casca de craca colocada no meio com o objetivo de se avaliar a capacidade de retenção da mesma mostrando um processo passivo de adsorção uma vez que a atividade do ⁵¹Cromo se manteve praticamente inalterada durante a experiência inclusive após o processo de descontaminação. Outras experiências estão sendo realizada para confirmação desses resultados de incorporação do metal diretamente através das águas e também através de partículas em suspensão marcadas com Cromo hexavalente.

CONCLUSÕES

- 90% do Cromo lançado pela indústria estudada se encontra na forma hexavalente.
- Existe uma remoção rápida de Cromo total da água e retenção no sedimento e partículas em suspensão pelo menos por 2 processos físico-químicos redução e adsorção da forma hexavalente.
- As partículas em suspensão na água constituem o compartimento mais importante do Cromo até a Baía da Guanabara na altura do estuário do Rio Irajá.
- O Cromo das partículas está sendo transferido para os sistemas biológicos do estuário, os quais poderiam funcionar como indicadores biológicos do metal poluente já que os níveis de Cromo nas cracas e vegetais são uma ordem de grandeza acima dos níveis normais com uma variação em torno da média muito maior que aquela encontrada em ambientes aquáticos não industrializados (Baía de Sepetiba e Coroa Grande).
- Experiências de laboratório com ⁵¹Cr estão sendo realizadas com cracas para confirmar a existência de fatores de concentração do Cromo em suas duas formas químicas (Cr⁶⁺ e Cr³⁺) a partir da quantidade do metal disponível no meio.

BIBLIOGRAFIA

1. Mearns, A.J.; Oshida, P.S.; Sherwood, M.J.; Young, D.R. and Reish, D.J. (1976). Chromium effects on costal organism. *Journal Water Pollution Control Federation*, 48, 8, 1929-1939.
2. National Academy of Sciences (1974). National Research Council – Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants – Chromium – its medical and biological effect.
3. Manual of Standard Procedure (1967). Health and Safety Laboratory, edited by John H. Harley – USAEC, New York – E.Ra-06-01.
4. Pankow, J. F. and Janner, G.E. (1974). Analysis for Chromium traces in natural waters. Part 1 – Preconcentration of chromate from ppb levels in aqueous solutions by ion exchange. *Analitica Chimica Acta*, 69, 97-104.
5. Phelps, K.D., Gelek Gregory and Lapan Jr., R.L. Assessment of heavy metal distribution within the food web. *Marine Pollution and Marine Waste Disposal – Proceedings of the 2nd International Congress, San Remo, 17-21st Dec., 1973.*
6. Taylor, D. Distribution of heavy metals in the sediment of an unpolluted estuarine environment. *The Science of the Total Environment*, 6 (1976) 259-269.

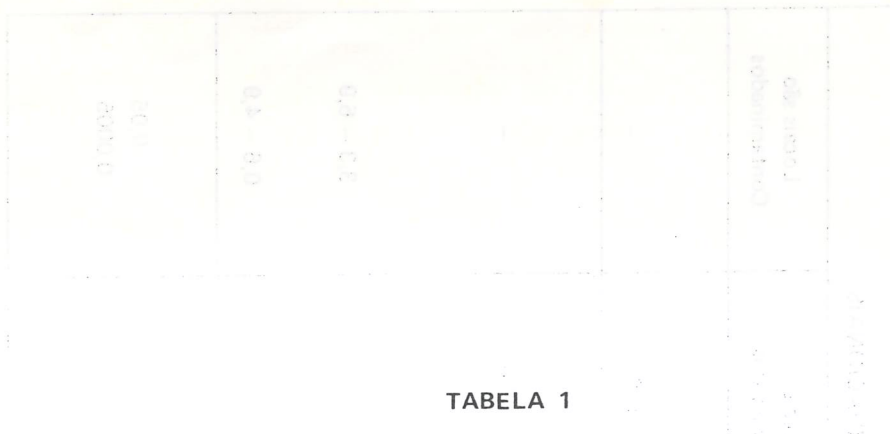


TABELA 1

FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CROMO
E DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE Cr (VI) E Cr (III)
NA ÁGUA DO AFLUENTE DO RIO IRAJÁ

Estação	Total (ugCr/ml)	% Cr (VI)	% Cr (III)
3 (150m)	105 – 1855	81,0 – 96,5	2,0 – 17,0
4 (300m)	0,13 – 49,2	34,0 – 92,4	7,7 – 66,0
5 (600m)	0,10 – 0,26	12,5 – 60,0	40,0 – 87,5

TABELA 2

CONCENTRAÇÃO DE CROMO EM SERES VIVOS E NA ÁGUA
DO AFLUENTE DO RIO IRAJÁ

PEIXES (<i>Poecilia reticulata</i>)		PLANTAS (<i>Paspalum vaginata</i>)	
Peixe inteiro (ugCr/g peso seco)	40,0	Folhas (ugCr/g peso seco)	17,0
Conteúdo abdominal (ugCr/g peso seco)	83,6	Talos (ugCr/g peso seco)	7,6
Peixes sem conteúdo abdominal (ugCr/g peso seco)	23,3	Raízes (ugCr/g peso seco)	49,8
Água (ugCr/ml)	0,09	Cr material morto Cr material vivo	$\frac{16,77}{7,44} = 2,25$
		Água (ugCr/ml)	0,09

TABELA 3
CONCENTRAÇÃO DE CROMO (ug/g peso seco) EM COMPARTIMENTOS FÍSICOS E BIOLÓGICOS

ESTUÁRIO NA BAIÁ DE GUANABARA			PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS			
Material	Ponto longe da costa	Ponto na costa	Material	Locais Contaminados	Locais são Contaminados	
Partículas em suspensão	20 - 224 (136,5)	165 - 825 (535)	Partículas em suspensão (Seston) USA	88 - 186	-	
Cracas Tecido Mole	8,3 - 27,6 (19,8)	-	Molusco (Tecido Mole) USA	10,5 - 25,0	-	
Casca	4,7 - 10,6 (9,4)	-	Molusco (Tecido Mole) USA	-	3,3 - 6,9	
Vegetal Folha Caulo	- -	7,3 - 9,0 8,9 - 12,3	Peixes (Tecido Mole) Israel	-	0,6 - 4,9	
Serrapilheira	-	83,7 - 187,0				
SOLO TOTAL SOLO TROCÁVEL	- -	88,0 0,26	Água (ug/ml) Natural Mar		0,05 0,0005	
Rio Irajá	Água Part. susp.	0,012 1817				
		ug/ml ug/g peso seco				

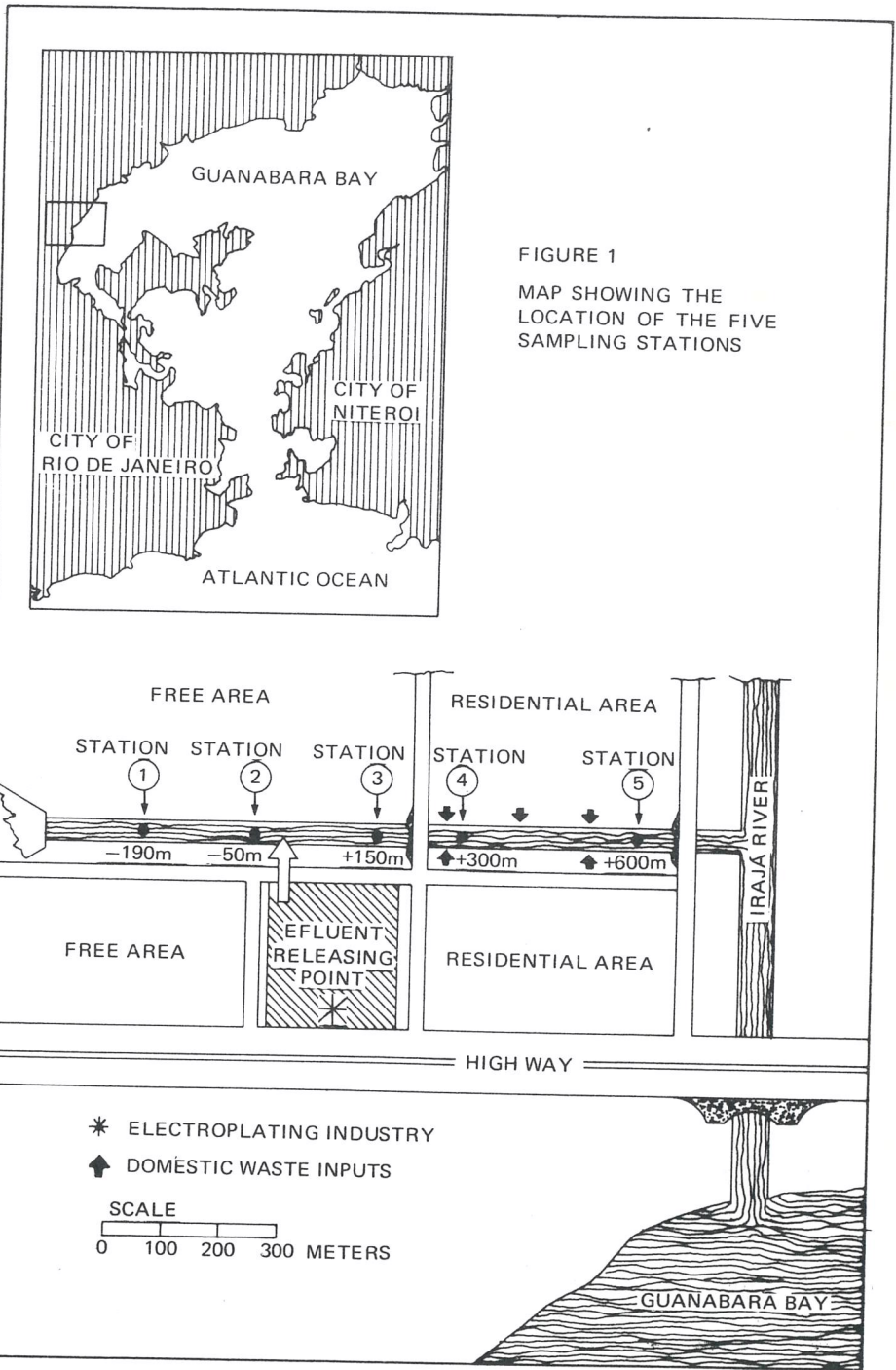
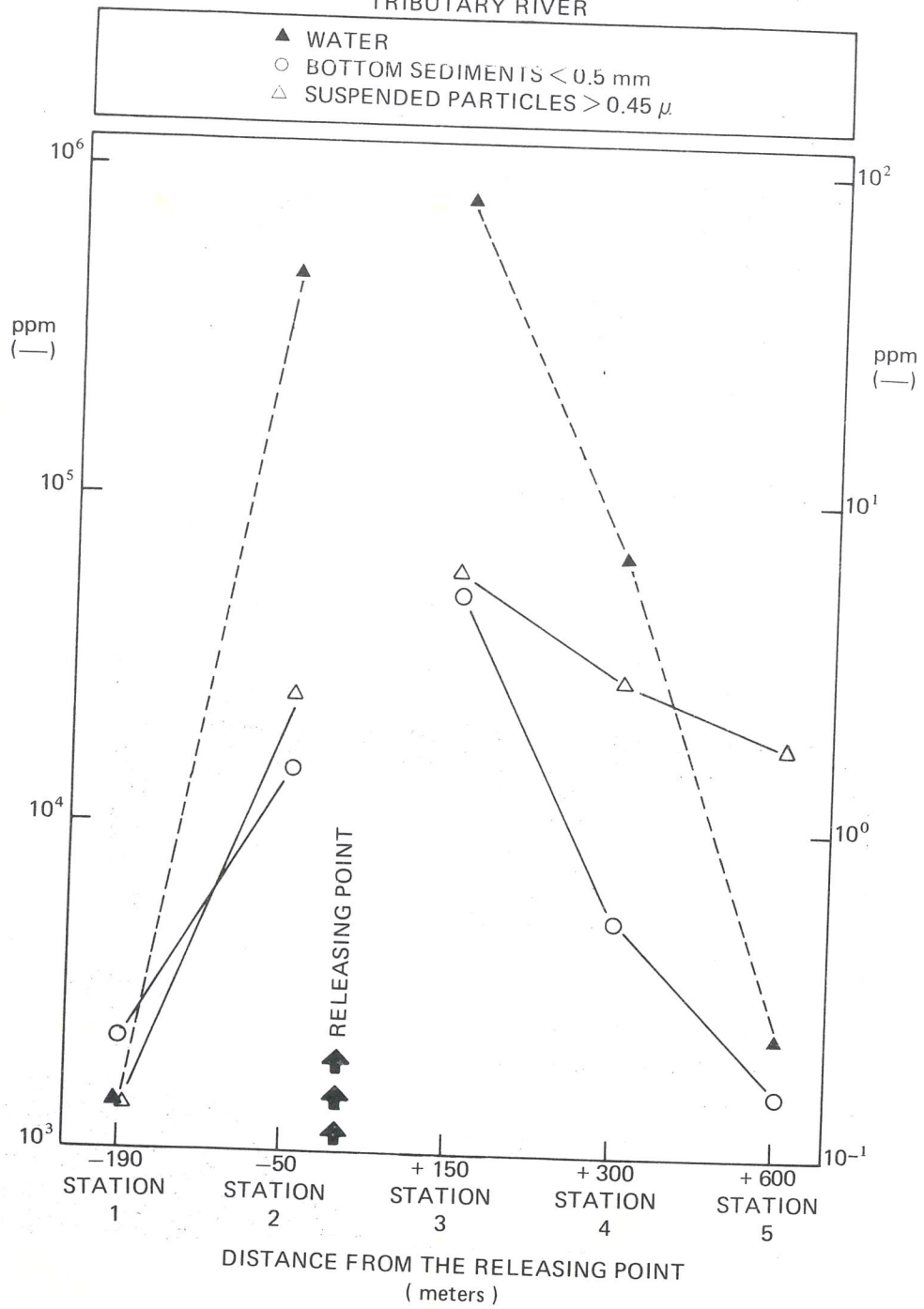
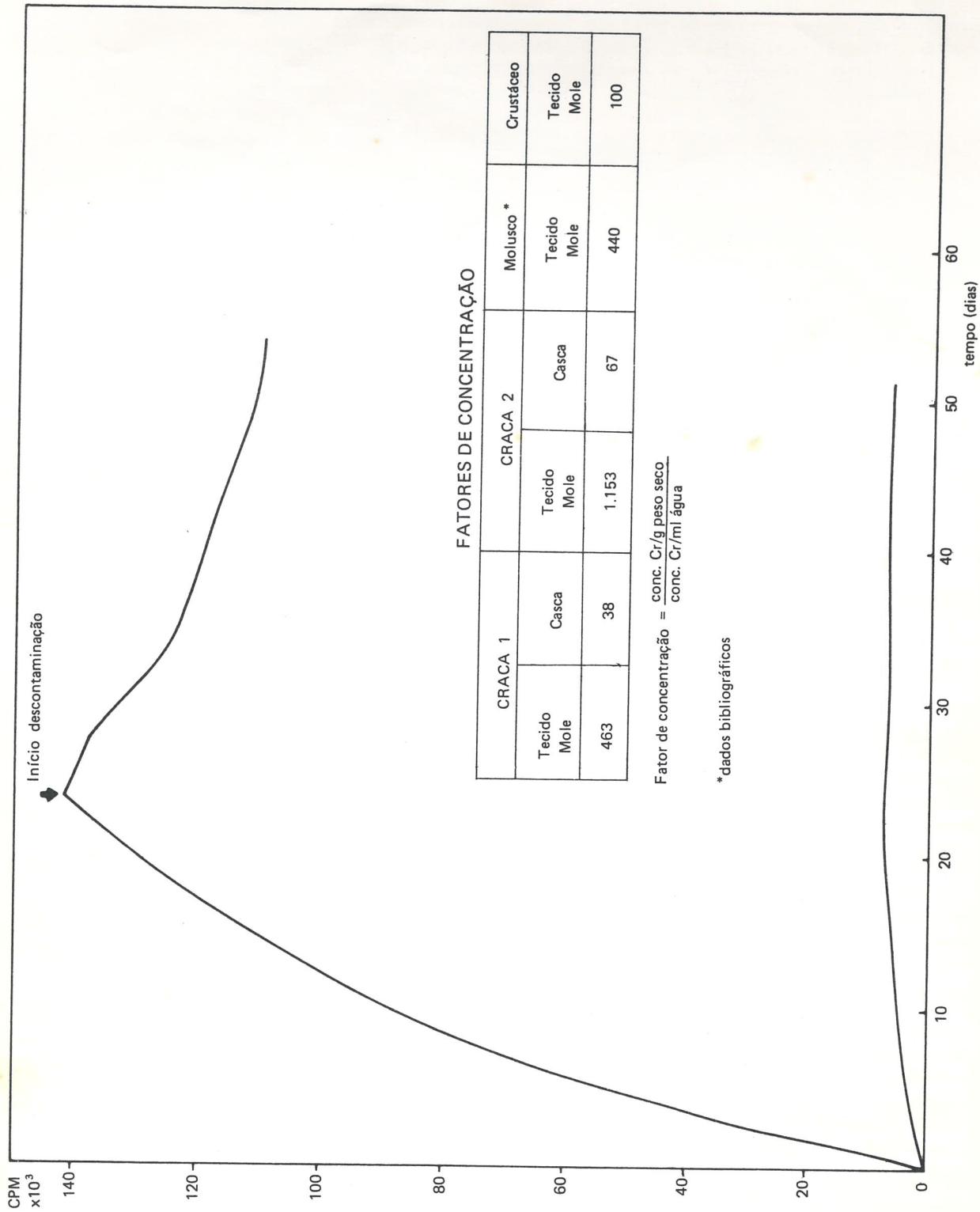


Figure 2

MEAN DISTRIBUTION OF TOTAL CHROMIUM
CONCENTRATION BY COMPONENT IN THE
TRIBUTARY RIVER





DETECÇÃO DE MERCÚRIO EM TECIDOS DE PEIXES

Ruth de Gouveia Duarte
Escola de Engenharia de São Carlos

Eu sou do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, onde sou docente. Tenho muito prazer de estar aqui mas estou preocupadíssima em falar para tantos profissionais porque não sei se tenho alguma contribuição para vocês.

Vejam porque: Primeiro: a minha pesquisa é apenas um humilde trabalho acadêmico, que serviu como dissertação de Mestrado. Segundo: Ela foi concluída em 1976 e, portanto, já está distante no tempo.

Ora, os dados do meu trabalho já são antigos e muito provavelmente não são os mesmos os teores de mercúrio dos peixes das mesmas espécies do mesmo rio estudado, porque não devem ser as mesmas as condições ambientais.

Por isso, acredito que o que talvez possa ter algum interesse é o motivo que me levou a fazer o trabalho, como e porque ele foi feito, onde foi feito e a partir dos dados encontrados o que pude concluir. Talvez a metodologia usada e a técnica escolhida possa fornecer alguma contribuição.

Quando meu trabalho foi iniciado, pouco se falava da problemática do mercúrio e dos metais pesados, pelo menos no Brasil. Foi uma chance excelente que meus mestres me deram de partir para esse campo de pesquisa.

Não me cabe mérito na escolha do assunto; ele me foi sugerido por meus professores que veem bem mais longe do que eu, mas que me fizeram ficar apaixonada pela idéia e preocupadíssima com os metais pesados como poluidores do ambiente.

Eu disse que a parte experimental do trabalho foi concluída em 1976, mas ele foi iniciado em 1973 e proposto à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo em fins de 1972 como bolsa de mestrado.

Já em 1972, ainda aluna da graduação da Universidade fiz, com mais duas colegas, um Levantamento Bibliográfico sobre *Poluição por Metais Pesados em Ambientes Aquáticos*, que serviu como trabalho de formatura. A literatura sobre o assunto é muito vasta por isso a pesquisa bibliográfica demandou tempo e paciência, mas foi excelente subsídio para o trabalho de pós-graduação.

A proposição da pesquisa acadêmica foi: Detectar mercúrio em uma amostra composta de 32 indivíduos através de 64 análises de tecidos de peixes de quatro espécies do Rio Mogi-Guaçu, através da técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica. Com qual objetivo? Verificar se os teores de mercúrio encontrados seriam maiores ou menores que 0,5ppm — que é o nível permissível da Organização Mundial de Saúde — para se concluir da periculosidade ou da "inocência" da população de peixes do Rio Mogi Guaçu das espécies estudadas.

Porque o mercúrio? Porque em peixes? Porque em tecidos diferentes? Porque o Rio Mogi Guaçu? Porque as espécies selecionadas? Porque a técnica de espectrofotometria de absorção atômica? E porque absorção atômica sem chama?

Vamos por partes: O mercúrio primeiro.

As autoridades sanitárias de todo o mundo estão preocupadas com a contaminação ambiental por metais pesados em geral e, em particular, com a contaminação de águas de rios por despejos industriais ou resultante de atividades agrícolas contendo mercúrio, porque além dele ser o *mais tóxico dos metais pesados* é ainda *cumulativo* em animais e homens por longos períodos de tempo.

Acontece porém que o mercúrio presente na natureza não se origina apenas da poluição, ou seja, de fontes artificiais, mas também ele pode ser proveniente de fontes ditas naturais. O assunto então deve ser muito bem estudado para que os poderes competentes — através das autoridades sanitárias — possam exercer *efetivo controle* sobre as fontes artificiais de contaminação.

Pareceu aos meus mestres que seria uma contribuição à saúde pública, uma dissertação de mestrado no assunto; a Fundação de Amparo à Pesquisa aprovou o pedido de bolsa e eu me beneficieei da visão de todos eles enveredando pelo interessante estudo da poluição e pelo fascinante mundo da proteção ambiental.

Por favor, professor, a transparência nº 1.

F O N T E S	N A T U R A I S	Terrenas	Intemperismo de Rochas e Minerais
			Atividades Vulcânicas
			Desgaseificação do Magma
		Extra Terrenas	Meteoritos
			Côndrulas
	T I F I C I A I S		± 80 diferentes tipos de indústrias
			Combustão de carvões fósseis
			Defensivos agrícolas
			Laboratórios de: pesquisa, médicos, farmacêuticos, dentários

O mercúrio encontrado no ambiente pode então provir dessas fontes naturais e de fontes artificiais. Não é fácil distinguir entre as fontes, mesmo porque os teores naturais variam muitíssimo.

Quanto às fontes naturais, segundo Joensu, cerca de 230 toneladas métricas anuais de mercúrio provêm do intemperismo. Não há dados de teores provenientes de atividades vulcânicas e de desgaseificação do magma.

É insignificante a contribuição de fontes não terrenas.

Em rochas lunares há de 0,90 a 5,3 ppb e a perda média é estimada em 10^{12} átomos/cm² em 10^6 anos.

A grande contribuição é das fontes artificiais. Segundo a OMS até 1972, anualmente, os efluentes industriais lançaram no ambiente 10.000 toneladas de mercúrio.

Vejam que cerca de 80 tipos de indústrias utilizam mercúrio pelo menos de 300 formas diferentes.

As grandes poluidoras são as indústrias de obtenção de cloro e alcalis onde, para obtenção de cada tonelada métrica de cloro ou de cloretos são perdidas 100 gramas de mercúrio. Como exemplo: observações feitas, no Canadá em 1969, mostraram que cerca de 100.000 quilogramas de mercúrio são usados anualmente nas indústrias de cloro e alcalis.

Outras indústrias poluidoras são as de aparelhos elétricos, indústrias de feltro, manufatura de instrumentos científicos, de lâmpadas fluorescentes e de neón, fabricação de amálgamas, douração a fogo, fundição de bonze, materiais e produtos cirúrgicos, medicamentos, cosméticos, detonadores e cápsulas de percussão, na célula da bateria seca de Ruben, na fermentação da cerveja, tintas para pintar cascos de barcos e navios, etc.

Das 10.000 toneladas de mercúrio que o homem anualmente lança no ambiente, cerca de 4.500 provêm da combustão das minas de carvão fóssil. Esta é uma das maiores senão a maior fonte de mercúrio e as estatísticas de consumo industrial não costumam incluí-la como fonte artificial, segundo Vostal e Clarkson.

A mineração e refinação do cinábrio, que são a principal fonte perigosa de exposição e que constituem importante problema de saúde ocupacional, não são problemas brasileiros.

Porém também há problema de saúde ocupacional para os indivíduos que trabalham em laboratórios científicos inclusive, Bidstrup relata que foram encontrados casos de envenenamento crônico por mercúrio em pessoas trabalhando num laboratório de universidade e deduziu-se a partir das biografias de Pascal e de Faraday que ambos sofreram de envenenamento crônico por mercúrio, embora não tivessem dado conta da causa dos seus sintomas.

Também grande fonte artificial de mercúrio são os inseticidas mercuriais que foram usados em quase todo mundo como defensivo agrícola em lavouras, mas estão proibidos para esse fim na maioria dos países.

No Brasil foi proibido em 1975, só podendo ser utilizado para fumigar sementes e outras partes de vegetais utilizados para plantio.

Acontece que muito fungicida mercurial de livre comércio até 75, deve ter sido estocado principalmente por horticultores, além de poder fraudulentamente estar sendo usado em plantações o mercurial que só poderia ser usado para sementes de plantio.

E há outro problema ainda: há um trabalho muito bom do Imre em que ele mostra que o mercúrio usado para desinfetar as sementes de plantio passam para as camadas friáveis do solo e daí para os reservatórios de água.

Muito mercúrio já foi lançado nos ecossistemas aquáticos e veem sofrendo metilação através de todos esses anos. Sabe-se que mesmo que seja cessada toda contaminação mercurial de um reservatório de água ele permanecerá contaminado por 10 a 100 anos.

Um dos grandes problemas da contaminação ambiental por mercúrio está presa ao fato de embora o mercúrio elementar ser quimicamente não reagente e ser atóxico, ao ser oxidado ao estado mercúrico se torna veneno celular *inespecífico mas altamente potente*. Na água o mercúrio inorgânico passa a orgânico através de processo enzimático e químico. Bactérias anaeróbias transformam o mercúrio inorgânico e o fenil mercúrio no altamente tóxico *metil mercúrio*. *Despejos não tratados favorecem a metilação pois ela se dá em condições de anaerobiose*. A maior parte do mercúrio presente nas águas, nos vegetais e nos animais aquáticos encontra-se na forma de metil mercúrio, e é pela cadeia alimentar alga-peixe-homem que, via de regra, o mercúrio chega ao homem.

Os danos que o mercúrio causa ao homem são permanentes e não existe nenhum tratamento a não ser a prevenção. Os danos podem ser agrupados em:

1) *Desordens cromossômicas*. Induzindo a C mitose, a poliploidia a aneuploidia. Alguns dos compostos são responsáveis por anormalidades cromossômicas e por alterações do número de cromossomas, além de reagir com o DNA, portanto sendo responsável por descendência anormal.

2) *Efeitos teratogênicos*. O feto é uma faixa importante nas intoxicações pois o metil mercúrio ultrapassa a barreira placentária mesmo quando a mãe não apresenta sintomas do mal. O feto acumula 28% mais mercúrio que a mãe, provavelmente porque como corpo estranho desenvolve polaridade negativa que atrai o mercúrio, íon positivo.

3) *Perturbações neurológicas*

O metil mercúrio causa dano ao cérebro, apresentando mudanças degenerativas nas intoxicações sérias. Exposição pré-natal causa retardamento mental com paralisia cerebral. Ele não causa inflamação mas degeneração, *lesando irreversivelmente o sistema nervoso central*.

Sendo o mais tóxico dos metais pesados e causando lesões irreversíveis em dosagens pequenas (ppm) e estando presente em quase todos os ecossistemas, o mercúrio deve ser *detectado* em especial nos ambientes aquáticos e nos peixes que vêm sendo os grandes depósitos do metil mercúrio.

Depois dos clássicos de envenenamento na Suécia, no Japão (com o mal de Minamata), em Niigata, no Iraque, no Paquistão, na Guatemala, nos Estados Unidos, no Canadá, em Gana e na enseada dos Tainheiros no Brasil, ninguém pode ignorar o perigo dos mercuriais, por isso, parece bem justificado que meus professores me sugerissem esse trabalho.

Quais os critérios adotados para a escolha do local, dos peixes e da metodologia?

Na região de minha cidade São Carlos, no estado de São Paulo, o rio que possui maior volume de água é o Mogi Guaçu, que dista em média de São Carlos 27km.

Rio ainda piscoso, tem atraído moradores da região toda, de várias cidades para pesca amadora, além disso muitos pescadores profissionais tiram seu sustento do Mogi e ele tem *contribuição importante no estoque pesqueiro do estado*. Como várias indústrias lançam seus efluentes nesse rio e como em ambas as suas margens há centenas de propriedades agrícolas que devem ter usado fungicida mercurial, pensou-se que seria interessante conhecer o teor de mercúrio desse ecossistema. De fácil acesso para mim, seria relativamente simples a coleta das amostras.

Como é um rio muito grande, foi preciso determinar o local para retirada dos peixes e escolhemos dois trechos:

O trecho I – à juzante da cachoeira das Emas no local conhecido como Santa Henriqueta.

Trecho II – 5km à montante da Cachoeira das Emas.

Haveria diferença expressiva de teores de mercúrio entre esses dois trechos?

Porque então detectar mercúrio em peixes e quais peixes?

Além do peixe ser um excelente indicador das condições sanitárias de um manancial, é um alimento de alto valor proteico, barato, se comparado com o preço das carnes e saboroso. No entanto, em nossa dieta alimentar carente de proteínas pouco comparece o peixe.

É preciso que a população seja estimulada a usar esse alimento. Mas, sensibilizada, alarmada com as notícias que nossos meios de comunicação vêm veiculando, é pouco provável que o brasileiro se proponha a comer peixe.

Os jornais e a TV têm alarmado o povo com notícias sensacionalistas sobre poluição das águas e contaminação do pescado. Dados falsos, falhos, alterados, sensacionalistas e imprecisos são divulgados pelos leigos. E nós profissionais, o que temos feito? Qual nossa posição frente à população? Nós temos nos preocupado em esclarecer a população, em apresentar soluções ou nossos trabalhos são apenas divulgados à comunidade científica?

Então, eu me preocupei em conhecer o teor de mercúrio dos peixes do Mogi Guaçu, não só com objetivo científico mas preocupado em saber se haveria ou não problema no consumo dos seus peixes.

E então, que peixes analisar?

Por favor professor a segunda transparência.

O S T A R I O P H Y S I	Ordem Cyprini- forme	Subordem Characoi- dei	Família Prochilo- dontindae	Subfamília Prochilo- dontinae	Prochilodus scrofa (Curimbatá)
			Família Curimati- dae	Subfamília Curimatin- nae	Curimatus elegans (Sagüiru)
	Ordem Siluriforme		Família Pimelo- dontindae	Subfamília Sorubini- nae	Hemisorubim platyrhynchus (Jurupoca)
				Subfamília Pimelodi- nae	Pimelodus maculatus (Mandi)

90 a 95% dos peixes das águas doces do Estado de São Paulo são teleósteos e deles foram escolhidas estas duas ordens: cypriniformes e siluriformes. Juntas essas duas ordens formam a super ordem Ostariophysi à qual pertencem 85% dos peixes da água doce do Brasil.

Gênero e espécie, foram selecionados, havendo dois representantes dos cypriniformes: o *Prochilodus scrofa* (o popular curimbatá) e o *Curimatus elegans* (que é o sagüiru) e dois dos siluriformes, o *Hemisorubim platyrhynchus* (conhecido como Jurupoca) e o *Pimelodus maculatus* (o saboroso mandi).

Vejamos cada um deles:

1) *O Prochilodus scrofa*: O curimbatá é o peixe mais encontrado na bacia superior do Paraná, sendo pescado em todo o ecossistema formado pelo Mogi-Pardo-Grande e muito especialmente na Cachoeira das Emas onde é capturado o ano inteiro.

É um peixe migrador, de piracema, lótico, reofílico e iliófago — quando alevino, quando jovem, e quando adulto é comedor exclusivo de lodo. É no lodo dos rios que se acumula o mercúrio, devido ao seu peso, por isso ocorreu a pergunta: haveria maior teor de mercúrio numa espécie de peixe tipicamente iliófago? E sendo o curimbatá importantíssimo no estoque pesqueiro, não só da bacia mogiana mas de todo o Estado de São Paulo, comedor exclusivo de lodo, pareceu necessário que ele figurasse no trabalho.

2) *Curimatus elegans*: De pouco valor comercial, o sagüiru é bastante pescado por amadores, por ser encontrado o ano inteiro. Embora viva muito bem em águas paradas, o sagüiru utiliza-se das correntes para fazer pequenas sortidas. Nos primeiros 30-50 dias de vida, o sagüiru é fito e zooplânctófago e é somente depois da perda dos dentes, aos 50 dias, que passa a se alimentar de lodo, procedendo assim até o final de sua vida.

Apesar de não ter grande valor comercial, o sagüiru foi incluído neste trabalho por ser predado pelo Dourado, importante espécie no mercado, que devido ao seu tamanho não pode ser analisado, pois seria difícilimo seu transporte e armazenamento.

3) *Hemisorubim platyrhynchus* (Jurupoca): É o menor representante da família Sorubiniinae, à qual pertencem peixes como o Jaú, Pirarara, Suribin, Pintado — espécies de grande valor comercial, porém de porte grande demais para entrarem no presente trabalho, por motivos de ordem técnica. O estudo de uma espécie de pequeno porte, de relativo valor comercial, pertencente a uma família de grande presença no estoque pesqueiro, parece interessante, porque os hábitos desses peixes todos da família Sorubiniinae são muito semelhantes.

O jurupoca ocorre com bastante freqüência no Rio Mogi Guaçu, especialmente durante a época das chuvas, quando o rio está com suas águas barrentas. Alimenta-se de pequenos peixes que se refugiam em pedras do fundo do rio, ingerindo, pois, não só peixes menores, mas também muito lodo de pedras.

4) *Pimelodus maculatus* (Mandi): O mandi é muito abundante na Bacia Mogiana, é apreciadíssimo não só pela população ribeirinha, como encontra ainda fácil comércio em centros mais populosos. É migrador, peixe de piracema, que só se reproduz em águas correntosas. Lótico e de hábitos bentônicos, pois vários exemplares mostraram no estômago areia, pedrinhas e quirera. Entretanto, segundo H. Nomura, 1973, a anatomia de seu trato digestivo mostra estar adaptada a uma dieta com predominância de matéria animal.

O MÉTODO DE ANÁLISE

Porque a escolha da técnica de espectrofotometria de absorção atômica?

Não existem métodos ótimos para dosagem de chumbo, cádmio e mercúrio.

Para o mercúrio as técnicas de ativação neutrônica ou os métodos baseados na absorção atômica, são segundo a Organização Mundial de Saúde, os melhores.

A absorção atômica com chama é um método muito rápido mas carece de sensibilidade para análise de resíduos de tecidos. A absorção sem chama é método quase padrão para laboratórios oficiais. A técnica é exaustiva e requintada e, bem por isso, precisa.

Como o Instituto de Física e Química do Campus da USP em São Carlos possui um Espectrofotômetro de Absorção Atômica que foi colocado à nossa disposição para o trabalho e também a CETESB gentilmente nos cedeu o uso do seu espectrofotômetro, pudemos nos dar ao luxo de usar essa requintada técnica.

Sendo um dos dois métodos apresentados como dos melhores e havendo a disponibilidade de uso gratuito de dois aparelhos, foi escolhida a técnica de espectrofotometria de absorção atômica. E *sem chama* por causa da necessidade de uma boa precisão e sensibilidade, uma vez que se faz necessário detectar o teor de mercúrio em ppm porque o nível permissível é 0,5ppm.

AMOSTRAGEM

A literatura diz que há uma certa relação entre teor de mercúrio e tamanho dos peixes, com os exemplares maiores e mais velhos tendendo a apresentar valores maiores. Com a idéia de testar essa informação as quatro espécies de peixes escolhidas para estudo, foram subdivididas em oito grupos, quatro de peixes pequenos e quatro com peixes grandes.

Por favor a transparência seguinte.

SAGUIRUS	Pequenos: < 6 cm	Grupo 1
	Grandes: > 12 cm	Grupo 2
CURIMBATÁS	Pequenos: < 12 cm	Grupo 3
	Grandes: > 26 cm	Grupo 4
MANDIS	Pequenos: < 14 cm	Grupo 5
	Grandes: > 24 cm	Grupo 6
JURUPOCAS	Pequenos: < 14 cm	Grupo 7
	Grandes: > 30 cm	Grupo 8

Um sagüiru é grande, é adulto, quando mede 10 a 14 cm; e um curimbatá, mandi ou jurupoca desse mesmo comprimento é pequeno, é jovem.

Então o critério pequeno ou grande é função do tamanho que cada peixe atinge quando adulto. Ao grupo nº 1 pertenceram os sagüirus menores que 6cm, ou seja peixes pequenos, jovens.

Os sagüirus maiores de 12cm pertenceram ao grupo nº 2, peixes grandes.

Os curimbatás pequenos, grupo nº 3, mediam menos que 12cm e os do grupo 4 mais de 26cm.

Os mandis do 5º grupo, pequenos mediam menos que 14cm e os grandes, grupos 6 mais que 24cm.

Os jurupocas pequenos pertenciam ao 7º grupo quando mediam menos que 14cm e os mais que 30cm, compuzeram o 8º grupo.

A CAPTURA E O TRANSPORTE

Os métodos usados na captura foram os tradicionalmente empregados pelos pescadores profissionais de nossos rios. Assim, todos os peixes foram capturados por tarrafa ou por rede de espera. Com a tarrafa foram apanhados os sagüirus grandes e pequenos e os curimbatás pequenos, ao passo que as redes de espera (que passavam a noite no rio) capturaram os curimbatás maiores e todos os de couro (Mandis e Jurupocas grandes e pequenos). Duas malhas diferentes foram utilizadas para a captura de peixes menores e maiores. Após a captura, os peixes eram preparados para o transporte. Tal preparo consistia na seleção, obedecendo à amostragem adotada e na colocação dos peixes em sacos plásticos os quais eram, por sua vez, etiquetados com código próprio para a identificação e acondicionados em conservadoras de isopor, com pedaços de gelo, sendo então imediatamente transportados para o laboratório.

Uma vez trazidos para a margem do rio, os peixes eram ali mesmo selecionados por tamanho e separados em 8 grupos. Todos eles eram numerados no grupo e procedia-se a um sorteio com o uso da tabela dos números

aleatórios, com o cuidado de não tomar mais que 50% de cada grupo. De cada exemplar selecionado se procurava um similar para haver uma repetição. Exemplo, dois sagüirus de 4cm, portanto pequenos, retirados naquele dia do mesmo trecho do rio. Foram sempre examinados dois peixes da mesma espécie, do mesmo trecho do rio, capturados no mesmo dia.

Por uma questão de tempo não vou descrever a técnica do preparo da amostra, digestão e do procedimento experimental, pois tomaria muito tempo. A bibliografia disponível trata do assunto, e eu estou à disposição de vocês para lhes fornecer quer as referências bibliográficas, quer para lhes descrever a técnica. Se alguém tiver interesse, me procure por favor, inclusive tenho comigo um esquema de equipamento e uma xerox do manual que acompanha o espectrofotometro.

Justificados a escolha e o método, resta lhes mostrar os resultados.

Os resultados vou projetar logo mais através de uma tabela, na qual foram colocados os teores de mercúrio expressos em microgramas de mercúrio por grama de amostra, calculados de acordo com a expressão.

Por gentileza a transparência seguinte

$$\mu\text{g Hg/g amostra} = \frac{\mu\text{g na alíquota usada} \times 100}{\text{peso da amostra (g)} \times \text{alíquota}}$$

O tratamento estatístico foi feito através de análise de variância dita modificada, com um split-plot que permite fazer uma ou mais partições quando as precisões de medidas são diferentes. No caso "entre" peixes e "dentro" de peixes, isto porque foram feitas duas medidas para cada um dos exemplares de peixe: vísceras e tecido muscular. Ora, neste caso são duas medidas de um mesmo peixe e, portanto, têm ambas a mesma precisão; são medidas "dentro" de peixes. Por outro lado, foram examinados peixes de dois tamanhos, de duas ordens, de quatro espécies e com uma réplica; então, estas medidas não têm a mesma precisão que as anteriormente citadas, e como não se pode a priori dizer se isso influi ou não nos resultados, a melhor técnica é usar o experimento split plot, separando os dados em dois grupos.

O nível de significância do Teste de Hipóteses foi fixado em 5%.

A outra transparência por gentileza professor.

ANÁLISE DE VARIÂNCIA, SEGUNDO EXPERIMENTO SPLIT-PLOT

MODELO:

$$X_{ijkLmn} = \mu + A_i + B_j + AB_{ij} + C_{K(j)} + AC_{ik(j)} + D_{1(jk)} + AD_{il(jk)} + e + E_m + EA_{ini} + EB_{mj} + \\ + EAB_{mij} + EC_{mk(j)} + EAC_{mik(j)} + ED_{mL(jk)} + EAD_{mil(jk)} + Z_{ijklmn}$$

Variável: X → Teor de mercúrio em $\mu\text{g/g}$

Onde temos:

Fatores: A_i → Trecho do rio; $C_{R(j)}$ → Espécie de peixes; E_m → Tecido muscular (carne),
(fixos) visceras

B_j → Ordem de peixes; $D_{1(jk)}$ → Tamanho de peixes; R_h → 1ª 2ª Peixes
(1, j, k, l, m, n = 1,2)

Agora a Tabela nº 1, por favor professor.

TABELA Nº 1 – Teores de mercúrio (em micrograma/grama) em tecidos de peixes do Rio Mogi-Guaçu

AMOSTRAS DE PEIXES		TEORES DE MERCÚRIO EM µg/g									
		Escamas					Couro				
		Prochilodus scrofa (Curimbatá)		Curimatus elegans (Sagüiru)		Pimelodus maculatus (Mandi)		Hemisorubim platyrhynchus (Jurupoca)			
	P	G	P	G	P	G	P	G	P	G	
TRECHO II	Tecido	R ₁	0,087	0,084	0,135	0,189	0,103	0,055	0,103	0,072	0,177
	Muscular	R ₂	0,079	0,131	0,185	0,134	0,102	0,091	0,102	0,122	0,183
	Vfsceras	R ₁	0,031	0,062	0,133	0,156	0,025	0,044	0,064	0,064	0,125
		R ₂	0,035	0,038	0,134	0,116	0,031	0,082	0,115	0,115	0,110
	Tecido	R ₁	0,061	0,197	0,133	0,162	0,230	0,172	0,064	0,230	0,124
	Muscular	R ₂	0,116	0,127	0,120	0,243	0,328	0,218	0,108	0,328	0,121
TRECHO I	Vfsceras	R ₁	0,038	0,116	0,042	0,160	0,070	0,045	0,045	0,045	0,116
		R ₂	0,104	0,067	0,034	0,182	0,107	0,168	0,120	0,120	0,078

P = Pequeno

G = Grande

R₁ e R₂ = Repetições

Esta tabela foi subdividida em duas outras, separando-se os trechos: Tabela 2, trecho I e Tabela 3, trecho II. Por favor a Tabela 2, professor.

TABELA Nº. 2 — Teores de mercúrio em tecidos de peixes do Rio Mogi-Guaçu. Trecho I

		TRECHO I i = 1								
		Couro j = 1			Escamas j = 2					
$A_i \rightarrow$		Pimelodus maculatus (Mandi) K = 1		Hemisorubim platyrhinchus (Jurupoca) k = 2		Prochilodus scrofa (Curimbatá) k = 1		Curimatus elegans (Sagüiru) k = 2		
$B_j \rightarrow$		P	G	P	G	P	G	P	G	
$C_k(j)$	$C_k(j)$	L = 1		L = 2		L = 1		L = 2		
Tamanho	L (JK)									
Tecido Muscular	R_1^n	0,055	0,103	0,072	0,177	0,087	0,084	0,135	0,189	
	R_2^n	0,091	0,102	0,122	0,183	0,079	0,131	0,185	0,134	
Visceras	R_1^n	0,044	0,025	0,064	0,125	0,031	0,062	0,133	0,156	
	R_2^n	0,082	0,031	0,115	0,110	0,035	0,038	0,134	0,116	
$X_{ijkl}...$		0,272	0,261	0,373	0,595	0,232	0,315	0,587	0,595	
$X_{ijk}...$		x	0,533	x...2.... =	0,968	0,547			1,182	
$X_{ij}....$		x11 ... =		1,501	x12.... =		1,729			
$X_i.....$		3,230								

Aqui, para qualquer das fontes de variação (trecho, ordem, tamanho, espécie, etc.) foram feitas as somatórias das colunas.

A seguinte transparência, Tabela 3, por fineza, professor.

TABELA Nº 3 — Teores de mercúrio em tecidos de peixes do Rio Mogi-Guaçu. Trecho II

TRECHO II i = 1											
		Couro j = 1				Escamas j = 2					
		Pimelodus maculatus (Mandi) k = 1		Hemisorubim platyrhinchus (Jurupoca) k = 2		Prochilodus scrofa (Curimatá) k = 1		Curimatus elegans (Sagüiru) k = 2			
A _j →	B _j →	P	G	P	G	P	G	P	G		
Tamanho		L = 1	L = 2	L = 1	L = 2	L = 1	L = 2	L = 1	L = 2		
Tecido Muscular	R ₁ ⁿ	0,172	0,230	0,064	0,124	0,061	0,197	0,0133	0,162		
	R ₂ ⁿ	0,218	0,328	0,108	0,121	0,116	0,127	0,120	0,243		
Visceras	R ₁ ⁿ	0,045	0,070	0,043	0,116	0,038	0,116	0,042	0,160		
	R ₂ ⁿ	0,168	0,107	0,120	0,078	0,104	0,067	0,034	0,182		
X _{ijkl} ..		0,603	0,735	0,335	0,438	0,319	0,507	0,329	0,747		
X _{ijk} ...		1,338		0,774		0,826		1,076			
X _{ij}		x21... = 2,112				x 22 ... = 1,902					
X _i		4,014									

Também aqui, para o trecho II, os valores das somatórias foram calculados para o cálculo da soma dos quadrados, que serão vistos na Tabela 4.
Tabela 4, por favor.

TABELA Nº 4 — Fontes de Variação

ANOVA (Analysis of variance)

Fonte de Variação	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	T.S.
1 A	1	0,00960400	0,00960400	4,70	*
2 B	1	0,00000506	0,00000506	$2,5 \times 10^{-3}$	n.s
3 AB	1	0,00299757	0,00299757	1,47	n.s
4 C (B)	2	0,02499582	0,01249791	6,11	**
5 AC (B)	2	0,03581955	0,01790978	8,76	***
6 D (BC)	4	0,02348962	0,00587241	2,87	n.s
7 AD (BC)	4	0,01334363	0,00333591	1,63	n.s
Resíduo	16	0,03272850	0,00204552	---	---
	31	0,14298375	0,00461238	1,81	n.s
8 E	1	0,04316006	0,04316006	113,50	***
9 EA	1	0,00257557	0,00257557	6,77	**
11 EB	1	0,00057601	0,00057601	1,51	n.s
11 EAB	1	0,00070223	0,00070223	1,85	n.s
10 EC (B)	2	0,00874805	0,00437403	11,50	***
10 EAC (B)	2	0,00783083	0,00391542	10,30	***
10 ED (BC)	4	0,01013063	0,00253408	6,66	***
11 EAD (BC)	4	0,00194212	0,00048553	1,28	n.s
Resíduo	16	0,00608450	0,00038028	---	---
	32	0,08175000	0,02355469	---	---
Total	63	0,22473375	---	---	---

G.L. = Graus de liberdade;
n.s. = não significante;
** = significante
T.S. = Teste de significância;
* = pouco significante;
*** = muito significante;
A = Trecho do rio;
B = Ordem de Peixes;
C = espécie;
D = Tamanho;
E_m = Tecido muscular; vísceras.

Esta tabela nos dá as informações para se verificar se há ou não evidência estatística para supor que o teor de mercúrio difira significativamente entre os elementos do conjunto da coluna 1.

Vejam que no fator fixo *partes analisadas*, tecido muscular; vísceras (aqui com letra E) é *altamente significativo* o teste de significância.

Não há, no entanto evidência estatística para se supor que difira significativamente os teores quanto a ordens de peixes (portanto quanto a espécies); quanto a trechos e a tamanhos.

Quando nós resolvemos analisar separadamente as vísceras e o tecido muscular de cada peixe foi pensando em corroborar os dados de Wobeser, Nielsen e Dunlop, os únicos a apresentar análises feitas em separado de tecido muscular e de vísceras. Os demais autores ou não falam com que parte do peixe trabalharam ou quando trabalharam com vísceras (as vezes só com fígado, ou só com rim, etc.) não trabalharam com músculos e vice-versa. A maioria, fala genericamente em peixes, não reportando se a análise foi feita no peixe todo, ou quais partes dele foram tomadas.

Nosso primeiro problema se prendeu ao fato de não poder analisar só o fígado do peixe ou qualquer outro órgão, por questão técnica. Como trabalhamos com peixes muito pequenos, não havia possibilidade de escolher um órgão para estudo, mesmo se tomando todo o conjunto visceral, alguns peixes — sagüirus muito pequenos não tinham quantidade suficiente de vísceras para a análise e tiveram que ser descartados do trabalho.

Quando resolvemos fazer em separado análise de tecido muscular e de vísceras eu não imaginava que não iria "conferir" os dados de Wobeser que de 81 peixes analisados estudou separadamente as concentrações de mercúrio em vísceras e músculos de 14 peixes encontrando o seguinte resultado.

Por favor a próxima transparência.

Peixes n.º	1	2	3	4	5	6	7
Teor de Hg µg/g							
Hg músculo	10,5	10,6	6,1	4,4	5,3	1,2	5,3
Hg fígado	14,3	12,8	13,4	10,4	12,7	1,2	4,9
Hg rins	13,1	21,1	20,5	10,5	9,5	1,2	—

Peixes n.º	8	9	10	11	2	13	14
Teor de Hg µg/g							
Hg músculo	11,2	5,3	1,1	1,5	0,6	1,0	0,5
Hg fígado	16,5	8,7	2,5	1,9	2,5	1,6	1,3
Hg rins	13,4	6,0	1,6	2,3	1,4	1,4	—

Como vocês vêem no peixe n.º 70, o teor de mercúrio é maior nos músculos que no fígado; no peixe 6 é igual e nos demais o teor de mercúrio em músculos é sempre menor que em vísceras.

Agora, por favor novamente a Tabela 1 professor.

Aqui vocês vêem que apenas num dos peixes nossos, o teor de mercúrio encontrado é maior nas vísceras que nos músculos. Em todos os demais dá-se o contrário: há mais mercúrio nos tecidos.

Foi só depois de muito ler e de consultar muita gente, de refazer na CETESB as análises feitas por mim em São Carlos é que confiei nos meus dados.

Realmente há uma explicação para que os músculos dos peixes do Rio Mogi-Guaçu contenham mais mercúrio que as vísceras. O teor de mercúrio dos peixes do Rio Saskatchewan é altíssimo, muitos deles maiores que 10,0ppm, e os teores das espécies estudadas do Rio Mogi-Guaçu são bem baixas (sempre menores que 0,330 µg/g).

Qual seria uma possível explicação para que haja mais do metal tóxico nos músculos dos peixes que em suas vísceras?

Segundo Samuel Branco: O peixe se acha imerso na solução tóxica, isto é, sua intoxicação não depende da ingestão do veneno. O seu contacto é mais direto e permanente. Realmente os peixes de água doce ingerem muito pouca ou nenhuma água: assim mesmo pode ser notado que a eliminação de líquidos, sob a forma de urina, é muito abundante e necessária pois, sendo a pressão osmótica interior muito maior que a do meio, há uma quantidade considerável de água penetrando continuamente no organismo do peixe. Essa entrada contínua de

água se faz principalmente através das brânquias, pois a superfície do corpo, revestida de escamas, é impermeável. A penetração da água, por sua vez, facilita a penetração dos tóxicos, que passam diretamente à circulação das brânquias e daí à aorta dorsal que os distribui imediatamente por todo corpo.

Então, parte do mercúrio pode ir para os peixes através da cadeia alimentar, e parte através da água diretamente.

Como é justamente o tecido muscular que nos serve de alimento é importante que se saiba quanto de mercúrio os músculos do peixe possuem.

Nos peixes analisados no meu trabalho, nenhum deles possui mercúrio em teor perigoso, segundo a OMS.

Quanto ao nível permissível alguns países, principalmente como norma administrativa, estabeleceram níveis máximos de mercúrio permissíveis em peixes, considerando impróprios para o consumo exemplares que tenham teores acima do fixado. Mas esses variam em muitos países.

Cinquenta por cento dos países estabelecem como nível máximo de mercúrio em peixes, 0,5ppm. Em outros países, a diferença oscila entre 0,1ppm e 1ppm. A Organização Mundial de Saúde recomenda também o limite de 0,5ppm.

O maior limite aceito é o da Suécia, que estabelece um teor de 1,0ppm. Os suecos fixaram esse limite com base nos casos de envenamento no Japão, quando do Mal de Minamata. Mas a Suécia fixou seu limite num valor muito alto, criticado por T. B. Eyl, e Neuhaus, que acreditaram tenha havido um engano de cálculo, erro devido ao fato de os suecos considerarem que os níveis fixados pelo Japão haviam sido calculados em peso seco ao invés de em peso úmido, que é o de uso na atualidade.

O Brasil não fixou ainda seu limite, mas tendo em vista a recomendação da Organização Mundial de Saúde de 0,5ppm e acrescido do problema levantado em torno de um possível erro de cálculo na Suécia ao fixar seu valor em 1,0ppm, neste trabalho assumiu-se que o limite tolerável seria 0,5ppm. Porque, por um lado fixar um teor menor que 0,5ppm parece ser a adoção de uma medida excessivamente restrita de proteção e esse excesso de cautela poderia sem necessidade — privar a população de uma das mais importantes fontes de proteínas da alimentação. Isto sem se cogitar a difícil situação em que seriam colocadas as pessoas que vivem da indústria pesqueira se, por excesso de zelo, se fixasse um teor muito pequeno de mercúrio como máximo permissível em peixes. Por outro lado, aceitar-se um limite maior que 0,5ppm parece imprudente, uma vez que a própria Comissão do Codex sobre Pescado e Produtos da Indústria Pesqueira ainda está para formular recomendações sobre os níveis que se podem considerar permissíveis. Essas recomendações terão que ser referendadas pelo Comitê do Codex sobre aditivos alimentares e só então a Comissão FAO/WHO do Codex Alimentarius examinará os limites para uma possível adoção como normas internacionais.

Por favor novamente a Tabela 1.

Todos os peixes examinados para este trabalho têm teor de mercúrio menor que 0,5ppm. No tecido muscular, o menor teor encontrado foi 0,055 $\mu\text{g Hg/g}$ peixe; e o maior teor foi 0,328 $\mu\text{g Hg/g}$ peixe (amplitude de variação = 0,273 $\mu\text{g/g}$). O menor teor de mercúrio encontrado nas vísceras foi 0,025 $\mu\text{g/g}$, o maior 0,182 $\mu\text{g/g}$ (amplitude de variação 0,157 $\mu\text{g/g}$).

Um mandí grande do Trecho II foi o que apresentou o maior teor de mercúrio nos músculos, e um mandí pequeno no Trecho I teve o menor teor encontrado. Para as vísceras, o maior teor pertence a um sagüiru grande do Trecho II, e o menor a um mandí grande do Trecho I. Todos eles, porém, com teores sempre menores que 0,5 ppm, que se aceitou como o maior permissível.

Por isso, são perfeitamente próprios para consumo os peixes das espécies estudadas, do Rio Mogi-Guaçu.

Quanto ao teste de hipóteses usado para que, a partir da minha amostra eu pudesse extrapolar os dados para a população de peixes, ele foi feito com um nível de significância de 5%. Isto significa que há 5% de probabilidades de se cometer um erro de primeira espécie. Vale dizer, se houver erro, será o de se afirmar que existe alguma diferença nas comparações, quando na verdade esta diferença não existe. O tamanho desse erro é de 5%.

Especificamente como a variável X é o teor de mercúrio, ao se comparar dois ou mais parâmetros, haverá 5% de probabilidades de se errar ao dizer que tais parâmetros têm diferença significativa no teor de mercúrio quando na realidade esta não existe.

Como as análises foram feitas em duas porções distintas de cada peixe e estes dois parâmetros têm a mesma precisão de medida, as comparações entre eles foram feitas separadamente. Seguramente esta é a afirmação mais precisa das análises: difere com alta significância o teor de mercúrio nessas duas porções de peixe. Parece que seria bastante interessante aproveitar-se estas informações em futuros trabalhos, já que das variáveis medidas, estas além de serem sumamente importantes para a saúde foram as que no teste F da análise de variância nos deram grande segurança para afirmar que os teores de mercúrio das vísceras são menores que os dos músculos (F = 113,50 — Tabela 4). Foi bastante boa a escolha da metodologia de se separar os músculos das vísceras e analisá-los no mesmos peixes.

No fator A (Trechos)

Embora a soma dos teores de cada trecho dê os valores T.I. = 3,230 e T.II = 4,014 (Tabelas 2 e 3) e a análise de variância nos dê para F o valor 4,70 (Tabela 4), a única afirmativa segura para os trechos é que os peixes analisados do Trecho I contêm menos mercúrio que os do Trecho II, mas não se pode afirmar que o Trecho II esteja mais contaminado, porque os peixes migram, ultrapassando inclusive a Cachoeira das Emas, principalmente nas épocas de reproduções. Contudo, pode-se colocar as questões: estaria o Trecho II mais contaminado? Porque?

No Fator B — Ordem (Siluriformes — couro e Cypriniformes — escamas)

A análise de variância nos dá $F = 2,5 \times 10^{-3}$, o que não nos permite concluir quanto a possíveis diferenças entre as ordens estudadas. Mas acontece que para espécies diferentes há concentrações diferentes de mercúrio, mas não se pode extrapolar para ordens. São muitos os gêneros e as famílias que compõem uma ordem, e as diferenças entre eles podem "compensar" os resultados, não se encontrando as mesmas diferenças entre os peixes de couro em conjunto e os de escama também agrupados. Contudo, pode-se perguntar: *seria interessante analisar grande número de peixes das duas ordens para se verificar se haveria diferença de concentrações de mercúrio entre peixes de escama e de couro?*

Quando do início do trabalho, ao se escolher duas diferentes ordens para o presente estudo, pensou-se que, sendo bastante diferentes os hábitos de vida (especialmente os alimentares) dos peixes de escama e couro (os últimos alimentando-se bastante de lodo), poderia haver indicações estatísticas de diferenças significantes entre os teores de mercúrio nos peixes de ordens diferentes. Mas os nossos resultados não nos permitem sequer levantar hipóteses a respeito.

Fator C – (Espécies)

Prochilodus scrofa (Curimbatá)

Curimatus elegans (Saguiru)

Hemisorubin platyrhinchus (Jurupoca)

Primeledus maculatus (Mandi)

Para as espécies estudadas, a análise de variância dá para F o valor 6,11, o que indica haver evidência estatística para se supor que os teores de mercúrio difiram entre as espécies dentro da ordem. Para se verificar isso, seria necessário trabalhar-se então com mais exemplares de duas espécies, se possível do mesmo gênero ou, ao menos, de uma mesma família, para se comparar melhor os resultados e se pensar em estabelecer diferenças e semelhanças de teores de mercúrio entre peixes com características iguais. Por exemplo, como se comporta o mercúrio em *Curimatus elegans* e *Curimatus gilberti*?

Fator D – Tamanho (Pequeno e Grande)

Os peixes analisados e agrupados segundo o tamanho, em função do maior comprimento que a espécie pode atingir, não autorizam, estatisticamente, a dizer que neles haja diferença significativa nos teores de mercúrio. Acontece, porém, que só se analisou 4 peixes pequenos e 4 peixes grandes para cada espécie, não havendo, portanto, exemplares em toda a curva de crescimento, o que impede uma segura extrapolação dos dados. Wobeser também estranhou no seu trabalho não encontrar maior teor de mercúrio nos exemplares maiores, conforme a literatura relata.

Para se relacionar com segurança tamanho x teores há que se possuir mais amostras de uma mesma espécie para o mesmo tamanho, e procurar ter exemplares de todas as idades (através da curva de crescimento que relaciona tamanho x idade). É bastante lógico pensar-se em encontrar mais mercúrio nos peixes maiores, sendo esse metal cumulativo e seria muito interessante verificar-se essa acumulação em função do tamanho, principalmente porque o mecanismo pelo qual o peixe pode acumular o mercúrio das águas que o rodeiam não foi ainda satisfatoriamente explicado, embora tais acumulações tenham sido confirmadas experimentalmente.

Fator R – 1º e 2º peixes

As repetições feitas, analisando-se dois peixes do mesmo tamanho, da mesma espécie, do mesmo local, apanhados no mesmo dia, não revelaram diferenças significativas nos teores, o que nos dá maior confiabilidade dos dados. De qualquer modo, parece ser sempre conveniente se fazer uma repetição para cada análise.

Então, o que é possível concluir do trabalho feito?

1. Todos os peixes analisados para este trabalho continham teores de mercúrio abaixo do nível permissível pela Organização Mundial de Saúde (0,5ppm). A partir desta amostragem pode-se inferir que são próprios para o consumo – não representando risco alimentar para o homem – peixes do Mogi-Guaçu das espécies: *Prochilodus scrofa* (Curimbatá); *Curimatus elegans* (Saguiru); *Hemisorubin platyrhinchus* (Jurupoca) e *Pimelodus maculatus* (mandi).

2. O teor de mercúrio encontrado nos músculos (carne) é maior que o das vísceras, fator importante porque a concentração é maior exatamente na porção comestível dos peixes, mas não há motivo para alarme, primeiramente porque a concentração, mesmo a do tecido muscular, está abaixo do teor de 0,5 ppm – recomendado como maior nível permissível pela Organização Mundial de Saúde, e também porque esse tipo de concentração (maior nos músculos que nas vísceras) é o encontrado em águas com pequeno teor de mercúrio.

3. A nível de significância de 5%, a análise de variância "modificada" split plot, pelo teste F revela que *não* existe evidência estatística para se supor que o teor de mercúrio difira significativamente para:

– Ordem dos peixes examinados: escamas x couro (Cypriniformes e Siluriformes)

– Trecho do rio de onde foram retiradas as amostras x ordem dos peixes.

– Tamanho (grandes e pequenos) dos peixes examinados x (ordem, espécie).

– Trecho x tamanho x (Ordem; espécie).

– "Entre" os fatores analisados, a saber: trechos, ordens, espécies, tamanhos, repetições.

4. A partir do Teste F, para $\alpha = 5\%$, há evidência estatística na análise de variância para se supor que o teor de mercúrio difira significativamente entre:

– Trechos

– Espécie x Ordem

– Trecho x Ordem (espécie)

5. Através do *fator fixo* porções analisadas dos peixes, a saber, Tecido Muscular e Vísceras (variáveis "dentro" dos peixes) *há significativa diferença* quando $\alpha = 5\%$, no teste F, da análise de variância para os seguintes elementos:

- Tecido muscular x vísceras
- Tecido muscular, vísceras x trechos
- Tecido muscular, vísceras x Ordem x (Espécies)
- Tecido muscular, vísceras x Trechos x Ordens x (Espécies)
- Tecido muscular, vísceras x Tamanho x (Ordens x Espécies).

6. *Não* há evidência estatística para se supor que o teor de mercúrio difira significativamente no teste F, para um nível de significância de 5% na análise de variância com *fator fixo Tecido Muscular, Vísceras*, para os elementos seguintes conjuntos:

- (Tecido Muscular; Vísceras) x Ordem
- (Tecido Muscular; Vísceras) x Trecho x Ordem
- (Tecido Muscular; Vísceras) x Trecho x Tamanho x (Ordem; Espécie).

É o que eu tinha a lhes mostrar, e como disse no início é uma colaboração humilde de um trabalho acadêmico, cuja única contribuição para vocês talvez seja a de recomendar que se analise sempre no mesmo peixe músculo e vísceras em separado.

Ao abrir agora o debate, estou ao dispor para perguntas. Aquelas que eu não souber responder, levarei para o meu grupo de trabalho no Centro de Ecologia Aplicada da Escola de Engenharia de São Carlos, de onde certamente a resposta sairá e eu me comprometo a remetê-la a vocês.

POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA PROVOCADA POR METAIS PESADOS

Celso Maria Queiroz Orsini
Instituto de Física da Universidade de São Carlos

Em primeiro lugar quero dizer da satisfação de estar aqui, de ter tido esta oportunidade dada pela SEMA de participar dessa reunião, e quero até mesmo me congratular com a SEMA, porque não são muitas as vezes em que professores universitários, de grupos de pesquisa, têm oportunidade de debater com o pessoal da área de controle, áreas governamentais, da área de atividades privadas, esses problemas. E realmente, na minha opinião, essa é uma das interações cuja falta vêm entrvando o progresso, ou pelo menos retardando o nosso progresso no combate à poluição. De modo que eu vejo com muita satisfação o fato da SEMA procurar aumentar a interação universidade-sociedade, através de reuniões como esta. Agora vamos mudar de assunto. Acho que vou ser o primeiro a falar sobre poluição do ar, e nesse tema, metais pesados na atmosfera. De início eu quero ressaltar que os metais pesados comparecem na atmosfera quase que exclusivamente nos particulados. As poucas exceções, o mercúrio, o tão malfadado mercúrio, que realmente comparece na atmosfera também na forma gasosa e alguns compostos tipo organo-metálicos: o organo-mercúrio, o organo-chumbo. Mas, na quase totalidade dos casos os metais comparecem na forma de particulados no ar. Esses metais nós costumamos mais chamar de metais traços na atmosfera, têm ocorrência natural na atmosfera, uma vez que quase todos eles são componentes da crosta e do solo, da superfície terrestre. Mas é claro que as atividades antropogênicas aumentam acentuadamente suas concentrações, principalmente nas regiões urbanas, de grande concentração industrial. Há alguma discrepância entre autores, mas me parece que os seguintes metais traços podem ser classificados como contaminantes atmosféricos, tendo em vista o seu grau de toxidez, mais ou menos nessa ordem: primeiro vem o chumbo, o cádmio, o níquel e o mercúrio, esses considerados de alta toxidez; em seguida o berílio, estanho, bismuto e antimônio, considerados de média toxidez; alumínio, titânio, bário, estrôncio, zircônio, nióbio e vanádio, levemente tóxicos.

Na primeira transparência (tabela 1) procurei estabelecer uma classificação, em ordem de número atômico, dos elementos, desde o berílio até o bismuto. Nós, em física, estamos acostumados a chamar de elementos leves aqueles classificados, geralmente, pelo número atômico até 30, de 30 a 60 médios, e de 60 em diante pesados. Mas isso é uma questão que não tem relevância, no caso. Vemos pela ordem, assinalados em vermelho, os considerados de alto grau de toxidez. O primeiro que aparece é o níquel (a rigor seria um elemento leve, número atômico 28) em seguida o cádmio (número atômico 48), depois o mercúrio e o chumbo. E há elementos de grau de toxidez variável. É claro que a toxidez depende também de uma série de outros fatores, mas esta é uma classificação corrente na literatura, naturalmente, como eu disse, não muito uniforme entre os vários fatores. E ali está também colocado uma faixa de metais encontrados, digamos assim, nas regiões urbanas, em microgramas por metro cúbico. O berílio por exemplo, nas regiões urbanas, apresenta-se normalmente com concentrações, entre 10^{-4} e 10^{-2} e $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ou seja 0,1 a 100 nanogramas por metro cúbico.

Enfim, as faixas em que normalmente se encontram nas regiões urbanas. O chumbo, por exemplo, de 0,1 a 4 microgramas por metro cúbico, como eu disse, quase sempre na forma de matéria particulada. Na outra coluna estão os padrões de qualidade do ar nos EUA. Aliás são poucos, só existem, naturalmente até onde eu disponho de dados, para o berílio — 0,01 microgramas por metro cúbico de média mensal, média aritmética; existe para o chumbo — está com um padrão de qualidade de 1,5 microgramas por metro cúbico de média mensal proposto em fins do ano passado. Não sei se realmente já foi baixado auto oficial oficializando esse padrão de qualidade. O mercúrio seria menor do que 50 microgramas por metro cúbico. Há uma interrogação porque não consegui uma fonte que me assegurasse ser mesmo um padrão também oficialmente em uso. E lá estão também alguns processos de produção, algumas das principais fontes produtoras. Por exemplo, tomamos ao acaso o níquel: combustão de carvão, combustão de óleo diesel, refinarias e outros processos industriais. E, finalmente na última coluna um coloquei alguns métodos de análise, de amostras. É uma parte altamente crítica em problemas de poluição do ar, ou de metais na atmosfera, a análise de amostras para suas determinações. O método "Pixe" é um método que temos em São Paulo. Está dado esse realce, naturalmente, porque é o método da casa. Nós temos outros:

fluorescência de raio X, absorção atômica, a ativação por neutrons, etc., e outros métodos químicos. Apenas exemplos. Em baixo está colocado o asbesto que contém vários metais. Em seguida dado esse levantamento geral sobre o quadro dos metais pesados, ou metais traços que comparecem na poluição atmosférica, mais comumente. Gostaria de passar a falar sobre alguns resultados que vou apresentar, de São Paulo e de algumas outras regiões. Principalmente os de São Paulo, são resultados preliminares, exploratórios, não são resultados suficientes para basear uma conclusão definitiva. É um quadro inicial. Mais adiante eu tentarei entrar em maiores detalhes. Esses resultados são de dois tipos. São resultados em que aparecem variações temporais nas concentrações, quer dizer, como as concentrações temporais de alguns elementos varia com o tempo, em intervalos de tempos curtos, e outro tipo de resultados mostra como as concentrações desses metais se distribuem pela matéria particulada, conforme o seu tamanho. A matéria particulada, como sabem, tem uma distribuição por tamanho. Podemos classificar a matéria particulada em grossa e fina, para uma primeiro exame. A grossa geralmente é a matéria particulada com "tamanho" maior que um a dois microns, a fina é aquela submicron. Tamanho menor que o micron. É claro que do ponto de vista do efeito da matéria particulada, tanto na saúde como na poluição do ar, como nas propriedades da própria atmosfera, etc., esta distribuição de tamanho é uma propriedade dominante. Por exemplo, é sabido que o particulado fino, penetra mais profundamente no nosso sistema respiratório do que o particulado grosso, que se localiza nas partes iniciais.

Isto posto, eu gostaria de dizer ainda mais alguma coisa sobre os resultados, que vou apresentar, de São Paulo. São de dois tipos, dizia eu. Um deles obtido com o que nós chamamos de "amostrador de filtro seqüencial", um tipo de amostrador que diferencia a matéria particulada no tempo, mas integra no amostrador. O chamado "impactador em cascata", faz o papel contrário, ele diferencia no tamanho, o particulado, mas integra-o no tempo. Não faz a diferenciação no tempo. Isso posto eu passaria à transparência seguinte, (tabela 2) onde nós mostramos resultados de 1976, (nos últimos anos, por razões que mais adiante também vou levantar, nós não tivemos oportunidade de fazer esse tipo de medida). Aí estão dados obtidos durante três dias sucessivos, em São Paulo, desde 1 hora da madrugada e naturalmente até a meia noite do outro dia, mostrando como a concentração variou de duas em duas horas. Essa medida foi feita na Praça da República, na própria estação da CETESB, na qual nos foi permitido colocar nosso equipamento. Então, de duas em duas horas vemos como variou a concentração dos elementos na Praça da República. Naturalmente passa-se por valores altos, em alguns intervalos, outros baixos, mas interessantes são as médias. Por exemplo, a nossa média de chumbo, aqui no caso, média aritmética, está em 763 nanogramas por metro cúbico. Seria abaixo do padrão de qualidade americano, que é de 1,5 microgramas por metro cúbico. E aí nós temos vários valores dando uma idéia das concentrações naquela ocasião. Nós temos alguma razão para supor que estão um pouco subestimados esses valores.

A transparência (tabela 3) seguinte mostra um detalhe do chumbo e do zinco, onde agora o zinco comparece aqui nas seis primeiras colunas e o chumbo em seguida, aqui já em sete dias, (desde o dia 30, uma semana), porque a amostra é de uma semana seguida. A amostragem foi feita simultaneamente em três estações. O símbolo IF significa Instituto de Física da USP, no Campus Universidade; PR é a Praça da República e MO é a estação Moema, também da CETESB, hoje localizada ao lado do Shopping Center Ibirapuera (que naquela época não existia ainda). Como se vê, há concentrações (tentou se procurar aqui, e naturalmente essa não é a melhor forma de ver isso), uma correlação entre chumbo e zinco, assinaladas com bolas pretas indicando máximos de concentração de zinco e chumbo. Mas o que se vê aqui é que as concentrações passam por valores muito elevados, caem a valores muito baixos, por exemplo, concentrações de zinco vão a 20 nanogramas por metro cúbico e sobem a 449, depois sobem a 1.700, quer dizer, é uma variação realmente grande. Um fato curioso, que resultou dessas medidas, é que na região menos poluída, onde está a estação de Moema, que é considerada uma das regiões menos poluídas de São Paulo, o chumbo, em várias ocasiões, atingiu valores elevadíssimos. Não houve correlações daquelas elevações do chumbo em Moema com as elevações das duas outras estações, muitas vezes. Nós sabemos que a principal fonte do chumbo no ar é a queima da gasolina, à qual é adicionado o chumbo tetraetila. Então é de se esperar que a maior concentração de chumbo seja encontrada na Praça da República, como de fato ocorre. Mas em muitos momentos, na estação de Moema, onde o movimento de automóveis era muito menor, as concentrações de chumbo foram bem maiores. Isso naturalmente indica outras fontes atuando na produção de chumbo, além do automóvel. Aqui nesse caso, por exemplo, a simples correlação chumbo-bromo, (porque o bromo também é componente da gasolina, o chumbo tetraetila é também adicionado junto com o bromo à gasolina) no ar, ou melhor, a razão chumbo-bromo acompanha no ar os valores da gasolina. E ali, em Moema, essa relação não se manteve, mostrando que outras fontes intervieram. Mas infelizmente foram medidas muito rápidas, muito preliminares, como eu disse, dentro de um programa que deveria ser continuado, e que pretendemos continuar, mas que, infelizmente, sofreu algumas interrupções. Mas com isso não pudemos ir muito a fundo. Ali em baixo estão as médias de zinco e chumbo; as médias de chumbo aí no caso, na Estação de Moema, já estão atingindo valores bastante elevados; de zinco também estão razoavelmente elevados. Embora esses valores não sejam base para conclusões é bom compará-los sempre com outros valores. Para isso eu juntei mais alguns dados de outras regiões. (Próximas transparências), (tabela 4, 5, 6, e 7) inclusive dados do Rio de Janeiro, que vêm em seguida, tomados pelo Grupo do Professor Wolfgang, que esteve falando sobre o cromo na água, e a Professora Trindade, que ali está. Foram também resultados tirados em 1975/76, se não me engano, na mesma época que os nossos. Por exemplo, as concentrações de chumbo estão abaixo das de São Paulo. Via de regra, as concentrações de potássio estão muito acima das de São Paulo, o que é explicado pela vizinhança do mar, e assim por diante. Enfim; há uma consistência entre os valores. Outros dados de cidades do estrangeiro são apresentados nas outras

transparências. Aqui, (tabela 5) por exemplo, estão dados de Copenhagem, na Dinamarca, também de 1973/74. Naturalmente com as providências que vêm sendo tomadas para o controle da poluição do ar, principalmente nas regiões desenvolvidas, esses valores estão se modificando substancialmente nos últimos anos. No entanto é curioso observar que a concentração de chumbo, em Copenhagem, andava bastante mais elevada do que no Rio de Janeiro e em São Paulo. E aí estão, também de um modo geral, todos os metais encontrados na atmosfera. Em seguida vêm dados americanos, mais antigos, da década de 60, usando o chumbo, que estava sendo a nossa referência. O chumbo aqui aparece com cerca de 0,79 microgramas por metro cúbico. Valores semelhantes aos que estavam encontrando em São Paulo e Rio de Janeiro. Em seguida temos ainda concentrações no Reino Unido. A impressão geral é que nossos valores acompanhavam os das regiões mais poluídas do mundo, da década de 70. Em seguida vou apresentar outro tipo de dados, que são aqueles obtidos com o "impactador em cascata" que, disse, separa, diferencia a matéria particulada pelo seu tamanho e nos permite ver como é que os metais pesados se distribuem pelo tamanho da matéria particulada. É importante sabermos se o chumbo comparece na atmosfera em particulados finos ou em particulados grossos, e assim para os demais elementos. Isso é da mais alta relevância, sobretudo tendo em vista o controle da poluição do ar para fins de efeitos na saúde humana. Para nos orientarmos, no eixo das ordenadas, no eixo dos Y, estão as concentrações dos elementos considerados, em nanogramas por metro cúbico. Embaixo no eixo X, está escrito o estágio do impactador em que a matéria particulada é detectada. É uma maneira de expressar o tamanho da matéria particulada, porque esses números significam o diâmetro aerodinâmico das partículas. Então o número 6 aí significa partículas cujo diâmetro aerodinâmico que é uma medida de tamanho, é da ordem de 03 microns, o número 5, da ordem de 0,6 microns, e assim por diante. A grosso modo os estágios 6, 5 e 4 capturam partículas finas, submicrons, e os estágios 3, 2 e 1 capturam partículas grossas cujos tamanhos vão de 2 microns até, no caso, mais ou menos 9 ou 10 microns. Então é interessante observar: há três tipos de distribuições. Numa delas os elementos comparecem praticamente na forma de particulado grosso; a distribuição cai quase linearmente, como são esses três casos, do silício do cálcio e do titânio (figura 1 e quadro 1). Esses elementos se acumulam na "moda de sedimentação": são partículas grandes que se sedimentam rapidamente. Esse tipo de distribuição caracteriza um tipo bem determinado de fontes produtoras de poluição. É uma característica da origem do particulado. Notem que esses três são elementos que caracteristicamente se encontram na atmosfera, distribuídos em material particulado grosso e são, aliás, componentes do solo e essa é uma das razões porque eles comparecem dessa forma. Em seguida apresentamos três elementos que tipicamente comparecem na forma de particulados finos, (figura 2). Então nós vemos a acumulação desses elementos. É um comportamento quase oposto aos anteriores. Eles se acumulam agora nos estágios 6, 5 e 4 do aparelho, conformando então que estão acumulados em partículas submicrons. O zinco, é característico, o bromo e o chumbo. Novamente isso caracteriza a origem, a fonte, o tipo de fonte produtora, no caso, a combustão. Na realidade essa matéria particulada entrou na forma gasosa, através da combustão, aqui no caso, por exemplo, combustão de combustíveis fósseis, o chumbo e o bromo, e por processo físicos sofreu o que a gente chama de conversão gás/partícula. É uma coisa muito comum. Nós sabemos que o enxofre, o SO₂ liberado na atmosfera, grande parte dele se transforma em matéria particulada, na forma de sulfatos.

Finalmente, essa última transparência (figura 3) mostra o caso dos elementos mistos, que se apresentam na atmosfera tanto na forma de particulados finos como na de particulados grossos. Isso significa que eles entram na atmosfera seja através da combustão, seja através de processos mecânicos, que são os processos que produzem particulados grossos. Então vamos falar do primeiro caso, que é do enxofre. O enxofre: ele é fortemente em particulado fino, mas há uma pequena componente também de particulado grosso, que por exemplo nas cidades litorâneas deve se agravar por causa do enxofre marítimo, que é constituído de particulados grossos. O vanádio, que vem dos combustíveis fósseis, também, principalmente particulados finos e assim por diante. O cloro, com uma distribuição mista bastante típica, potássio, etc.

Esses são alguns resultados que nós obtivemos em São Paulo. Uma das dificuldades que nós sentimos nas pesquisas universitárias, quando entramos numa linha como essa, é poder estabelecer a rotina de trabalho e levá-la durante o tempo necessário para que os resultados seja suficientes para nos darem confiança. Isso porque a vida universitária é atribulada, todos sabem, por um lado. Por outro lado temos também muitas vezes problemas com equipamentos. No nosso caso, o nosso método de análise depende de um acelerador, um grande acelerador, aliás praticamente o único grande acelerador do Brasil, que é o Pelletron, da Universidade de São Paulo, e em dado momento ele sofreu uma série de panes e teve que entrar em reforma por um ano e meio, então isso parou completamente a nossa análise. Esses resultados apresentados, foram na sua maioria, analisados na Universidade da Flórida. As amostras foram coletadas aqui, foram estudadas aqui mas as análises não. Por essa razão eu acho muito importante que se proceda a um levantamento do problema dos metais traços na atmosfera, completo e coordenado, para que não fiquem os diversos setores trabalhando desordenadamente e as vezes com perda de esforço. E nesse ponto há um outro aspecto interessante. Os serviços de controle de poluição, no Brasil, no momento me parecem não ter presentemente condições de fazer esse tipo de medida na atmosfera, na sua rotina, porque são medidas com caráter quase de pesquisa científica. São medidas que realmente se prestam a pesquisas científicas. Então esse é um caso onde cabe muito bem uma colocação entre a pesquisa universitária aos órgãos de controle de poluição. Porque é uma atividade que satisfaz plenamente às duas partes. As duas partes podem usar, para seus devidos fins, esse tipo de trabalho. Seja na parte acadêmica, é um trabalho muito substancial do ponto de vista acadêmico, para a formação de pessoal, para a elaboração de teses etc., seja do ponto de vista pragmático dos serviços de controle de poluição, pois como nós vimos, são problemas graves de poluição que temos que

resolver. Então eu vejo essa iniciativa da SEMA em promover essa reunião como uma perspectiva de desencadear algo de mais substancial, no sentido de que possa ocorrer uma colaboração mais estreita, mais freqüente, e que traga resultados efetivos e que, inclusive nos faça sair dessa dependência tecnológica que temos dos países desenvolvidos e que não nos deixa resolver os nossos problemas corretamente.

TABELA 1: METAIS-TRAÇOS DA ATMOSFERA

NOME	SIM.	Z	CLAS.	GRÁU DE TOXICIDADEZ	FAIXA DE CONC. URBANA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PADRÃO DE QUAL. USA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ORIGENS ANTROPOGEN.	MÉTODO DE ANÁLISE
BERÍLIO	Be	4	Leve	Médio	10^{-4} a 10^{-2}	0,01 (m. mensal)	Proc. Fusão, Laminagem, Esmerilhagem	AAS
ALUMÍNIO	Al	13	Leve	Baixo	—	—	—	PIXE,
TITÂNIO	Ti	22	Leve	Baixo	—	—	—	PIXE, XRF
VANÁDIO	V	23	Leve	Baixo	—	—	—	PIXE, XRF
CRÔMO	Cr	24	Leve	Nenhum	—	—	—	PIXE, XRF
MANGANÊS	Mn	25	Leve	Nenhum	—	—	—	PIXE, XRF
FERRO	Fe	26	Leve	Nenhum	—	—	—	PIXE, XRF
COBALTO	Co	27	Leve	Nenhum	—	—	—	PIXE, XRF
NÍQUEL	Ni	28	Leve	Alto	$6 \cdot 10^{-4}$ a $1,2 \cdot 10^{-2}$?	Combustão carvão, Diesel, refinarias, proc. industriais	PIXE, XRF
COBRE	Cu	29	Leve	Nenhum	—	—	—	PIXE, XRF
ZINCO	Zn	30	Leve	Nenhum	—	—	—	PIXE, XRF
ESTRÔNCIO	Sr	38	Médio	Baixo	—	—	—	PIXE, XRF
ZIRCÔNICO	Zr	40	Médio	Baixo	—	—	—	PIXE, XRF
NIÓBIO	Nb	41	Médio	Baixo	—	—	—	PIXE, XRF
PALÁDIO	Pd	46	Médio	—	—	—	—	PIXE, AAS
CÁDMIO	Cd	48	Médio	Alto	$4 \cdot 10^{-3}$ a $2,6 \cdot 10^{-2}$?	Incineração de pneus de borracha, plásticos, refinação de metais (Zn)	PIXE, XRF
ESTANHO	Sn	50	Médio	Médio	$2 \cdot 10^{-4}$ a $1,8 \cdot 10^{-3}$?	—	PIXE, XRF
ANTIMÔNIO	Sb	51	Médio	Médio	em volta de 10^{-3}	—	—	PIXE,
BÁRIO	Ba	56	Médio	Baixo	—	—	—	PIXE,
PLATINA	PE	78	Pesado	—	—	—	—	PIXE, AAS
MERCÚRIO	Hg	80	Pesado	Alto	10^{-2} a 10^{-1}	< 50 (?)	Combustão, combustíveis fósseis, fundições, fabricação cloro, etc.	NAA, Químicos
CHUMBO	Pb	82	Pesado	Alto	10^{-1} a 4	1,4 (m. mensal)	Combustão gasolina (chumbo-tetra-etila), fundições, etc.	PIXE, XRF
BISMUTO	Bi	83	Pesado	Médio	em volta de $5 \cdot 10^{-4}$	—	—	PIXE, XRF
ASBESTO	Fibra mineral de óxidos de Si, Mg, Fe, Al, Ca, Na + H ₂ O							

Table 2. Example of Time Variation of Aerosol Composition at São Paulo Station PR

Time Step*	Elemental Concentrations, ng/m ³														Weight Ratios		
	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb	Br/Pb	Ti/Fe
03 01	248	1497	308	176	172	21	24	4	2	270	11	19	184	121	437	0.28	0.08
03 03	55	900	200	122	132	14	14	2	0	163	14	23	59	72	230	.31	.09
03 05	180	821	292	207	104	14	12	3	16	271	10	18	99	52	212	.25	.05
03 07	631	1346	374	300	211	21	27	7	44	682	13	45	449	63	369	.17	.03
03 09	1004	1917	773	346	467	49	25	2	60	1080	15	59	1506	183	938	.20	.05
03 11	1843	1823	471	446	755	91	30	0	136	1527	13	148	1188	179	993	.18	.06
03 13	2555	1333	313	599	978	112	11	1	70	1309	6	131	463	120	688	.17	.09
03 15	1292	1502	230	427	984	95	4	5	44	1214	10	34	483	129	680	.19	.08
03 17	2136	1850	377	435	1209	132	17	5	43	1171	8	43	327	141	951	.15	.11
03 19	2382	1559	434	434	992	88	9	8	64	1258	13	52	630	158	932	.17	.07
03 21	1254	1691	533	309	714	38	7	2	76	1273	6	35	1387	170	892	.19	.03
03 23	478	1807	233	181	423	36	15	0	30	717	12	28	885	125	595	.21	.05
04 01	480	2021	363	304	629	43	34	23	233	2721	19	65	2102	173	883	.20	.02
04 03	385	2069	277	338	706	23	46	15	300	3289	19	47	2724	94	789	.12	.01
04 05	195	1420	202	250	247	24	45	0	84	926	16	70	912	59	478	.12	.05
04 07	345	1401	140	259	193	19	22	5	58	705	13	51	552	60	304	.20	.03
04 09	382	1802	123	265	307	40	20	0	41	646	10	28	612	106	513	.21	.06
04 11	1164	1488	199	424	885	120	5	0	66	1085	9	55	710	132	818	.16	.11
04 13	1258	1498	185	411	739	89	19	4	109	1044	11	27	917	134	833	.16	.09
04 15	1508	1790	142	502	688	137	17	0	48	1330	9	42	800	132	899	.15	.10
04 17	2008	2102	150	598	937	210	24	0	114	1573	12	72	927	174	1049	.17	.13
04 19	3201	2374	204	533	966	124	20	18	108	2393	13	66	1457	232	1179	.20	.05
04 21	4073	2815	224	538	904	112	31	99	213	2805	43	60	1180	164	1115	.15	.04
04 23	2758	4736	294	701	1456	122	74	43	285	4162	44	101	2659	182	1544	.12	.03
Mean	1326	1815	293	379	658	74	23	10	94	1401	15	55	967	131	763	0.185	0.06
S.D.	-1090	-756	-149	-150	-372	-52	-15	-21	-83	-995	-10	-33	-720	-47	-326	-.046	-.03

* 2-hour sampling steps starting 0100 hours Monday 3 May 1976.

TABLE 3: COMPARISON OF ZN AND PB CONCENTRATIONS
AT SÃO PAULO STATIONS IF, PR, AND MO*

(Impossibilitada a impressão)

TABELA 4

CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE METAIS NA ATMOSFERA

Metal	Local	Média geométrica (ng/m ³)	Desvio Padrão geométrico
Pb	CP	522.8	1,7
	SC	525.6	1,9
Cu	CP	16.5	1,4
	SC	24.9	1,5
K	CP	1172.9	2,0
	SC	1750.3	1,7
V	CP	10.6	1,7
	SC	27.3	1,5
Ni	CP	7.5	1,6
	SC	16.8	1,5
Fe	CP	1138.8	2,0
	SC	2635.4	1,4
Mn	CP	20.5	1,7
	SC	53.5	1,4
Cr	CP	18.8	2,0
	SC	28.0	1,9
Cd	CP	2.0	1,9
	SC	182.1	1,8
Zn	CP	182.1	1,8
	SC	340.4	1,7

TABELA 5

CONCENTRAÇÕES EM COMPENHAGEN, DINAMARCA

Table 12. Arithmetic mean (M_a), geometric mean (M_g) and geometric standard deviation (S_g) of high-volume sampling results in 1973/74 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Element	24-hour mobile station			24-hour stationary station			2-hour mobile station		
	M_a	M_g	S_g	M_a	M_g	S_g	M_a	M_g	S_g
Al	872	721	2.0	—	—	—	—	—	—
Si	3650	2750	2.4	773	520	2.6	5070	3170	2.5
S	3090	2820	1.6	3520	3020	1.8	3050	2490	2.1
Cl	620	240	5.2	—	—	—	—	—	—
K	460	376	2.0	325	203	2.7	477	333	2.6
Ca	1580	1330	2.0	—	—	—	1460	880	3.1
Ti	70	57	2.0	17	8,6	3.9	88	60	2.5
V	29	26	1.8	23	18	2.2	28	19	3.0
Cr	7,6	4,2	2.9	—	—	—	—	—	—
Mn	37	28	2.2	16	4,3	8.7	27	15	3.5
Fe	1180	1020	1.9	350	260	2.2	1280	917	2.5
Ni	11,2	9,3	2.1	—	—	—	7,0	4,2	3.4
Cu	25	21	2.3	—	—	—	—	—	—
Zn	362	227	2.1	243	138	2.8	446	144	3.4
Br	324	242	2.3	79	63	2.3	170	91	3.0
Mo	3,1	2,2	2.1	—	—	—	—	—	—
Cd	4,2	3,1	2.6	—	—	—	—	—	—
Sn	32	6,9	4.3	—	—	—	—	—	—
Sb	38	5,2	4.9	—	—	—	—	—	—
Pb	1680	1370	2.4	560	415	2.2	1280	665	3.1
TP	66300	59500	1.8	41100	31800	2.1	83200	70200	1.9

Table 6. ARITHMETIC MEAN AND MAXIMUM URBAN PARTICULATE CONCENTRATIONS IN THE UNITED STATES, BIWEEKLY SAMPLINGS, 1960 TO 1965.

Pollutant	Number of stations	Concentrations $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
		Arith. average	Maximum
Suspended particulates	291	105	1254
Fractions:			
Benzene-soluble organics	218	6.8	(b)
Nitrates	96	2.6	39.7
Sulfates	96	10.6	101.2
Ammonium	56	1.3	75.5
Antimony	35	0.001	0.160
Arsenic	133	0.02	(b)
Beryllium	100	< 0.0005	0.010
Bismuth	35	< 0.0005	0.064
Cadmium	35	0.002	0.420
Chromium	103	0.015	0.330
Cobalt	35	< 0.0005	0.060
Copper	103	0.09	10.00
Iron	104	1.58	22.00
Lead	104	0.79	8.60
Manganese	103	0.10	9.98
Molybdenum	35	< 0.005	0.78
Nickel	103	0.034	0.460
Tin	85	0.02	0.50
Titanium	104	0.04	1.10
Vanadium	99	0.050	2.200
Zinc	99	0.67	58.00
Gross beta radioactivity	323	(0.8 pCi/m ²)	(12.4 pCi/m ³)

a) Arithmetic averages are presented to permit comparable expression of averages derived from quarterly composite samples; as such they are not directly comparable to geometric means calculated for previous years' data. The geometric mean for all urban stations during 1964 - 65 was $90 \mu\text{g}/\text{m}^2$, for the nonurban stations, $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

b) No individual sample analyses performed.

TABELA 7: CONCENTRAÇÕES NO REINO UNIDO

(Impossibilitada a Impressão)

QUADRO 1

São apresentadas *distribuições de tamanho (DTs) Elementares* resultantes de médias geométricas dos resultados de quatro amostragens realizadas com impactador em cascata, em São Paulo, no período de maio/76 a julho/77, com a seguinte convenção:

<i>Símbolo</i>	<i>Data</i>	<i>Local</i>
○	Maio/76	IFUSP (Instituto de Física da USP)
○	Julho/76	IFUSP
▲	Julho/76	U.M. (Universidade Mackenzie)
●	Fevereiro/77	IFUSP
□	Julho/77	IFUSP

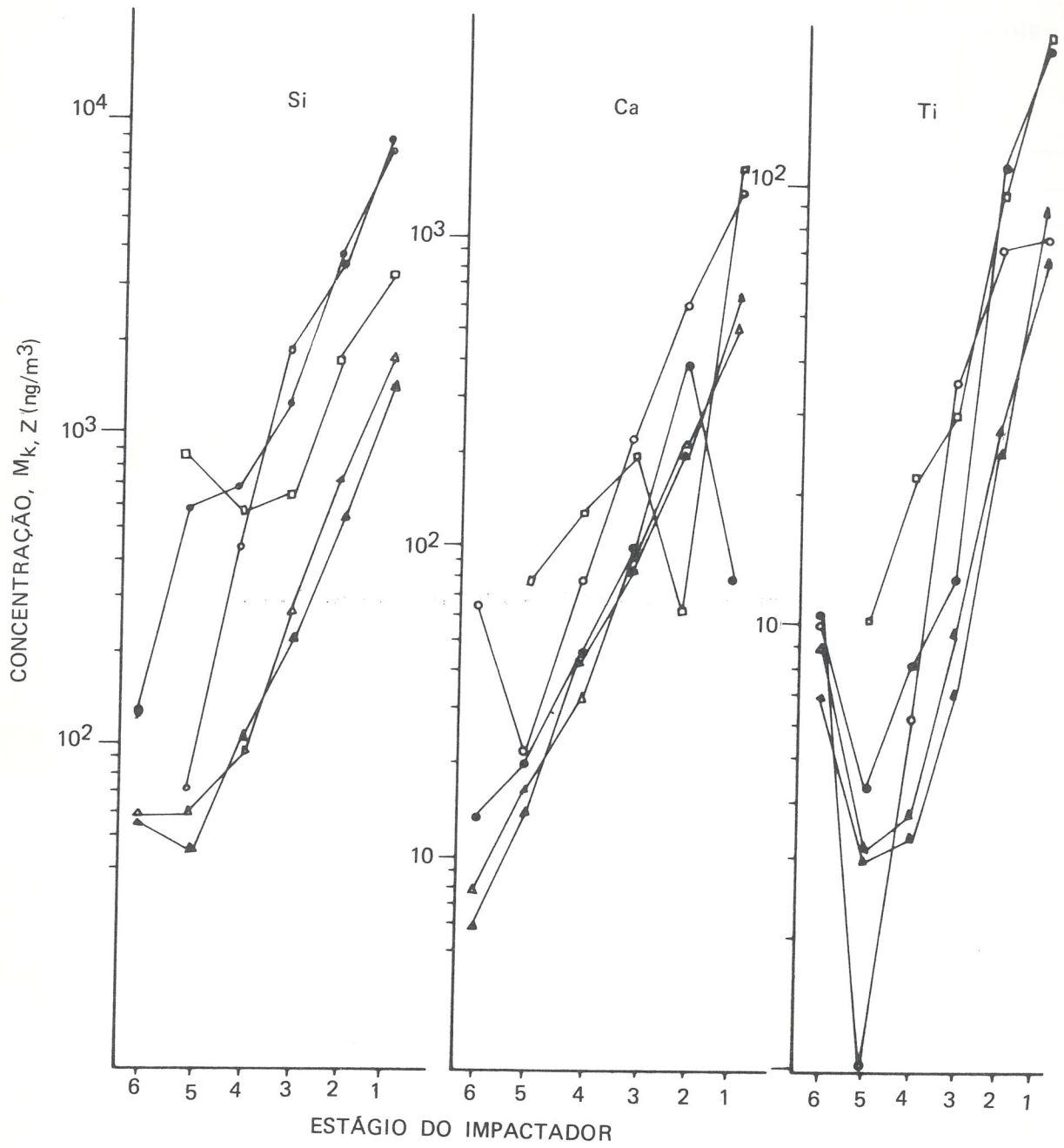


FIGURA 1

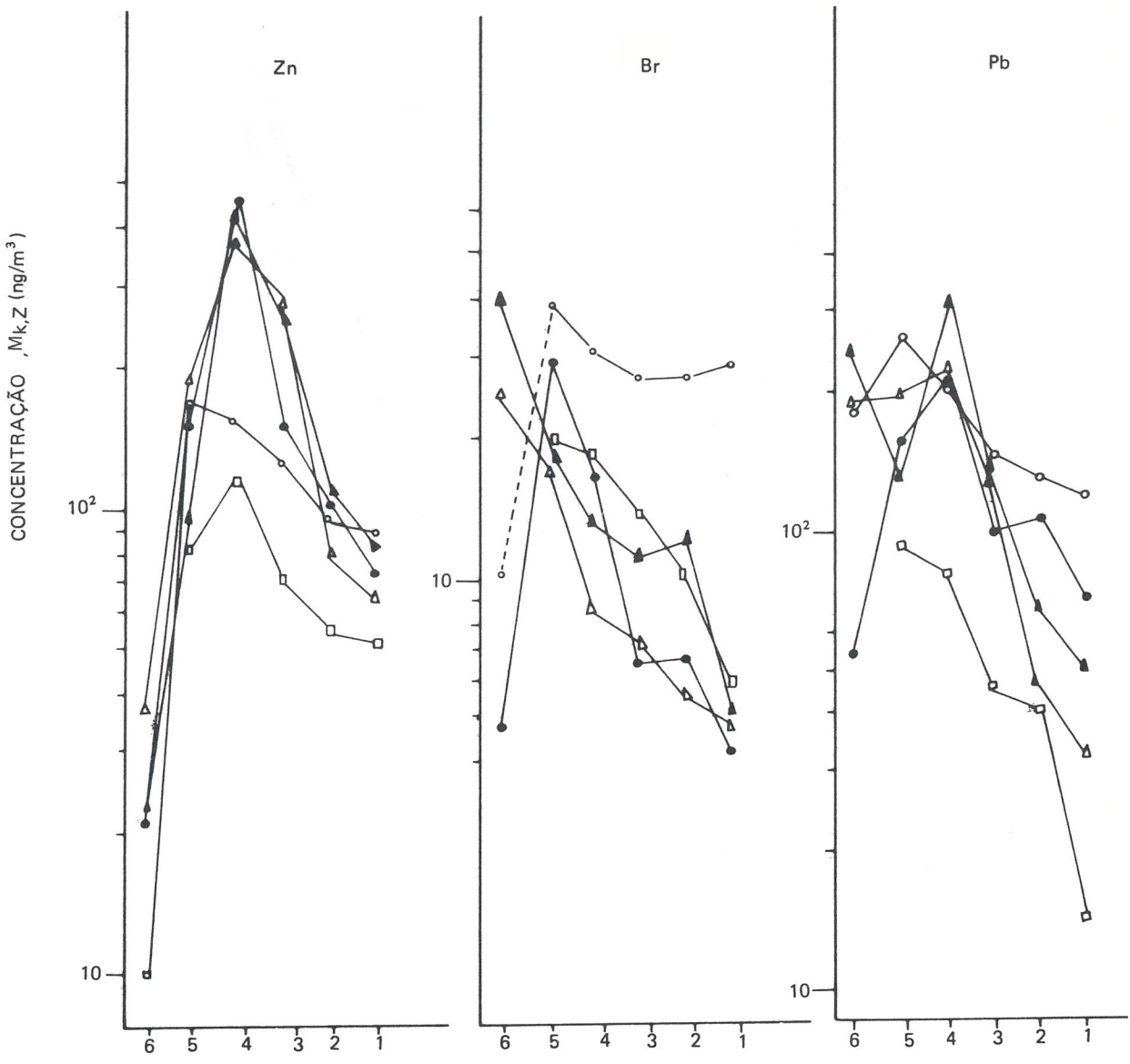
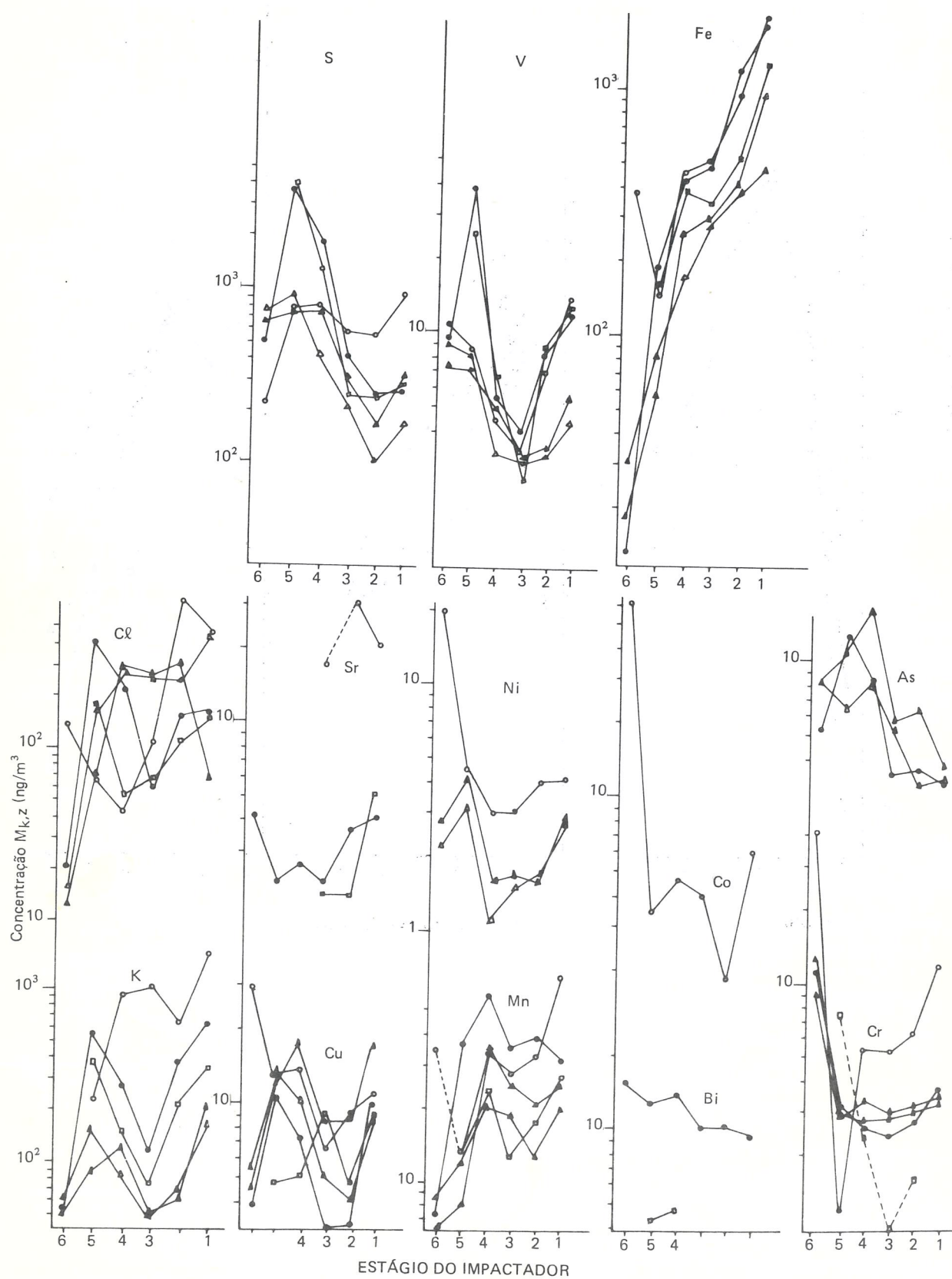


FIGURA 2

ESTÁGIO DO IMPACTADOR



ASPECTOS DA POLUIÇÃO DOS ESTUÁRIOS POR METAIS PESADOS

Denise Naves Pereira

Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB

Os processos que controlam o movimento e a dispersão de poluentes em um estuário dependem das características físicas locais e do padrão geral de circulação das águas. O conhecimento dos aspectos físicos, mistura e renovação das águas estuarinas é de grande importância, uma vez que constitui fator básico que condiciona os mecanismos controladores da distribuição de várias propriedades, como salinidade, nutrientes orgânicos e inorgânicos, sedimentos, ou a velocidade com que são eliminados quaisquer poluentes introduzidos, fatores esses que vão, em última instância, determinar muitas das condições bióticas do estuário.

Compreende-se, assim, que o estudo dos organismos em um estuário é bastante complexo, por ser essa uma zona de transição, fortemente influenciada pela maré e pelos gradientes físicos e químicos, os quais variam drasticamente. Como consequência, os organismos que aí vivem devem estar adaptados às grandes variações que ocorrem na salinidade e na temperatura. Os estuários merecem, também, uma atenção especial, pois muitos desempenham papel importante como área de reprodução e viveiro para grande número de espécies marinhas e como fontes altamente produtivas de alimento, à disposição dos consumidores primários e secundários. Assim, é de fundamental importância o estudo da qualidade de suas águas, e o efeito de suas alterações sobre a distribuição e a biologia dos organismos.

ASPECTOS DA POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS

Dentre os poluentes mais importantes em um estuário, estão os metais pesados. São conhecidos, no mínimo, onze metais pesados essenciais aos organismos vivos: ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, cromo, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estrôncio. Alguns, como o mercúrio, prata, cobre, cádmio e chumbo são tóxicos quando excedem suas concentrações permitidas a um dado organismo, inibindo as enzimas catalíticas.

As fontes naturais dos metais podem ser classificadas em três categorias:

- a) suprimento costeiro (influxos de rios e da erosão provocada pela ação das ondas);
- b) suprimento do fundo do mar;
- c) metais transportados pela atmosfera.

Sob condições naturais, os rios podem ser as fontes mais importantes de metais pesados no mar. A composição da água do rio inclui os produtos de desgaste mecânico e químico das rochas.

Os metais pesados estão concentrados em todos os organismos marinhos, mas algumas espécies mostram excepcional poder de acumulação em certos tecidos. São encontradas, também, variações na concentração entre organismos do mesmo sexo, tamanho, da mesma população, e variações sazonais.

Certas quantidades de metais pesados são absorvidos por organismos marinhos, tais como: fitoplâncton, laminárias, crustáceos, peixes que absorvem zinco, vermes poliquetas que absorvem zinco, cobre, prata, chumbo, níquel e cobalto.

Vários fatores podem afetar a absorção de metais pesados, tais como peso atômico, além de fatores ambientais como temperatura, pH e CO₂.

Os processos de acumulação dos metais em organismos marinhos são os mais diversos. Por ex.: vermes poliquetas acumulam na epiderme; crustáceos acumulam em tecidos, fluidos do corpo, brânquias, musculatura e gônadas; moluscos acumulam na musculatura e peixes na musculatura e vísceras.

* CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

Os efeitos tóxicos dos metais pesados podem ser de 2 tipos:

a) *toxicidade letal*: inibição da atividade enzimática, por ex.: Hg, Cd, Zn, Ca, Ni, Ag e possivelmente Sr e La reduzem a síntese da cisteína. O Pb e Cd inibem a síntese das porfirinas que são as precursoras da hemoglobina.

b) *efeitos sub-letais*:

b.1 – *mudanças morfológicas*: concentração de Cu em linguados (Pleuronectiformes) ocasiona modificação das células do muco do epitélio branquial por "células cloradas";

– o cobre ainda pode alterar os bulbos mecânico – receptores dos canais da linha lateral de teleósteos estuarinos;

– baixos níveis de Zn alteram a coluna vertebral de peixes;

– o Hg altera a taxa de crescimento de organismos fitoplanctônicos, aumentando o volume celular.

b.2 – *efeitos inibitórios*:

– o Hg e o Cu inibem o crescimento de diatomáceas;

– teores de Ag reduzem o crescimento de larvas de equinodermas;

– altas concentrações de Zn inibem o crescimento de moluscos, podendo, também, ocasionar alterações no desenvolvimento de larvas de peixes inibindo etapas da divisão celular;

– o Pb coloidal diminui o crescimento de peixes, sendo um metal de efeito acumulativo.

b.3 – *fixação no substrato*:

– o Hg e o Cu inibem os processos de fixação no substrato de cracas (*Balanus*).

b.4 – *reprodução*:

– o Cu retarda o desenvolvimento sexual de peixes, enquanto que o Zn diminui a produção de óvulos em peixes.

b.5 – *metabolismo*:

– o Pb e o Hg diminuem as atividades enzimáticas relacionadas com o metabolismo;

– estudos sobre efeitos do Cu mostraram que houve elevação da glicose do sangue em peixes;

– o Cd aumenta a osmolaridade do sangue em crustáceos.

b.6 – *comportamento*:

– As, Pb, Hg e Se inibem a alimentação em peixes;

– bactérias apresentam quimio e fototaxia positivas na presença do Hg. O Hg diminui a velocidade dos peixes pela acumulação nos músculos.

As diferenças nos padrões de bioacumulação, por ex., do Hg, podem estar relacionadas à interdependência entre as taxas de tomada e eliminação do elemento.

A bioacumulação está correlacionada com o nível trófico que um organismo ocupa na cadeia alimentar e com a sua idade.

É importante ter-se um monitoramento contínuo das áreas que apresentam descargas poluidoras.

TEORES DE METAIS PESADOS NA BAÍA E ESTUÁRIO DE SANTOS

Como parte do programa que a SEMA está desenvolvendo a nível nacional com relação à poluição por metais pesados, a CETESB está realizando estudos na área da baía e estuário de Santos, considerada área prioritária dentro deste contexto, pois, além de possuir elevada densidade populacional, se constitui no maior complexo industrial do Estado de São Paulo.

Esses estudos se resumem em um programa de amostragens trimestrais, durante um período de um ano, coletando água, sedimento e organismos (peixes, ostras, mariscos e siris), a fim de se avaliar o grau de poluição das águas da região e a sua influência sobre os organismos aquáticos. Estão sendo analisados seis metais: cobre, zinco, chumbo, mercúrio, cádmio e cromo, por constituírem os mais críticos nessa região, conforme resultados de estudos anteriores (CETESB, 1978).

1. Localização dos pontos de amostragem

Para as amostragens de água, sedimento, peixes e siris, foram estabelecidos 14 pontos, distribuídos da seguinte forma: 8 localizados na baía de Santos, 4 no estuário de Santos e 2 no estuário de São Vicente (Fig. 1). Para amostragem de ostras e mariscos, foram estabelecidos 7 pontos, distribuídos na baía de São Vicente (marco de São Vicente, praia das Vacas, ilha Porchat) e Baía de Santos (ilha de Urubuqueçaba, praia dos Oficiais, tubulação da SABESP, ilha das Palmas) (fig. 2).

2. Métodos

2.1. Amostragem em campo

As amostragens de água foram efetuadas de acordo com Souza & Derísio (1977), tendo sido coletadas amostras de água com garrafa de van Dorn, em 2 níveis de profundidade, em todos os pontos na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente.

As amostragens de sedimento foram realizadas com um pegador de fundo tipo van Veen.

A amostragem de peixes foi efetuada de acordo com a Norma Técnica CETESB (CETESB, 1979). Foram realizados arrastos, com rede de portas, na baía de Santos, em 7 pontos; o arrasto no ponto 33 não foi efetuado devido à presença do terminal do emissário submarino nesse local. Nos estuários de Santos e de São Vicente as

amostragens de peixes foram efetuadas por meio de tarrafa, rede de espera e linhada. Procurou-se obter, sempre que possível, espécies com 2 tipos de hábitos alimentares: carnívoro e omnívoro, com o objetivo de avaliar possíveis variações na concentração de metais pesados em vísceras e músculos, de acordo com o regime alimentar das espécies.

2.2. Determinação em laboratório:

As análises de metais pesados foram efetuadas de acordo com o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14ª edição (APHA, 1975).

O procedimento para amostragem dos organismos e sua preparação para determinação de metais pesados constam do Anexo 1.

3. Resultados

Os dados relativos aos teores de metais pesados (cobre, chumbo, zinco, mercúrio, cádmio e cromo total) estão apresentados na forma de tabelas: para água e sedimento, os resultados constam da tabela I e para peixes, siris, ostras e mariscos, das tabelas II, III e IV.

3.1. Cobre

3.1.1. Peixe

Verificou-se que apenas nas vísceras de *Arius spixii* (bagre-omnívoro), no ponto 40, os teores de cobre foram acima de 30 µg/g (limite máximo permissível para consumo humano) (Tab. II).

No Estuário de Santos, apenas no ponto 3 observou-se nas vísceras de *Mugil lisa* (tainha-hábito filtrador) nível superior a 30 µg/g (Tab. II).

3.1.2. siri-azul

Na Baía de Santos (seções I, II e III), apenas no ponto 35 encontrou-se teor superior a 30 µg/g em vísceras de siri-azul (Tab. III).

3.1.3. água

Na Baía de Santos (seções I, II e III) bem como no Estuário de Santos (seção IV), verifica-se que as concentrações médias de cobre estão próximas ao limite recomendado, que não deve exceder a 0,05mg/l Cu para preservação da vida aquática em ambiente marinho. Com relação ao ponto 46 (seção VI — Estuário de São Vicente), observa-se que os valores foram superiores ao limite recomendado, para os dois níveis de profundidade, conforme pode ser observado na Tabela I.

3.1.4. sedimento

As concentrações de cobre encontradas no sedimento ao longo do Estuário de Santos (seção IV), decrescem do alto para o baixo Estuário, demonstrando que as fontes desse poluente situam-se na área onde ocorre a maioria das desembocaduras dos rios que fluem para o Estuário, carreando os despejos das indústrias que se encontram na região. Na Baía de Santos (seções I, II e III) observa-se valores mais baixos que nos Estuários (seções IV e V) (Tab. I), com uma tendência de maior concentração na seção III da Baía de Santos.

3.1.5. ostras e mariscos

As concentrações de cobre foram superiores ao limite recomendado para consumo humano (30 µg/g Cu), apenas no ponto 7 ilha das Palmas) em ostras; para os pontos restantes, tanto para mariscos como para ostras (Tab. IV), os teores foram inferiores ao limite recomendado.

3.2. Chumbo

3.2.1. peixes e siri-azul

Os teores de chumbo para peixes e siri-azul foram inferiores ao limite de detecção do aparelho (Tabs. II e III).

3.2.2. sedimento

Os níveis de chumbo encontrados no sedimento ao longo do Estuário de Santos (Seção IV) decrescem do alto para o baixo Estuário, indicando que as fontes desse poluente situam-se na região onde ocorre a maioria das desembocaduras dos rios (Tab. I).

3.3. Zinco

3.3.1. peixes

Na área de Santos (pontos 25, 29, 35, 19, 42 e 40) as concentrações de zinco nas vísceras de *Arius spixii* (omnívoro), excederam a 100 µg/g Zn (limite recomendado para consumo humano) (Tab. II).

3.3.2. siri-azul

No Estuário de Santos (seção IV — ponto 3) as concentrações de zinco no músculo e vísceras do siri-azul, excederam a 100 µg/g Zn (limite recomendado para peixes para consumo humano) Tab. III).

3.3.3. água

Estudos efetuados mostraram que, para preservação da vida aquática, concentrações de zinco iguais ou superiores a 0,1mg/l Zn, podem constituir um sério prejuízo ao ambiente marinho. Com base nos dados disponíveis para a área de avaliação, verifica-se que o zinco igualou o valor máximo permitido, nas amostras de água do fundo, apenas no ponto 19 (seção II) (Tab. I).

3.3.4. sedimento

Na região em estudo, nos níveis de zinco no sedimento distribuíram-se de forma razoavelmente uniforme, com exceção do ponto 3 (seção IV), cujo valor foi acentuadamente maior (Tab. I).

3.3.5. ostras e mariscos

As concentrações de zinco em ostras (Tab. IV) foram superiores ao limite recomendado para consumo humano (100 µg Zn) em todos os pontos de amostragem; o inverso é observado para mariscos (Tab. IV).

3.4. Mercúrio

3.4.1. peixes

Observa-se que esse metal pesado apresentou níveis mais elevados nas vísceras de *Arius spixii* (omnívoro), ultrapassando os limites recomendados de 0,5 µg/g para consumo humano; na Baía de Santos (pontos 19 e 35); no Estuário de Santos nas vísceras de *Mugil lisa* — de hábito alimentar filtrador — (ponto 3), e no Estuários de São Vicente em *Achirus* sp — omnívoro (ponto 46) as concentrações de mercúrio são iguais ao limite recomendado; o mesmo ocorre para *Arius spixii* no ponto 40 ((seção III) (Tab. II).

3.4.2. siri-azul

Pela observação da tabela III, nota-se que as concentrações de mercúrio excedem ao limite recomendado para consumo humano (0,5 µg/g) nos pontos 25 (Baía de Santos) e 44 (Estuário de São Vicente), para as determinações efetuadas no músculo do siri-azul. No ponto 47 (Baía de Santos) a concentração de mercúrio detectado no músculo apresentou valor igual ao limite máximo permitido.

3.4.3. água

Os níveis de mercúrio encontrados na água para ambas as profundidades, em todos os pontos de amostragem, estiveram acima do limite máximo permitido (0,10 µg/l Hg) (Tab. I).

3.4.4. sedimento

O padrão de distribuição da concentração do mercúrio no Estuário de Santos (seção IV) mostra que os valores são decrescentes do rio Cubatão (com valor máximo no ponto 3) em direção à Baía de Santos (Tab. I).

3.4.5. ostras e mariscos

Os teores de concentração de mercúrio em ostras e mariscos foram inferiores ao limite recomendado para consumo humano (0,5 µg/g Hg) (Tab. IV).

3.5. Cromo

3.5.1. peixes

Verificou-se uma elevada concentração de cromo em vísceras de *Mugil curema* (4,85 µg/g) — hábito alimentar filtrador — no ponto 44; no ponto 25, em músculos (0,22 µg/g) e vísceras (0,49 µg/g) de *Arius spixii* (omnívoro), os níveis de cromo foram relativamente baixos (Tab. II).

3.5.2. siri-azul

Os níveis de cromo para músculo e vísceras de siri-azul foram relativamente baixos (Tab. III).

3.5.3. água

Verificou-se que o teor de cromo na água (fundo) no ponto 12, esteve acima do limite máximo permitido (0,1mg/l) (Tab. I).

3.5.4. sedimento

Os níveis de cromo no sedimento foram elevados no Estuário de Santos (seção IV), destacando-se o ponto 3 (46,0 µg/g Cr), por estar situado próximo à desembocadura de vários rios, em cujas margens se localizam inúmeras indústrias.

3.5.5. ostras e mariscos

Observou-se que os níveis de cromo para ostras e mariscos se apresentaram relativamente constantes nesses bivalvos procedentes de todos os pontos de amostragem (Tab. IV).

4. Discussão

Sendo os limites máximos permissíveis de metais pesados nos organismos muito mais elevados que na água, é interessante a apresentação de um quadro geral dos limites (Tabela V), em que se mostra a concentração normal-

mente encontrada na água do mar dos seis metais analisados, e os limites máximos permissíveis que constam da literatura para água e organismos, cujas referências constam da bibliografia. Para sedimento, não existem tais limites; entretanto, os valores podem ser comparados aos obtidos em áreas similares e que não sofrem efeito de poluição dessa natureza. Para ostras, mariscos e siris, não existem limites máximos permissíveis, a não ser para o mercúrio (Brasil, 1975); nesses casos considerou-se os limites máximos permissíveis em peixes para consumo humano. Na ausência de tais limites, inclusive para peixes, foram considerados os valores existentes para "outros alimentos" (Brasil, 1977a).

Considerando-se os resultados preliminares obtidos na 1ª campanha, as concentrações de metais pesados na musculatura dos organismos marinhos analisados foram diferentes daquelas encontradas nas vísceras. Os níveis de metais pesados em vísceras de peixes, em alguns pontos de amostragem, excederam aos limites máximos permissíveis, notadamente em peixes com hábito alimentar omnívoro (*Arius spixii* — bagre) e de hábito filtrador (*Mugil curema* e *Mugil lisa* — tainha), o que não ocorreu com *Stellifer rastriker* (cangauá), de hábito carnívoro, provavelmente por este último apresentar uma área de distribuição mais ampla, ocorrendo em regiões mais abertas, próximas ao oceano, não sendo restrito a baías e estuários.

Arius spixii ocorre em áreas próximas ao assoalho marinho, e *Mugil curema* e *Mugil lisa* vivem próximo à superfície da água; estas espécies apresentaram características similares com relação à acumulação de metais pesados, sugerindo uma acentuada concentração dos mesmos nessas duas zonas da coluna d'água.

Considerando as freqüências em número e peso dos peixes analisados em relação aos limites máximos permissíveis, três espécies de peixes (bagre, tainha e linguado) apresentaram freqüências elevadas de concentração de mercúrio, seguindo-se os níveis de zinco (bagre) e de cobre (bagre) que apresentaram valores acima do limite máximo permissível.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que os padrões de acumulação dos metais pesados nos músculos e vísceras dos organismos marinhos analisados variam de acordo com o hábito alimentar das espécies, local de amostragem e metal considerado. Se concentrações de um metal, tal como o mercúrio, variam no músculo e nas vísceras de uma mesma espécie, existe uma correlação positiva entre os níveis desse metal e o hábito alimentar da espécie, isto é, há uma dependência entre os níveis do metal e a cadeia trófica (Cross e outros, 1973).

Deve-se salientar que os limites máximos permissíveis, considerando-se os metais analisados nos organismos estudados, se restringem às referências da Tabela V. Porém, estes critérios poderão ser alterados, considerando-se complexidade da poluição ocasionada por metais pesados e os critérios adotados por outros países e pela Organização Mundial de Saúde, assim como os dados obtidos através deste estudo e do que está sendo realizado em outros Estados do Brasil.

BIBLIOGRAFIA

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14^a ed. N.Y., Am. Publ. Health Ass., 626 pp. (1975).
- BRASIL, Ministério da Saúde, Departamento Nacional de Saúde, C.P.A.A. Resolução n.º 23/66, D.O. 22/2/67 (1967).
- BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria Nacional de Saúde, Com. Nac. Normas e Padrões para Alimentos. Resolução n.º 18/75, D.O. 09/12/75 (1975).
- BRASIL, Ministério da Saúde. Decreto 55.871 de 26/3/65. Legislação Federal do Setor de Saúde, 3v., Brasília, 2^a ed. (1977a)
- BRASIL, Ministério do Interior. Portaria n.º 003/SEMA, 11/04/75. Legislação Básica da SEMA (1977b).
- CETESB. Poluição das águas no estuário e Baía de Santos. Volumes I e II (1978).
- CETESB. Norma Técnica L5.305 – "Determinação de Peixes Marinhos" (1979).
- CROSS, F.A., HARDY, C.H., JONES, M.Y. & BARBER, R. T. Relation between total body weight and concentrations of manganese, iron, copper, zinc, and mercury in white muscle of bluefish, (*Pomatomus saltatrix*) and a bathydemersal fish, *Antimora rostrata*. J. Fish Res. Bd Can., 30: 1287-1291 (1973).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Water Quality Criteria. U.S.E. P.A., Washington, D.C., 594 pp. (1972).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Quality Criteria for Water. U.S.E.P.A., Washington, D.C., 501 pp., pre-publ. copy (1976).
- SOUZA, H.B. de & DERÍSIO, J. C. Guia técnico de coleta de amostras de água. São Paulo, CETESB (1977).
- UTHE, J.F. & BLIGH, E.G. Preliminary survey of heavy metal contamination of Canadian freshwater fish. J. Fish. Res. Bd. Can., 28 (5): 786-788.

TABELA V. Concentração de metais pesados na água do mar e limites máximos permissíveis na água e nos organismos.

Metais	Conc. normal na água do mar	Limites máximos permissíveis			
		água do mar	peixes para consumo	crustáceos e moluscos	outros alimentos
Cádmio	0,02µg/l (1)	0,01 mg/l (2)	—	—	1,0µg/g (3)
Chumbo	0,02µg/l (1)	0,05 mg/l (2)	10µg/g (4)	—	8µg/g (3)
Cobre	1µg/l (1)	0,05 mg/l (2)	—	—	30µg/g (3)
Cromo total	0,04µg/l (1)	0,1 mg/l (2)	—	—	0,10µg/g (3)
Mercurio	0,1µg/l (1)	0,10 µg/l (2,5,6)	0,5µg/g (7)	0,5µg/g (7)	{ 0,001µg/g (8) 0,01µg/g (7)
Zinco	2µg/l (1)	0,1 mg/l (2)	100µg/g (4)	—	50µg/g (3)

(1) CETESB, 1978

(2) EPA, 1972

(3) BRASIL, 1977a

(4) UTHE & BLIGH, 1971

(5) EPA, 1976

(6) BRASIL, 1977b

(7) BRASIL, 1975

(8) BRASIL, 1967

TABELA I – Dados relativos aos teores de cobre, chumbo, zinco, mercúrio, cromo total e cádmio encontrados na água e no sedimento para as seções I, II e III (Baía de Santos), da 1ª campanha (1979).

	Seção I						Seção II						Seção III											
	Ponto 25			Ponto 29			Ponto 33			Ponto 35			Ponto 19			Ponto 42			Ponto 40			Ponto 47		
	Água * mg/l		Sed. µg/g	água * mg/l		Sed. µg/g	Água * mg/l		Sed. µg/g	Água * mg/l		Sed. µg/g	Água * mg/l		Sed. µg/g	Água * mg/l		Sed. µg/g	Água * mg/l		Sed. µg/g	Água * mg/l		Sed. µg/g
Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		
Cobre	0,05	0,04	<0,44	0,05	0,05	2,78	0,04	0,05	0,04	0,05	2,33	0,04	0,05	2,89	0,04	0,04	0,04	3,75	0,04	0,05	5,83	0,04	0,04	3,50
Chumbo	—	—	8,73	—	—	7,94	—	—	—	—	9,30	—	—	12,9	—	—	—	15,0	—	—	20,8	—	—	10,0
Zinco	0,06	0,04	19,7	0,04	0,04	34,9	0,03	0,03	0,06	0,03	37,2	0,02	0,10	24,10	0,02	0,02	0,01	30,0	0,03	0,02	45,0	0,05	0,02	35,0
Mercúrio	0,55	0,40	0,05	0,50	0,55	0,10	<0,17	<0,17	<0,02	<0,17	0,03	<0,17	<0,17	0,09	<0,17	0,20	0,04	0,04	1,35	0,25	0,05	0,50	0,20	0,03
Cromo total	<0,05	<0,05	8,30	<0,05	<0,05	12,3	<0,05	<0,05	15,3	<0,05	13,5	<0,05	<0,05	8,04	<0,05	<0,05	<0,05	14,6	<0,05	<0,05	20,8	<0,05	<0,05	15,0
Cádmio	—	—	<0,22	—	—	<0,20	—	—	<0,23	—	<0,23	—	—	<0,16	—	—	—	<0,19	—	—	<0,21	—	—	<0,25

OBS: * Com exceção do mercúrio (µg/l)

Sup. = Superfície

Fun. = Fundo

Sed. = Sedimento

TABELA IA – Dados relativos aos teores de cobre, chumbo, zinco, mercúrio, cromo total e cádmio encontrados na água e no sedimento para a seção IV (Estuário de Santos) e seção V (Estuário de São Vicente), da 1ª campanha (1979).

Determinações	Seção IV												Seção V					
	Ponto 18			Ponto 15			Ponto 12			Ponto 3			Ponto 44			Ponto 46		
	Água* mg/1		Sed. µg/g	Água* mg/1		Sed. µg/g	Água* mg/1		Sed. µg/g	Água* mg/1		Sed. µg/g	Água* mg/1		Sed. µg/g	Água* mg/1		Sed. µg/g
	Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.		Sup.	Fun.	
Cobre	0,04	0,04	5,51	0,03	0,04	9,52	0,03	0,05	11,2	0,02	0,04	18,5	0,04	0,05	7,17	0,07	0,08	<0,46
Chumbo	—	—	15,8	—	—	18,3	—	—	22,0	—	—	47,3	—	—	16,9	—	—	<0,37
Zinco	0,02	0,02	81,5	0,02	0,03	40,3	0,02	0,03	52,9	0,04	0,03	209	0,02	0,02	86,0	0,02	0,04	24,5
Merúrio	<0,17	<0,17	0,15	0,75	0,35	0,21	<0,17	<0,17	0,57	<0,17	<0,17	1,15	<0,17	<0,17	0,27	<0,17	<0,17	<0,02
Cromo total	<0,05	<0,05	16,5	<0,05	<0,05	12,5	<0,05	0,35	22,8	<0,05	<0,05	46,0	<0,05	<0,05	16,0	<0,05	<0,05	<2,31
Cádmio	—	—	<0,20	—	—	<0,18	—	—	<0,18	—	—	<0,23	—	—	<0,21	—	—	<0,23

OBS: * com exceção do mercúrio (µg/1)

Sup. = Superfície

Fun. = Fundo

Sed. = Sedimento

TABELA II - Dados relativos aos teores de cobre, chumbo, zinco, mercúrio, cromo total e cádmio encontrados em peixes (músculos e Vísceras), nas seções I, II e III (Baía de Santos), para a 1ª campanha (1979).

Determinações ($\mu\text{g/g}$)	Seção I												Seção II												Seção III											
	Ponto 25				Ponto 29				Ponto 35				Ponto 19				Ponto 42				Ponto 40				Ponto 47											
	Stellifer rastrifer (C)		Arius spixii (O)		Stellifer rastrifer (C)		Arius spixii (O)		Arius spixii (O)		Stellifer rastrifer (C)		Arius spixii (O)		Stellifer rastrifer (C)		Arius spixii (O)		Stellifer rastrifer (C)		Arius spixii (O)		Stellifer rastrifer (C)		Arius spixii (O)		Stellifer rastrifer (C)									
	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.								
Cobre	<0,21	2,46	<0,22	4,90	<0,25	1,47	<0,23	6,90	<0,22	4,36	<0,24	1,43	0,24	12,4	<0,25	1,46	<0,25	1,50	0,63	1,00	<0,22	34,5	<0,23	3,64												
Chumbo	<0,17	<0,20	<0,17	<0,20	<0,20	<0,20	<0,18	<0,20	<0,18	<0,18	<0,19	<0,19	<0,19	<0,18	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,17	<0,80	<0,18	<0,19	<0,18	<0,19												
Zinco	6,44	23,9	14,8	498	4,8	25,3	10,6	409	13,8	839	4,48	25,2	10,3	325	3,71	3,83	8,82	360	9,62	31,0	6,03	255	3,42	22,1												
Mercurio	0,12	0,08	0,03	0,11	0,04	0,16	0,15	0,28	0,18	0,65	0,10	0,35	0,12	1,17	0,05	<0,03	0,26	0,23	0,07	<0,02	0,08	0,49	0,11	<0,03												
Cromo total	<0,06	<0,07	0,22	0,49	<0,08	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,08	<0,06	<0,30	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07												
Cádmio	<0,11	<0,12	<0,11	<0,12	<0,13	<0,12	<0,11	<0,12	<0,11	<0,11	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,13	<0,10	<0,50	<0,11	<0,12	<0,11	<0,12												

OBS.: Músc. = Músculos

Vísc. = Vísceras

C = Carnívoro

O = Omnívoro

TABELA IIA – Dados relativos aos teores de cobre, chumbo, zinco, mercúrio, cromo total e cádmio encontrados em peixes (músculos e vísceras), na seção IV (Estuário de Santos) e seção V (Estuário de São Vicente), para a 1ª campanha (1979).

Determinações (µg/g)	Seção IV										Seção V			
	Ponto 18		Ponto 12				Ponto 3		Ponto 44		Ponto 46			
	<i>Mugil curema</i> (F)		<i>Caranx sp</i>		<i>Micropogon furnieri</i>		<i>Mugil lisa</i> (F)		<i>Mugil curema</i> (F)		<i>Achirus sp</i>		<i>Mugil curema</i> (F)	
	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.	Músc.	Vísc.
Cobre	<0,21	9,96	0,24	<1,00	<0,25	3,23	<0,25	57,5	<0,24	5,83	<0,22	<1,67	<0,24	1,29
Chumbo	<0,17	<0,19	<0,20	<0,80	<0,13	<0,15	<0,20	<0,19	<0,19	<0,19	<0,18	<1,33	<0,19	<0,17
Zinco	5,63	64,0	6,34	31,0	4,25	22,6	42,3	7,14	34,5	11,2	81,7	4,25	80,5	
Mercúrio	0,03	0,13	0,04	0,13	0,15	0,35	0,98	0,12	0,03	0,03	0,56	0,10	0,39	
Cromo total	<0,06	<1,42	<0,07	<0,30	<0,08	<0,24	<0,08	<0,07	4,85	<0,07	<0,50	<0,07	<0,06	
Cádmio	<0,10	<0,12	<0,12	<0,50	<0,13	<0,40	<0,13	<0,12	<0,12	<0,11	<0,83	<0,12	<0,11	

OBS:

Músc. = Músculos

Vísc. = Vísceras

F = Filtrador

TABELA III – Dados relativos aos teores de cobre, chumbo, zinco, mercúrio, cromo total e cádmio de Siri-azul (músculos e vísceras) nos pontos estudados, 1ª campanha (1979).

Determinações (µg/g)	Ponto 42		Ponto 40		Ponto 47		Ponto 35		Ponto 19		Ponto 25		Ponto 29		Ponto 15		Ponto 3		Ponto 44	
	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.	Musc.	V/isc.
Cobre	14,0	24,6	13,8	25,8	14,5	20,5	15,5	51,5	12,8	20,8	15,5	27,0	16,4	24,9	6,50	4,88	4,13	18,8	8,61	27,1
Chumbo	<0,20	<0,18	<0,18	<0,17	<0,20	<0,16	<0,20	<2,42	<0,17	<0,18	<0,19	<0,19	<0,19	<0,18	<0,20	<0,98	<0,66	<2,50	<0,19	<0,19
Zinco	27,5	75,9	34,0	42,7	30,50	59,0	34,3	51,5	32,6	36,2	39,9	52,2	37,7	59,3	23,5	45,1	116	34,2	25,2	
Mercúrio	0,13	<0,03	0,27	0,03	0,50	<0,03	0,06	<0,05	0,17	0,09	0,7	0,17	0,23	<0,02	<0,02	0,27	<0,05	0,69	0,05	
Cromo	<0,08	<0,07	<0,07	<0,06	<0,08	<0,08	<0,08	<0,91	<0,06	<0,07	<0,07	0,72	0,47	0,68	<0,08	2,44	0,83	<0,94	0,24	<0,07
Cádmio	<0,13	<0,11	<0,11	<0,11	<0,13	<0,10	<0,13	<1,52	<0,11	<0,11	<0,12	<0,12	<0,12	<0,11	<0,13	<0,61	<0,41	<1,56	<0,12	<0,12

TABELA IV – Dados relativos aos teores de cobre, chumbo, zinco, mercúrio, cromo total e cádmio de Ostras e Mariscos nos pontos estudados, 1ª campanha (1979).

Determinações (µg/g)	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6		Ponto 7	
	Ostra	Marisco	Ostra	Marisco	Ostra	Marisco	Ostra	Marisco	Ostra	Marisco	Ostra	Marisco	Ostra	Marisco
Cobre	8,22	0,97	1,35	1,00	7,26	1,25	9,85	1,41	16,2	1,46	15,0	–	39,5	3,05
Chumbo	<0,19	<0,19	<0,20	<0,20	<0,17	<0,20	<0,20	<0,19	<0,19	<0,20	<0,19	–	<0,19	<0,20
Zinco	343	34,7	675	30,0	440	35,8	633	33,6	667	42,7	544	–	852	67,0
Mercúrio	0,03	0,26	<0,03	<0,03	0,05	<0,02	<0,03	0,06	<0,02	0,13	0,06	–	<0,03	0,12
Cromo	0,70	<0,07	0,50	<0,08	<0,06	<0,08	0,49	0,47	0,70	0,49	0,70	–	<0,07	<0,08
Cádmio	<0,12	<0,12	<0,13	<0,13	<0,11	<0,13	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	–	<0,12	<0,13

OBS:

- Ponto 1 = Ponta de Itaipu (tubulação da SABESP)
- Ponto 2 = Ponta de Itaipu (Praia dos Oficiais)
- Ponto 3 = Praia das Vacas (Paranapuã)
- Ponto 4 = Marcos e São Vicente
- Ponto 5 = Ilha Porchat
- Ponto 6 = Ilha Urubueçaba
- Ponto 7 = Ilha das Palmas

Fig. 1 – Mapa com os pontos de amostragem de peixes, siris, água e sedimento na Baía de Santos e Estuários de Santos e São Vicente.

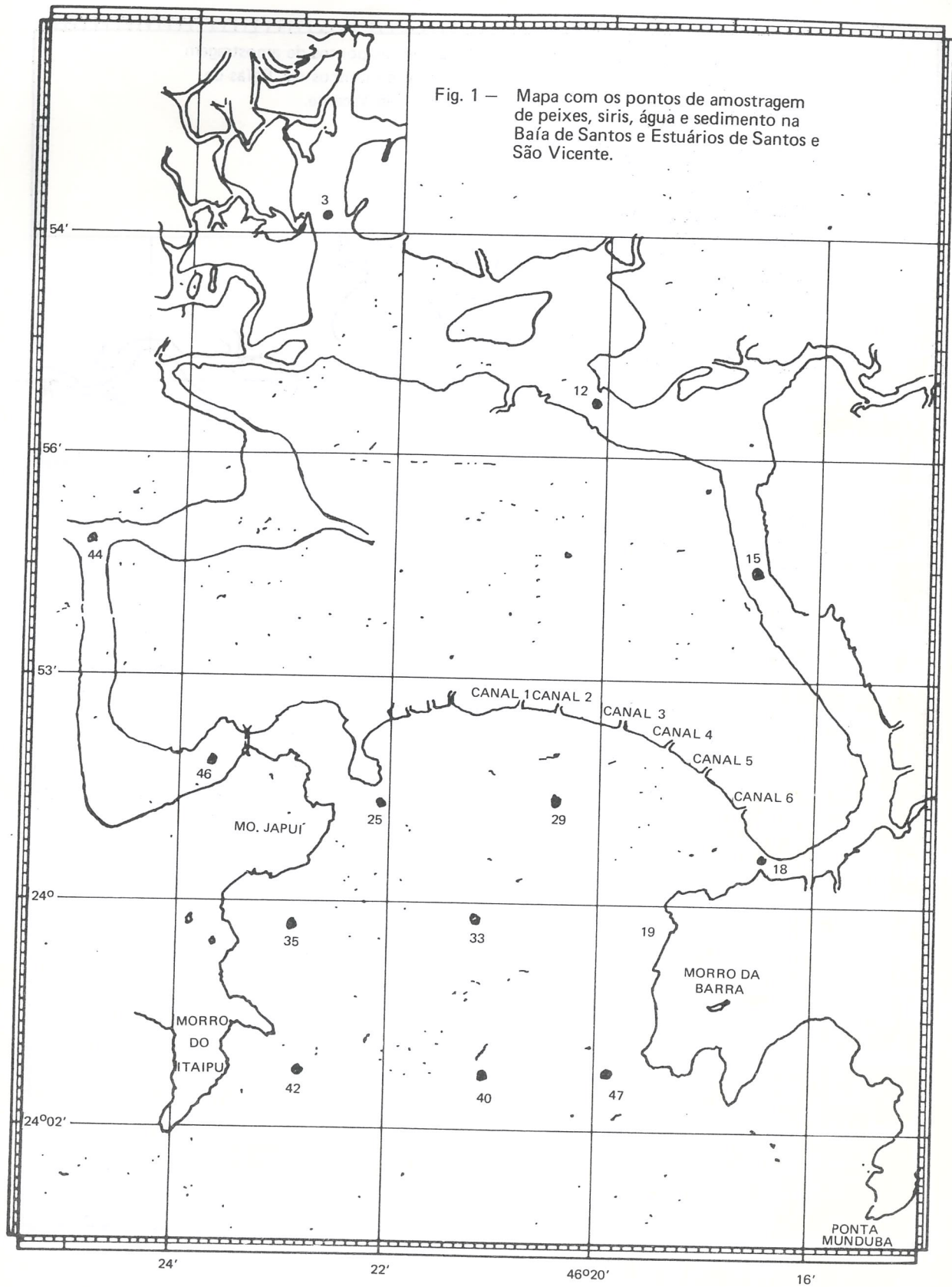
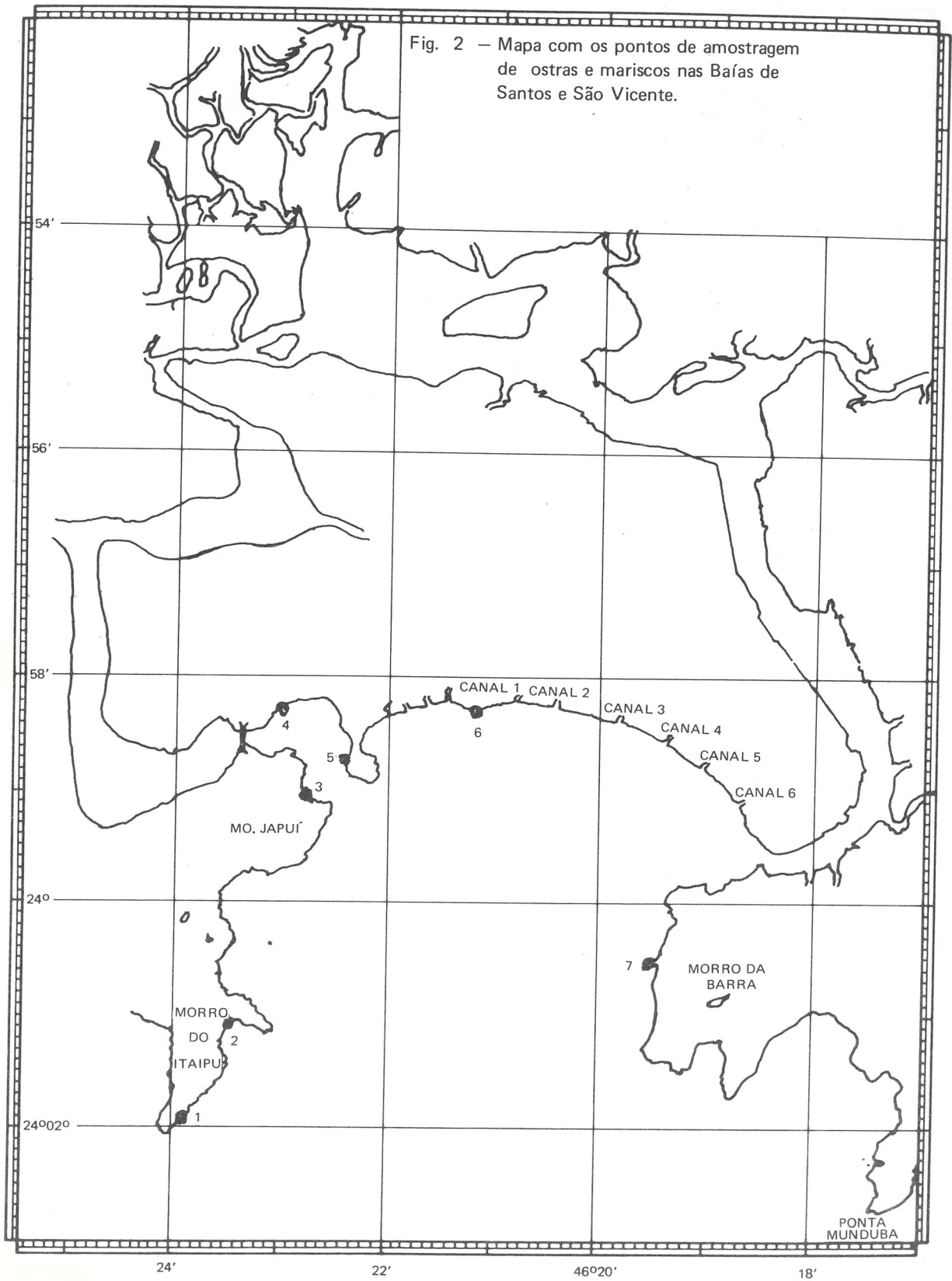


Fig. 2 — Mapa com os pontos de amostragem de ostras e mariscos nas Baías de Santos e São Vicente.



ANEXO 1

PROCEDIMENTOS PARA AMOSTRAGEM DE PEIXES, SIRIS, OSTRAS E MARISCOS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS

1. Peixes

1.1. Amostragem:

- captura de peixes através da aplicação de aparelhos de pesca convencionais;
- triagem e identificação das espécies capturadas;
- grupamento das espécies em função do seu regime alimentar;
- escolha de uma ou duas espécies mais abundantes de cada grupo;
- obtenção do comprimento total dos exemplares das espécies selecionadas e subdivisão em categorias de tamanho, em função dos comprimentos máximos atingidos pelas mesmas.

1.2. Transporte:

- os exemplares são numerados, acondicionados, por lote, em sacos plásticos, preservados em gelo e enviados ao laboratório para análise.

1.3. No laboratório.

- de cada exemplar de peixe devem ser anotados os seguintes dados:
 - comprimento total (cm)
 - peso total (g)e realizada a retirada de escamas, otólitos e/ou acúleos para a determinação da idade;
- dos exemplares de cada lote de peixes devem ser retiradas as vísceras da cavidade abdominal, (com exceção do intestino e do conteúdo estomacal) (Fig. 1) e os músculos;
- as vísceras de todos os exemplares que compõem o lote devem ser picadas e misturadas e desta amostra deverá ser retirada uma sub-amostra de no mínimo 25g para determinação de metais pesados;
- todos os peixes componentes de um lote devem ser filetados para a retirada da musculatura. Todos os filés devem ser bem picados, misturados e dessa amostra deve ser retirada uma sub-amostra de, no mínimo, 25g para determinação de metais pesados;
- as sub-amostras de vísceras e músculos assim obtidas, devem ser acondicionadas em papel alumínio, devidamente etiquetadas e enviadas ao laboratório de análises físico-químicas.

2. Siris

2.1. Amostragem

- captura juntamente com os peixes pela aplicação de aparelhos de pesca convencionais;
- triagem e identificação das espécies capturadas.

2.2. Transporte:

- os exemplares são numerados, acondicionados em sacos plásticos, devidamente etiquetados, preservados em gelo e enviados ao laboratório para análise.

2.3. No laboratório:

- de cada exemplar de siri, devem ser anotados dados sobre o peso total (g);
- dos exemplares de cada amostra de siris devem ser retiradas vísceras (com exceção do estômago) (Fig. 2) e os músculos.

- as vísceras de todos os exemplares que compõem a amostra devem ser bem misturadas para que daí se retire uma sub-amostra de, no mínimo, 25g para determinação de metais pesados.
- os músculos de todos os exemplares da amostra devem ser bem picados, misturados para que se possa retirar uma sub-amostra de, no mínimo, 25g para determinação de metais pesados;
- as sub-amostras de músculos e vísceras de siris assim obtidas, devem ser acondicionadas em papel alumínio, devidamente etiquetadas e enviadas ao laboratório de físico-química.

3. Ostras e mariscos:

3.1. Amostragem:

- a amostragem de ostras e mariscos é realizada durante a baixa-mar, em dias próximos às marés de sizígias.
- os organismos são retirados do substrato com o auxílio de facas e espátulas e devem ser lavados com a água do local para retirada de areia.
- deve-se tomar cuidado para não quebrar as conchas dos animais.

3.2. Transporte:

- os exemplares devem ser acondicionados em sacos plásticos, devidamente etiquetados, preservados em gelo e enviados ao laboratório para análise.

3.3. No laboratório:

- as partes moles retiradas de cada exemplar, abrindo-se suas valvas, são misturadas e desta amostra deve ser retirada uma sub-amostra de, no mínimo, 25g, para determinação de metais pesados;
- essas sub-amostras devem ser acondicionadas em papel alumínio, devidamente etiquetadas e enviadas ao laboratório de análises físico-químicas.

Recomendação: – As recomendações baseadas em concentrações de poluentes em peixes devem considerar a variação individual na concentração dos resíduos. Assim, as amostras de peixes devem consistir de amostras grupadas. Amostras grandes, como de 100 exemplares, podem não ser suficientes para determinar concentrações médias com precisão de 10%. Na prática, entretanto, amostras de 25 ou mais peixes são consideradas como razoáveis (EPA, 1972).

BIBLIOGRAFIA

EPA. 1972. Water quality criteria, U.S. EPA, Washington, D.C.

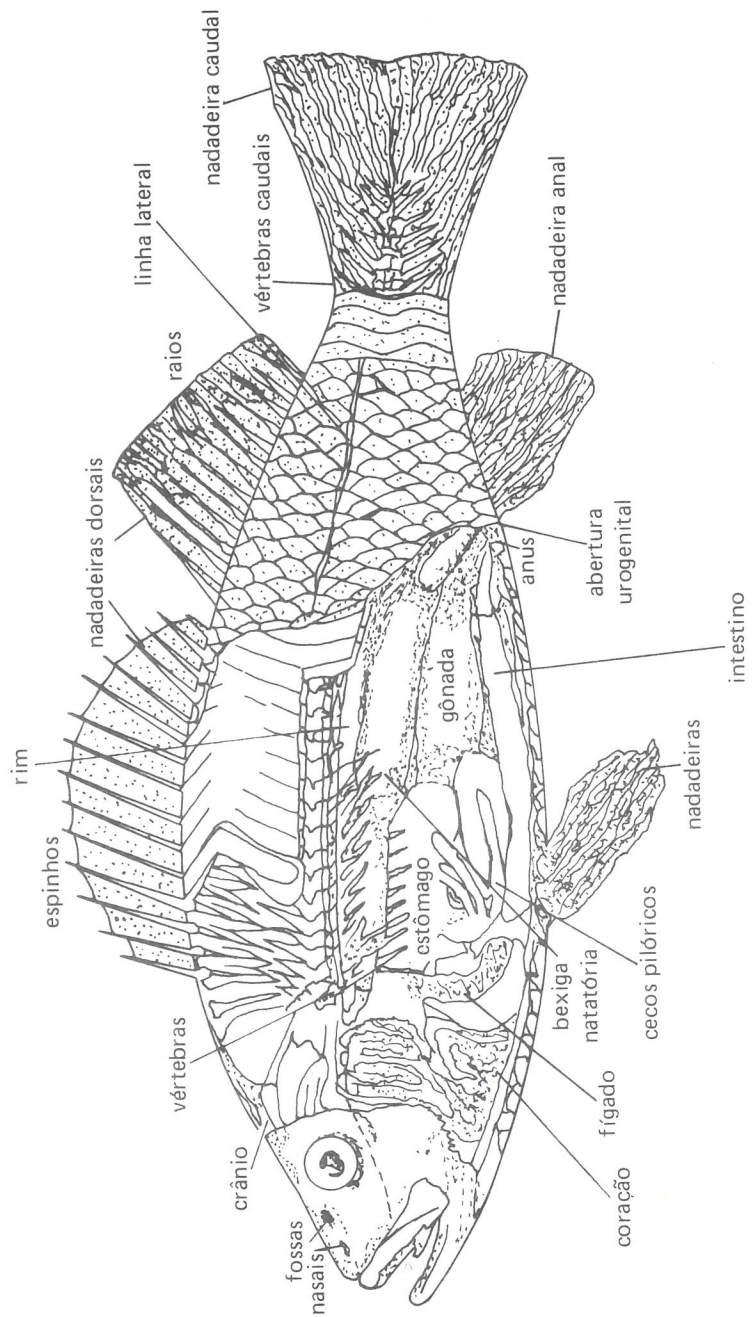


FIGURA 1 – Morfologia e anatomia externa e interna. (modif. de Storer e Usinger, 1965).

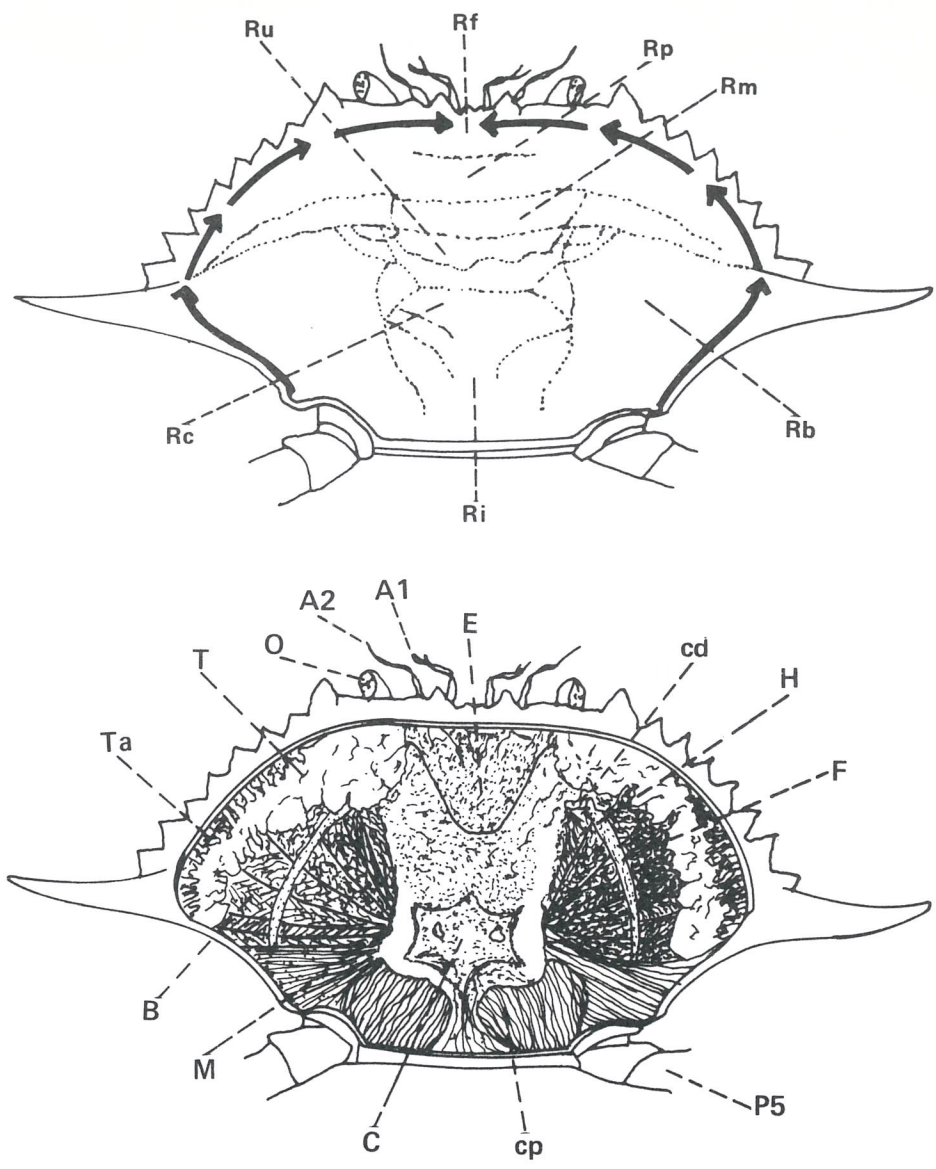


FIGURA 2 — Dissecção de um siri. A figura superior mostra as regiões da carapaça e a linha de abertura da carapaça, indicada pelas setas. Rf, região frontal; Rp, região protogástrica; Rm, região mesogástrica; Rb, região branquial; Ri, região intestinal; Re, região cardíaca; Ru, região urogástrica. Na fig. inferior, siri com a carapaça aberta; E, estômago; Cd, canal diferente; H, hepatopâncreas; F, flabelo; Cp, cavidade pericárdica; C, coração com os dois ostíolos; M, músculo; B, brânquias; Ta, tecido adiposo; T, testículo; O, ôlho; A2, segunda antena; A1, primeira antena (antênula); P5, quinto pereiópodo (pata ou perna).

FONTES NÃO USUAIS DE METAIS PESADOS

Mário Tolentino
Universidade Federal de São Carlos

Depois das brilhantes explanações feitas ontem nesse auditório sobre temas de grande interesse e apresentados com uma fluência e um conhecimento de causa dignos de registro, parece-me que a nossa explanação de hoje assumiria mais o aspecto de um resumo sem grandes pretensões, talvez focalizando alguns aspectos que têm sido pouco cuidados quando se fala no problema de poluição por Metais Pesados, que, talvez fosse mais interessante chamarmos, como um dos nossos colegas chamou, de Metais-Traços. Porque a denominação de Metal Leve, Pesado ou não Pesado, é uma sistemática um pouco falsa, porque não há razão nenhuma físico-química para essa denominação. O importante é que eles ocorrem geralmente em quantidades relativamente pequenas e por isso deverão ser chamados preferencialmente de Metais-Traços ou Elementos-Traços, porque alguns podem inclusive, não ser do grupo dos Metais.

Nós procuraremos desenvolver a nossa temática segundo um esquema, no qual nós falaremos primeiro das fontes não usuais naturais, em que enfocaremos então as fontes geológicas, as fontes extras terrenas e as fontes que denominamos, na falta de uma melhor denominação, de fontes físico-químicas. Em segundo lugar diremos alguma coisa sobre algumas fontes não usuais artificiais, compreendendo componentes normais de matéria prima usualmente empregada pelo Homem, matérias primas contaminadas, subprodutos industriais diversos, que não utilizam o Metal Pesado como elemento essencial, como é o caso dos efluentes de indústrias de plasticidas, eletrodeposição, mas sim como elemento não essencial e, finalmente, processos diversos de manipulação de laboratório de indústrias inadequados, e que dão como resultado o aparecimento de uma contaminação ambiental.

O que é que nós chamaremos de fontes não usuais? São aquelas que resultam de uma ação não intencional do Homem, algo assim como um subproduto da própria Natureza, da própria ação natural, se as fontes são naturais, ou da ação não intencional do Homem, quando manipula os diferentes materiais que ele retira da Natureza. Na realidade, essas fontes pouco usuais não representam uma quantidade muito grande de material deslocado, translocado ou tirado de um ambiente e colocado em outro, mas alguns dados mostram que é significativa a contribuição no ambiente, de materiais metálicos dessa proveniência. Assim, nós poderemos citar alguns dados, como por exemplo; em zinco, nós temos cerca de 5 mil milhões de quilogramas por ano que são mobilizados pelo homem nas operações de mineração, 730 milhões de quilogramas como emissão para o ar, através de manipulações e processos inadequados ou como resíduos de combustíveis fósseis etc., portanto, de origem humana, vamos dizer assim. 1000 milhões de quilogramas são mobilizados pelas chuvas a partir de rochas de zinco, contido em sedimentos, em rochas etc. E, os rios, normalmente, carregam para os mares, cerca de 370 milhões de quilogramas por ano. Isso pensando no zinco. Pensando no chumbo, a respeito do qual nós ficamos bastante assustados ontem, diante daquela influência nociva sobre a infância, cerca de 3 mil milhões de quilogramas, são minerados, 400 mil quilogramas são enviados para o ar, 310 milhões de quilogramas são mobilizados pela chuva, 180 como carga natural dos rios, e assim por diante.

De qualquer maneira, fica bem evidenciado que há uma contribuição bastante importante do meio ambiente como tal, fornecendo materiais metálicos mobilizados e que poderão ser introduzidos no organismo animal. Na realidade, o processo resulta de duas grandes leis naturais que eu pediria licença para esquematizar no quadro negro.

Nós podemos imaginar a existência de materiais relativamente estáveis que seriam os minerais "lato senso", ou seja, componentes normais de rochas, minérios, que podem ser utilizados economicamente e nos quais os Metais-Traços, nos quais estão incluídos os Metais Pesados, estão sob a forma bastante estável de sulfetos, de óxidos, de carbonatos, de silicatos etc. Encontram-se numa situação estável, portanto de máxima entropia e mínima energia livre, no ambiente em que foram formados no momento do resfriamento dos bolsões magmáticos, do magma primitivo que deu origem ao nosso planeta. O Homem introduz nesse sistema energia, introduz sua própria ação, que é uma ação volitiva. Como resultado dessa ação energética e volitiva do Homem, nós reduzimos

esse material a metais livres, ou em forma de íons. Usaremos M^0 para indicar os metais no estado de liberdade, atômicos, e M^+ para indicar os metais na forma iônica, quer seja como componentes organo-metálicos, quer como inorgânicos. Ocorre que nesse processo, há uma diminuição da entropia e um aumento de energia livre. Portanto esse sistema resultante da interação do Homem sobre o sistema primitivo, passa a ser um sistema instável, não é mais estável, como o era primitivamente. A tendência geral será que esse sistema evolua normalmente de retorno para um sistema mais estável, em que o metal é oxidado, ou é sulfurado; se transforma em sulfeto, ou é carbonatado, se transforma em carbonato, se transforma em silicato e retorna portanto a um estado entrópico, mais vantajoso e energético também, ou seja, readquire o equilíbrio primitivo. Porém, esse processo, esse ciclo de alterações do material, é um ciclo provocado pela ação do Homem, que para isso, utiliza energia. Talvez seja exatamente nesta fase que o Homem utiliza mais energia, quando ele transforma os elementos estáveis da crosta terrestre, da litosfera, em metais úteis a sua vida, ao seu sistema de civilização. Mas, a própria Natureza pode se incumbir disto. Se por acaso um sistema desse sofrer um transporte, e o ambiente para o qual esse material for transportado, for um ambiente diferente do ambiente original, nós teremos um sistema instável, portanto, um sistema que pode ser facilmente preso pelos fatores ambientais ou fatores humanos, para sofrer uma transformação progressiva, buscando um equilíbrio ou uma estabilização dentro desse novo ambiente para o qual o material foi translocado. Isto pode levar esse ambiente a situações de novos sistemas, e, finalmente, pode levá-lo inclusive, a situação de metal livre, na forma iônica ou na forma metálica que é o que nos interessa no momento, nesse Seminário. De qualquer maneira se ele foi trazido para essa forma, o retorno será fatal. A busca do equilíbrio entrópico, energético básico em todo o universo. Na realidade as fontes não usuais são geralmente aquelas que resultam desses processos ocorridos de forma natural, não propriamente da ação intencional do Homem, quando ele utiliza o Metal num processo qualquer que daria como resultado a libertação do mesmo para o ambiente.

Eu acredito que este aspecto define bem qual é a aproximação que nós deveremos dar ao nosso estudo desses sistemas todos, quando nós quisermos identificar a proveniência de Metais no meio ambiente. Não só pensar em termos de poluição como fenômeno extraordinário, provocado pela atividade humana mas como resultado natural de processos fatais de transformação. É o que ocorre, por exemplo, com grande taxa do mercúrio encontrado no Oceano Pacífico, que não tem a sua origem em atividades humanas, tem a sua origem numa atividade tectônica das placas continentais. Nós veremos isso mais adiante.

Bom, se nós considerarmos então as fontes pouco usuais, principalmente aquelas que nós chamaremos daqui por diante de fontes geológicas, nós podemos imaginar que nesse processo de transformação, principalmente nesse ciclo da direita do quadro, haverá a tendência para que os elementos químicos existentes nas rochas, quer sejam elas rochas ignéas, quer sejam metamórficas, quer sejam sedimentares etc., terão a tendência a serem deslocadas do ambiente original no qual se formaram sob a pressão de massas oceânicas, ou sob a pressão de massas continentais, ou sob as altas temperaturas do manto, provenientes do núcleo interno, ou de centros magmáticos existentes, de qualquer maneira, liberadas desses fatores, elas tendem a sofrer alterações em busca de um novo equilíbrio que resultará seguramente na liberação, na transformação de espécies minerais, conseqüentemente, em alterações no retículo metálico ou retículo cristalino, com liberação de elementos que estejam fracamente retidos à esse retículo. Esses elementos são geralmente íons metálicos, dos chamados Metais Pesados, na terminologia usual. Essa liberação se fará portanto ao longo de todo esse processo de transformação de sistemas, em busca de uma estabilidade entrópica e energética. Nós teremos então a mobilização a partir de rochas, a partir de minerais e de minérios. Não do minério como resultado da atividade de mineração do Homem, mas nos corpos minerais que podem ser utilizados pelo Homem e que não estão no momento sendo utilizados. Poderíamos ver a mobilização a partir de resíduos minerais que são componentes normais, estruturais dos nossos solos, principalmente os chamados minerais pesados que constituem uma fração bastante elucidativa no processo ao que me refiro, de componentes do solo constituídos por turmalinas, zircão, monazita etc., elementos provenientes da rocha de origem do solo. Podem provir também da mobilização dos vários sedimentos atuais, inclusive do próprio solo, que pode ser considerado um sedimento, ou de sedimentos pretéritos, de mares antigos, de ambientes fluviais, de cursos d'água, etc., como ocorre, por exemplo, amplamente, na Bacia do Rio Paraná, do Brasil Central e outras regiões do mundo. Podem provir também de manifestações tectônicas e vulcânicas, associadas, geralmente, a tectônica de placas continentais que estão constantemente tendendo a alterar a superfície da terra em busca de um equilíbrio. E, finalmente, podem provir das próprias águas naturais, como estado final de percolação dessas águas através dos solos, através das rochas permeáveis, ou quase permeáveis, devido as suas diaclases etc., ou de reservatórios subterrâneos, nos quais, durante o tempo em que a água lá permanece, ela vai adquirindo íons retirados de rochas, sedimentos etc. Poderemos citar alguns exemplos que ilustram essa tese. Nós sabemos que os siltitos, que são rochas provenientes de deposição em fundos de lagos fronteiros a geleiras, ou de lagos comuns de água fresca, e muito abundantes em certas formações geológicas brasileiras, esses siltitos, e os argilitos de água doce, contêm normalmente teores relativamente elevados de gálio, de cromo, sendo que o cromo, pode atingir, em certas formações geológicas de siltitos, a taxa de 100 partes por milhão, o que pode-se considerar uma taxa bastante elevada, se nós considerarmos que esse cromo pode ser mobilizado por agentes naturais, pela percolação das águas, e pode penetrar nas cadeias tróficas, onde ele vai sofrer um efeito de condensação maior.

As piritas, que são tão abundantes, por exemplo, nos carvões brasileiros, e são bastante abundantes nas formações calcáreas do Brasil, contêm, geralmente, como componentes normais, o cobalto, o arsênico, a prata, o cobre e outros inúmeros Metais Pesados. À medida em que o Homem vai sofisticando os seus equipamentos de análise, e passa a usar primeiro a absorção atômica e em seguida a ativação neutrônica, e mais adiante a espectro-

metria de Raio X, ele vai descobrindo que cada vez as coisas são mais impuras do que ele pensava e que essa impureza espalhada por todo o nosso sistema terrestre é uma conseqüência fatal da própria origem da terra, formada pela acumulação de poeira cósmica.

Os carbonatos que vão dar origem aos calcáreos, que poderão ser usados pelo Homem na correção de solos, prática que hoje está sendo muito desenvolvida no Brasil, muitas vezes inadequadamente, quer pela taxa elevada de calcáreo que se põe, quer pela não observância de um pH ótimo da cultura que vai ser implantada naquela área, nesse calcáreo, nós podemos encontrar cádmio, estanho, manganês, estrôncio e outros inúmeros elementos, principalmente o estrôncio, que pela sua grande semelhança com o cálcio, acaba se introduzindo facilmente no organismo humano e ocupando o sistema ósseo e outros lugares onde o cálcio é solicitado. Daí o perigo, por exemplo, do estrôncio 90, radioativo.

Esses elementos-traços que nós encontramos freqüentemente nesses tipos de formações rochosas, estão, por vezes, sob a forma de minerais essenciais, quer dizer, como constituintes próprios da espécie química a que se referem. Outras vezes são apenas inclusões no retículo cristalino dessas substâncias e podem ser dali retirados sem que se altere sequer o esqueleto mineralógico da espécie. A integridade físico-química da espécie permanece, apesar de ter havido a lixiviação dos elementos-traços que estavam contidos nos intervalos dos retículos, nas vacâncias dos retículos cristalinos, etc. Um exemplo bastante típico disto e que, de certa forma, é interessante para todos nós brasileiros, é o problema do titânio. Ontem, numa das palestras feitas aqui, foi dito em certo momento, que o titânio era um elemento não muito abundante. Porém, em certas regiões do mundo, em certas regiões do Brasil, ele é, entretanto, um elemento extremamente abundante nas águas subterrâneas, nos solos, e portanto, à disposição dos organismos vivos, o titânio é um elemento essencial de um mineral, a ilmenita, que é bastante conhecida por todos, é um titanato de ferro que é constituinte normal das rochas basálticas que constituíram derrames enormes na Bacia do Rio Paraná. E, portanto, esse mineral vai sendo mobilizado sistematicamente e levado inclusive para a superfície, sendo, inclusive, um dos elementos que permite detectar com certa facilidade a presença próxima de basalto, aos geólogos de campo. O encontro nas areias deixadas pelas enxurradas, de veios escuros que podem ser atraídos por um ímã, é sintoma evidente de formações geológicas associadas à presença de basalto nas proximidades. Esse material preto é exatamente a ilmenita que, naquele exato momento, está liberado das estruturas estáveis das rochas às quais pertencia e, portanto está apto a ir liberando o ferro e o titânio de suas estruturas.

Não é preciso portanto que o titânio provenha apenas das fábricas que produzem o óxido de titânio como pigmento branco para tintas. Ele provem, em grande quantidade, da própria ação da Natureza sobre os elementos minerais das rochas basálticas e isso ocorre principalmente em toda Bacia do Rio Paraná, que foi no período geológico do neo-cretácio, intensamente invadida, por derrames basálticos e intrusões basálticas, que aliás, são responsáveis pela destruição do petróleo, que provavelmente existiria no pretérito, nos sedimentos dessa era.

Nos sedimentos, quer marítimos, quer de água doce, nós encontramos também associados a eles uma quantidade muito grande de elementos-traços, principalmente de metais que são considerados poluentes normais de nossas águas, de nossos solos, etc. Muitas vezes essas quantidades desses sedimentos assumem uma importância tão grande que se tornam verdadeiramente fontes prováveis desses metais, no momento em que as fontes normais, convencionais, se esgotarem. É o caso, por exemplo, dos nódulos de manganês que são encontrados nos fundos dos oceanos como componente normal dos sedimentos de fundo de mar. Esses nódulos, que ocupam cerca de 10%, se nós pensarmos nessa taxa, ela é bastante alta, 10% da área global do fundo dos oceanos, ou seja, repetindo, enfatizando, 10% dessa área é coberta por nódulos de manganês, que têm o seu início em nódulos microscópicos e acabam crescendo até adquirir tamanhos de 2, 3 centímetros, tornando-se, inclusive, economicamente exploráveis. Nesses nódulos, por um efeito de co-precipitação com os óxidos de manganês, existe em grande quantidade, o chumbo, o molibdênio, o cobalto, o cobre, o zinco e até mesmo o tório, constituindo assim, uma reserva, uma espécie de armazém submarino que irá aos poucos fornecendo esses metais para as águas oceânicas, sob a forma de um ataque químico e físico-químico da água aos retículos cristalinos dos óxidos e hidróxidos de manganês, precipitados em forma de camadas na constituição desses nódulos.

As apatitas de origem biogênica que existem inclusive no Brasil, em Pernambuco e em regiões da África também, e que são exploradas para a produção de adubos fosfatados, contêm normalmente, na sua composição química, o zinco, o cobre, o chumbo, o estanho e mesmo a prata. Se nós pensarmos que esse material, a apatita, absorveu elementos-traços na sua fase orgânica, quando ela ainda constituía resíduos de organismos, de microorganismos plactônicos, se nós pensarmos que esse material vai ser utilizado pelo Homem para produção direta de adubos fosfatados de ação a longo prazo, ou vai ser transformado em sulfatos, em derivados de sulfatos, com ação mais rápida na adubação, nós veremos que, fatalmente, ao utilizarmos as apatitas nós estaremos incorporando ao nosso solo arável, ao nosso solo agrícola, uma quantidade grande de elementos-traços que poderão vir a contaminar os alimentos produzidos, direta ou indiretamente.

Os sedimentos de zonas marítimas de alta produtividade primária, apresentam uma curiosidade bastante interessante que não está ainda devidamente explicada, que é um teor elevado de bário, e de titânio. Parece haver uma associação entre a produtividade das águas marítimas e o teor de bário e de titânio. O mais curioso é que essa associação segue uma variação muito sistemática com a latitude do local onde a amostragem é considerada. Quanto mais baixa essa latitude, quanto mais próximo do equador, maior é o teor de bário e de titânio, e esse teor diminui à medida em que nós caminhamos para latitudes mais altas, sendo que a partir de 30 graus norte ou 30 graus sul, esse teor, pelo menos de titânio, já é praticamente nulo. Esse fato não tem ainda uma explicação geo-

química adequada, é uma constatação empírica, por enquanto. Nós temos a considerar que nos sedimentos da plataforma continental, nós encontramos freqüentemente o titânio, o níquel, o zinco e até mesmo o tório, não provenientes de descargas dos rios ou de esgotos de águas servidas utilizadas pelo Homem, mas como componentes naturais dos sedimentos da plataforma continental que derivaram, evidentemente, da meteorização das beiradas das praias do continente, cujo material geológico foi mobilizado, foi alterado. Esses materiais foram liberados e acumulados nesses sedimentos. Nos solos que podem "lato senso", serem considerados como um sedimento também, nós encontramos anomalias, muitas vezes com alto teor de metais, que são denominadas pelos geoquímicos, de anomalias geoquímicas, que podem ser, quer de origem primária, quer de origem secundária. As de origem primária, resultam de processos de petrogênese, processos de alterações das rochas subjacentes aos solos, ou existentes nas proximidades da região amostrada, enquanto que as anomalias geoquímicas de solos de caráter secundário, derivam, geralmente, do intemperismo, de fenômenos de sedimentação, de fenômenos de transporte iônico e inclusive, de fenômenos de troca iônica, que são responsáveis também pela mobilização de grande quantidade de metais. Esses fenômenos de troca iônica, inclusive, é algo que precisa ser considerado muito, quando os engenheiros projetarem as suas estações de tratamento de águas servidas, e aquele lodo que resultou da co-precipitação de metais existentes nas águas servidas, for lançado em aterros sanitários ou for lançado simplesmente no solo; porque esses metais serão, fatalmente, incorporados aos complexos coloidais do solo, quer os complexos sialíticos, que são complexos metálicos, silicatos de alumínio, principalmente sob forma coloidal, quer nos complexos úmicos. Se eles forem ligados nos complexos úmicos, fatalmente, eles serão mobilizados pela destruição, pela oxidação subsequente do ácido úmico, dos derivados do ácido úmico. Se por acaso, eles forem fixados nos complexos sialíticos, no momento em que o Homem fizer uma adubação, utilizando elementos fortemente absorvidos por esses complexos, como sais de amônia ou fosfatos, eles irão sofrer um fenômeno de troca iônica e serão substituídos por esses zínco, sendo liberados e, portanto, sendo encaminhados pelas águas de infiltração para os lençóis freáticos e mesmo para lençóis profundos, conforme o caso. Passando o fenômeno então, a ser apenas uma translocação de Metais Pesados das águas servidas industriais, para os reservatórios subterâneos e depois entregues ao Homem, quando esse Homem utilizar esta água. Portanto, uma reciclagem do metal. Nós acreditamos que a única maneira de se evitar que isso aconteça, será com a utilização de resinas de troca iônica, deixando-se o tratamento da água das estações de tratamento de esgoto para o fim. Aquelas que tiverem alto teor de metais e já não tenham mais carga particulada e depois a utilização de resinas de troca iônica e em seguida, a lixiviação dessa resina com solventes adequados, evacuação desses solventes para que o metal seja inclusive recuperado sob a forma de sais, que o Homem pode voltar a utilizar nas suas atividades químicas e físico-químicas. Para que os senhores tenham uma idéia das anomalias geoquímicas e o que elas podem representar como estoque de Metais Pesados, basta nós citarmos o caso de solos da Indonésia, e solos da Malásia, que contêm teor elevadíssimo de estanho, a tal ponto que esse estanho aparece em toda vegetação nativa ou cultivada naquela região.

Como dado quantitativo seria interessante nos referirmos ao caso da anomalia de "Black Berj Crick", no Estado de Idaho, nos Estados Unidos, onde aparece o cobalto como um metal normalmente existente na área. A dosagem desse cobalto, indicou aos geoquímicos que analisaram essa anomalia, que deveria ter havido a mobilização pretérita a partir de rochas da vizinhança ou de rochas subjacentes, de cerca de 250 toneladas de cobalto, até uma profundidade de 30cm. Muitas vezes, dados fornecidos sob a forma de partes por 1000 microgramas por litro, coisas desse tipo, não dão a idéia ao homem comum, a maior parte das vezes, do que isso representa como massa, como quantidade de metal que está ali, num determinado lugar, pronto para produzir seus efeitos benéficos ou nefastos. Nem sempre a presença de metais é nefasta. Muitas vezes eles funcionam como catalizadores de processos biológicos, e isso já constitui um outro capítulo, que não é o que estamos analisando no momento?

Na realidade, todo esse processamento de fixação e liberação de Metais pelos solos e pelos sedimentos, são resultados de processos bastante complicados, como processos de adsorção, processos de oclusão, por co-precipitação, principalmente por co-precipitação com óxidos de ferro, hidróxidos de ferro, óxidos e hidróxidos de manganês, que são os mais comuns. Há também a fixação em minerais de argila que depois, por troca iônica, eu já me referi que poderão ser mobilizados. Por fixação em componentes orgânicos, como é o caso da fixação pelos ácidos úmicos, os compostos fenólicos etc., do solo, derivados de matéria orgânica do solo onde se apresentam então sob a forma de complexos organo-metálicos, prontos para serem mobilizados a qualquer momento. E existem finalmente, nesse capítulo de fixação, de mobilização a partir de rochas ou sedimentos, o caso já bastante conhecido, já bastante citado aqui, da presença de elementos metálicos em sedimentos orgânicos, do tipo petróleo, carvão que depois, na manipulação pelo Homem para utilização como fonte de energia, acabam liberando substâncias nocivas. Nós sabemos que os carvões do hemisfério norte liberam mercúrio, o que não acontece com os carvões do hemisfério sul. Os carvões brasileiros, por exemplo, não liberam mercúrio na sua combustão, mas liberam germânio, que é componente usual dos nossos carvões de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul. Tendo sido usados inclusive em certa fase da indústria de semi-condutores no Brasil, para a produção de germânio a partir da fuligem de chaminés de fornalhas que queimam o nosso carvão. Não haverá perigo de uma contaminação por mercúrio, na intensificação do uso do nosso carvão, como fonte que substitua o petróleo em certas operações industriais, mas haverá perigo de uma contaminação por germânio, cuja ação nos organismos vivos ainda não é perfeitamente conhecida. E, finalmente, nós temos o aparecimento de Metais como resultado de um tectonismo geral impróprio do nosso planeta, associado a manifestações vulcânicas que, geralmente, são associados também a esse tectonismo. Em primeiro lugar, cumpre dizer que os vulcões expelem quantidades fenomenais de materiais particulados e gasosos, muitas vezes uma quantidade bastante grande de metais, como acontece com os vulcões do

Havaí, que são vulcões do tipo de larva basáltica e cujos gases e vapores contêm elevados teores de titânio. Nós sabemos que esse material particulado pode permanecer na atmosfera, muitas vezes por períodos longos. Nós sabemos que a explosão do Monte Pelê levantou uma quantidade grande de cinzas e de material particulado, material esse que permaneceu em órbita na Terra, vamos dizer assim, durante três anos. Portanto foi um "full out" contínuo de material particulado, que incorporou à superfície da Terra, uma quantidade bastante grande de material estranho.

Eu gostaria que a Prof^a Ruth pudesse fazer o favor de projetar a primeira transparência.

Nós temos aqui uma visão sintética dessas alterações a que nós nos referimos, ou seja, a energia quer energia térmica, quer energia de radiações eletromagnéticas, como a luz, Raios X, gama etc., pode representar uma entrada de energia para sistemas materiais, provocando alterações estruturais que levarão fatalmente a resultados de enfraquecimento geral dos retículos cristalinos, perda de material e colapso das estruturas cristalinas, portanto, mobilização dos elementos essenciais que estejam no interior desses materiais.

Essa é uma visão mais sintética de fatos semelhantes àqueles, sob outro aspecto.

A seguinte, por obséquio.

Nas manifestações tectônicas a que eu estou aludindo no momento, nós sabemos que na realidade, a crosta terrestre é constituída por placas que flutuam sobre um manto, uma camada mais profunda da crosta terrestre, e que estão constantemente sendo modificadas pelo aumento do leito oceânico. Esse aumento ocorre principalmente na crista Médio-Atlântica e crista Médio-Pacífica. As setas indicam o sentido da movimentação das placas. Nesse caso nós temos o afastamento das placas, aqui nós temos o afastamento das placas, etc. Nesses locais há a subida, vamos dizer assim, das rochas do manto para a superfície terrestre e conseqüentemente, o fornecimento contínuo de abundante material mineral, petrográfico e conseqüentemente de elementos mineralógicos. Por outro lugar em alguns pontos, como nesse daqui, famosa Falha de Santo André, nos Estados Unidos, famosa Fossa Pacífica da borda do Continente Sul Americano, que são sede de terremotos e em outros locais que estão assinalados nesse Mapa Mundi, as placas continentais são empurradas umas contra as outras, gerando alí um tectonismo local, uma ativação intensa das forças tectônicas e, conseqüentemente, mobilização também de elementos, nesse caso, elementos já existentes na crosta terrestre, alimentados com materiais novos providos do interior das camadas mais profundas.

O seguinte, por obséquio.

Para podermos ter uma idéia fundamental do processo, este é um corte, em uma escala evidentemente bastante alterada da situação da América do Sul, que explica muita coisa sobre a nossa geologia econômica, inclusive sobre processos em que nós estamos muito interessados. A placa continental Sul Americana, está sendo empurrada nesta direção pela entrada de material da astenosfera, na crista Médio-Atlântica. Esse empurrão para cá é contrariado pela placa Médio-Pacífica que também está empurrando nesse sentido, pela entrada de material da astenosfera na região Médio-Pacífica. Como resultado do encontro das duas placas, houve uma subsidência da placa do Pacífico que penetra para o interior da astenosfera e portanto, ela é reincorporada, gerando aqui uma região de intensa atividade química, de reações inclusive isotérmicas violentas, liberação de muito calor, e conseqüentemente, associação de um processo vulcânico relacionado com os Andes. O próprio dobramento dos Andes é conseqüência dos esforços exercidos nessa direção e nessa direção, pelas placas continentais. Portanto nós temos nessa região, uma região de mineralização do Continente Sul Americano, lá uma região de mineralização no médio-Atlântico, e aqui, uma região de mineralização no médio-Pacífico. E essas zonas de mineralização certamente estarão fornecendo à região do Continente Sul Americano, uma quantidade enorme de metais que são mobilizados a partir das camadas mais profundas da Terra. Isto traz como conseqüência, o fato de não termos dobramentos na região Este do nosso continente, e, portanto, as possibilidades de petróleo nossas serem bastante menores que as possibilidades da região da Cordilheira dos Andes. Este sedimento da plataforma continental é exatamente o sedimento onde está sendo hoje pesquisado o petróleo.

O seguinte, faz favor.

O que nós falamos, que a região médio-Pacífica e a região médio-Atlântica, são regiões de intenso processo de mineralização, de liberação de elementos minerais, está evidenciado nessa anomalia constatada no Oceano Pacífico, nos teores de mercúrio, quer nas águas, quer nos sedimentos do médio-Pacífico, a área mapeada é esta área que corresponde exatamente ao local por onde passa a crista médio-Pacífica, onde está havendo a subida de material do interior. Nós verificamos uma área no médio-Pacífico muito mais rica em mercúrio que o resto do Pacífico e é esta região que fornece o mercúrio que é encontrado nos peixes do Pacífico. Na realidade o mercúrio do Pacífico não resulta da atividade humana, mas resulta da atividade tectônica das placas continentais e, principalmente, da atividade da crista médio-Pacífica aonde o solo do fundo dos oceanos está sendo afastado pela intrusão de material magmático da astenosfera.

Obrigado. Logo mais eu pedirei a você uma outra transparência.

Continuando esta linha de raciocínio, nós teremos então, fontes que podem ser bastante interessantes do ponto de vista de fornecimento de materiais pesados, de Metais Pesados, e que portanto, poderão vir a constituir fortes, indícios de poluição, mas que de qualquer maneira devem ser pesquisados, pois podem se transformar em fontes de contaminação, associadas a processos naturais e não à atividade do Homem. Nós temos inclusive como resultado desses processos naturais, a lixiviação de metais pouco usuais, por vezes em águas subterrâneas profundas. Nós temos na região de São Carlos, uma água provida de uma diaclase de basalto que é muito rica em Vanádio e nós temos aqui na região de Brasília, águas ricas em Lítio, provenientes da percolação do complexo

cristalino que faz o embasamento dos sedimentos aqui da região. De qualquer maneira, um levantamento do teor de Metais Pesados ou Metais-traços ou elementos-traços nas águas pesadas, nas águas naturais, principalmente as de profundidade, forneceriam dados interessantes sobre possíveis reservatórios de Metais Pesados para uso adequado pelo Homem ou para evitar que esses processos possam trazer no futuro, problemas de poluição. Nas fontes naturais ainda, naquelas que nós poderíamos classificar como fontes naturais, estão fontes extra-terrenas. Nós sabemos que todos os elementos existentes na Terra, na realidade são de formação extra-terrena, provenientes ou dos estágios iniciais da formação do Universo, ou provenientes do processo de formação da Terra, por acumulação de poeira cósmica. Inclusive a abundância cósmica dos elementos é assunto que já está hoje bastante estudado, bastante ventilado, se bem que ainda a origem não seja bastante clara. De qualquer maneira, nós sabemos que a Terra recebe continuamente um afluxo muito grande de poeira cósmica e outras vezes de meteoritos também, mas o que nos interessa é a poeira cósmica porque essa se distribui de forma mais ou menos homogênea na atmosfera terrestre e cai como uma poeira contínua na superfície da Terra. Para que os senhores tenham uma idéia, nós podemos dizer que esta queda de material é da ordem de 10 a menos 6 gramas por metro quadrado da superfície da Terra, por milênio. Isso pode parecer uma quantidade muito pequena mas se nós considerarmos a superfície da Terra, isso significa 5.000 toneladas de poeira cósmica caindo por ano na superfície da Terra. Significa portanto, uma contribuição bastante grande de elementos como o cromo, o cádmio, o níquel, o ferro, que são componentes normais dessa poeira cósmica, e que são incorporados à Terra sob uma forma bastante estável, os meteoritos são bastante instáveis, os condritos são extremamente instáveis e, portanto, serão mobilizados rapidamente na sua forma metálica. Nós sabemos inclusive que parte do mercúrio encontrado na atmosfera da Terra pelos métodos espectrográficos mais modernos, têm a sua proveniência na lua.

Professora Ruth, faz favor, a transparência seguinte.

Nós temos aqui teores de mercúrio em rochas da lua examinadas em diferentes pontos. Esses dois primeiros valores representam teores de mercúrio coletados na superfície do solo lunar e a 13,2 centímetros de profundidade e esses três dados correspondem a uma sondagem feita na segunda missão Apolo à lua. Nessa profundidade, nessa profundidade e nessa profundidade, foram coletadas amostras e os teores de mercúrio se revelaram crescentes com a profundidade, indicando que talvez haja um reservatório interno na lua de rochas mais ricas em mercúrio e que, provavelmente, esse reservatório seja de meteoritos que se aprofundaram na crosta lunar por ocasião dos grandes impactos de meteoritos com sua crosta. Na realidade, o próprio solo lunar tem uma quantidade relativamente grande de mercúrio. Como a lua tem um campo gravitacional bem menor que o da Terra, não tem atmosfera que possa bloquear a saída de moléculas e como o mercúrio tem uma tensão de vapor relativamente elevada, esse mercúrio da superfície lunar está sendo sempre emitido para o exterior, saindo do sistema lunar para o espaço, numa média que, segundo análise espectrográfica realizada lá na lua, numa média de 10 a 12 átomos por centímetro quadrado e isso durante 10 a 6 anos, o que representa uma quantidade relativamente grande de átomos de mercúrio na forma gasosa, que são eliminados e que, por não ficarem presos ao campo gravitacional lunar, são capturados pelo campo gravitacional da Terra, acabam se dirigindo para o nosso planeta e penetrando no sistema terrestre, vindo a se constituir fonte de poluição da nossa atmosfera, como uma fonte extra-terrestre. Na verdade os estudos sobre essas fontes extra-terrestres ainda não estão bastante avançados, e esses dados são os únicos que existem a respeito.

Obrigado, professora Ruth.

Finalmente nós temos ainda como fontes naturais, as fontes chamadas físico-químicas, que na realidade constituem a etapa seguinte àquela primeira etapa da esquerda do processo de alteração dos materiais que o Homem utiliza. O Homem apanha os materiais de alta entropia e baixa energia livre e introduzindo energia no sistema, ele aumenta a energia, diminuindo a entropia e obtem, então, os metais. Ocorre que com isso, ele contraria os princípios fundamentais da termodinâmica, então, naturalmente, o processo se reverte e esse material volta ao estágio anterior através de múltiplos processos de reação com o ambiente, por exemplo, ataques pela atmosfera, ataques pelas águas superficiais, ataques pelas águas que o Homem utiliza, corrosão eletro-química, que é um fenômeno que destrói milhões de toneladas de metal por ano na superfície da Terra e que reincorpora ao solo à atmosfera, água, constituindo portanto, fontes bastante apreciáveis de contaminação desses ambientes.

Para que tenham idéia, eu tenho aqui dois dados apenas curiosos, não vou entrar em maiores detalhes porque acho que o meu tempo já está esgotado. Num aquecedor elétrico doméstico, onde haja uma diferença de temperatura de 60 graus entre a água que entra e a água que sai, são gerados potenciais de corrosão da ordem de 4 milivolts, que são entretanto suficientes, para que dentro de um ano aquele aquecedor esteja completamente corroído. Para onde foi aquele material que foi corroído? Foi para a água utilizada na própria casa. É aquilo que o nosso caro Dr. Samuel nos disse ontem. A pessoa trata tudo com muito cuidado, depois utiliza uma canalização que traz uma água já contaminada por Metais Pesados, como pode acontecer com o zinco das tubulações comuns que geralmente são responsáveis pela morte dos peixes de aquário. Não é inseticida, não é nada, é o zinco proveniente da zincagem da tubulação utilizado para evitar corrosão. Nós temos um outro exemplo muito curioso que é o dos aspersores para irrigação, feitos de alumínio. Considerando a velocidade da água num aspersor, e o atrito da água contra o orifício do aspersor, podem surgir naquela região, potenciais elétricos da ordem de 890 volts, correntes da ordem de 5^{-7} a 10^{-7} amperes, o que significa uma corrosão eletro-química daquele material da ordem de 19 miligramas de alumínio por hora e isso significa que, muitas vezes, em um mês de trabalho, o aspersor está completamente destruído. Se nós pensarmos que esse aspersor foi construído de duralumínio, e que, portanto, ele contém alumínio, cobre, ferro etc., nós podemos pensar que esse material foi todo incorporado na

planta que foi irrigada. E assim por diante, nós poderíamos citar inúmeras outras fontes artificiais, porém, como meu tempo está esgotado eu acho que valeria a pena enfatizar o fato de que muitos dos materiais que nós usamos estão contaminados com materiais pesados, quer intencionalmente, quer não intencionalmente. Por exemplo, as cerâmicas utilitárias que nosso caro Dr. Samuel falou ontem, aquele colorido do vidrado das cerâmicas utilitárias é obtido com sais de cromo e sais de cádmio. Experiências levadas a efeito lá no Departamento de Química da nossa Universidade, mostraram que aquele cádmio é, todo ele, mobilizado pela ação de uma solução de ácido acético, do teor assim de um vinagre normal. Basta temperar uma salada num prato daqueles, numa terrina, numa cerâmica utilitária qualquer, para estarmos depois tomando uma salada a base de temperos como o cromo e o cádmio. Eu tenho inclusive em minha casa uma louça muito interessante que eu guardo agora com curiosidade, em que o colorido preto dela é óxido de urânio. São pratos e terrinas tremendamente radioativos. Certamente essa louça foi fabricada quando a radioatividade não era ainda conhecida e os sais de urânio eram utilizados para fazer a coloração de cerâmicas, de vidros etc.

Podemos encontrar, portanto, na utilização dos materiais pelo homem, muitas vezes intencionalmente, outras vezes não intencionalmente, a presença de Metais Pesados que são facilmente mobilizados devido a um processo termodinâmico desse tipo. Era essa mensagem que eu tinha a trazer aos caros colegas.

PROBLEMAS DE TOXICOLOGIA HUMANA RELACIONADAS AO MERCÚRIO E FUNGICIDAS MERCURIAIS.

Waldemar Ferreira de Almeida
Instituto Biológico de São Paulo

O assunto que nos cabe refere-se aos problemas de toxicologia humana relacionados com o mercúrio e fungicidas mercuriais. Vamos então, rapidamente, estudar cada um destes casos.

Mercúrio Metálico — Quando falamos em toxicidade do mercúrio, necessário se faz especificar sob que forma ele se encontra. O mercúrio pode estar sob a forma de mercúrio metálico que, por sua volatilização fácil, pode ser inalado, sob forma de vapores de mercúrio. Sendo inalado, há uma difusão rápida pelas membranas alveolares e com isso estabelece-se um quadro de envenenamento agudo cujos sintomas e sinais clínicos principais são pneumonite, perturbações gastrintestinais, com diarreia sanguinolenta, seguindo-se lesão renal grave, com uremia e anúria. Por exposição crônica, ou melhor dizendo, por exposição prolongada a vapores de mercúrio, os sintomas clínicos iniciais são gengivite e estomatite, com salivação excessiva indicando as lesões das mucosas; há também lesão da pele (dermatite) e ainda, um quadro geral, com fadiga, palidez, e perda de peso. Este é o quadro mais leve, porém, com a exposição mais prolongada, há também o comprometimento do sistema nervoso, com tremores, perturbações psicológicas e ainda lesão renal grave que se inicia com a proteinúria, levando depois ao síndrome nefrótico.

Compostos Inorgânicos de Mercúrio — Os sais inorgânicos de mercúrio bivalente, entrando no organismo, têm uma meia vida curta, geralmente, de 39 a 45 dias. Nas hemácias sua presença ocorre por um período ainda menor, de cerca de 16 dias. Nas hemácias sua presença ocorre por um período ainda menor, de cerca de 16 dias. Pequena quantidade deste mercúrio é encontrada no sangue, apenas cerca de 0.2 a 0.4 por cento da dose ingerida. É importante conhecer a relação de mercúrio nos glóbulos vermelhos no plasma sangüíneo porque esta relação varia com o tipo de mercúrio causador do envenenamento. Assim, nos envenenamentos por compostos inorgânicos de mercúrio esta relação é de 0,4 ao passo que, no caso do mercúrio metálico, encontramos-lo dez vezes mais nos glóbulos vermelhos do que no plasma (Tabela 1). Isto é muito interessante porque permite identificar a forma de mercúrio causadora do envenenamento.

Quanto à sintomatologia, nos casos de envenenamento agudo por sais inorgânicos de mercúrio, os efeitos imediatos são a irritação a corrosão e a coagulação local dos tecidos. Posteriormente há ulceração intestinal e lesão renal.

Pelo doseamento do mercúrio na urina, podemos admitir como limite sem risco o teor de 0,05 a 0,2 microgramas por mililitro ou parte por milhão (Dreisbach 1975).

COMPOSTOS MERCURIAIS ORGÂNICOS

Os problemas são diferentes para os compostos pertencentes a grupos diversos. Vamos falar primeiro dos compostos arilmercúricos onde o mercúrio está ligado a um radical arílico (por ex. compostos fenil-mercúricos). Este fenilmercúrio, quando penetra no organismo humano, é metabolizado de tal modo que o mercúrio vai ser liberado sob forma mercúrica e excretado por via renal. O quadro assemelha-se, por isto, ao envenenamento por mercurial inorgânico. O limite da excreção renal sem sintomas é de 3 a 6 microgramas por ml (ou ppm). Nos casos de envenenamento, a relação do mercúrio nas hemácias e no plasma é de 1. A excreção renal serve como indicadora da gravidade do quadro clínico, como também servia no caso anterior. Quanto aos efeitos tóxicos, predominam as irritações intestinais e a lesão renal. É interessante assinalar que as provas de mutagênese feitas com estes sais revelaram-se positivas em *Drosophila Melano gaster*. Também provas de teratogênese em camundongos mostraram-se positivas apesar de permanecer retida na placenta a maior parte do composto administrado.

No caso dos *compostos alcoxi-alquil-mercúricos* como, por exemplo, o metoxi-etil-mercúrio, também o metabolismo é rápido, dando ion-mercúrico, lembrando então o quadro anterior. Estes ions são excretados por via

renal, e os limites sem sintomas são de 0,2 a 1,2ppm (Tabela 2). A relação do mercúrio no plasma e nas hemácias continua a ser 1. Como efeitos tóxicos predominam as lesões renais e os sintomas intestinais também.

Um parêntese. Estes dois primeiros tipos de mercuriais orgânicos, aril-mercúrio ou fenil-mercúrio e metoxi-etil-mercúrio, até hoje são permitidos no Brasil como fungicidas mercuriais. Porém, em 1975 foram proibidos no Brasil os fungicidas à base de metil mercúrio (Brasil, MA, 1975). Este assunto será discutido a seguir.

Os compostos *alquil-mercúricos* (metil ou etil mercúrio, por exemplo) eram utilizados amplamente para tratamento de sementes e de outras partes de vegetais destinados ao plantio, até 1974, no Brasil. Depois foram proibidos. Eles têm uma absorção fácil por via digestiva, por via respiratória e por via cutânea. É interessante assinalar que o grupo metílico liga-se a proteínas e distribui-se por todo o organismo. Sabe-se muito a respeito do metil-mercúrio e pouco a respeito do etil-mercúrio. Temos a impressão de que os dois se comportam de maneira semelhante.

Os compostos metil-mercúricos têm um tropismo especial para o sistema nervoso, onde se acumulam. Sua meia vida biológica é de 70 a 74 dias. Entretanto, uma dose semanal de mercúrio mantém um acúmulo no corpo ou carga corpórea, quinze vezes maior do que a dose administrada. Uma dose diária, depois que o indivíduo atinge um estado de equilíbrio do mercúrio, mantém uma dose no corpo cem vezes maior do que essa dose diária. A relação do mercúrio nos glóbulos vermelhos e no plasma, é de 10 (Tabela 1). É importante dosar o mercúrio no sangue para saber se o indivíduo está sendo intoxicado por um mercurial-metílico, que tem um tropismo para o sistema nervoso, ou por um outro tipo de mercurial que tem um tropismo renal (WHO, 1972). Esta relação nos dará a resposta. A excreção urinária no caso do mercúrio metílico não pode ser utilizada para avaliar a exposição porque não tem relação com a exposição. O mercúrio praticamente não é eliminado ou o é muito pouco por via renal. Ele se mantém no organismo, lesa a célula nervosa e depois de estar a célula nervosa irremediavelmente perdida, lentamente ele vai se transformando em mercúrio inorgânico. A administração de medicamentos para eliminar o mercúrio do organismo só é eficiente quando o mercúrio já se encontra sob forma inorgânica. Nesta fase já está a célula nervosa lesada e não tem mais sentido este tratamento. O acúmulo, além de se fazer no sistema nervoso central, também ocorre no cabelo e nos pelos, e uma dosagem no cabelo serve para um monitoramento ou para a vigilância sanitária de um grupo populacional (Birke et al., 1972).

Os compostos metil-mercúricos passam facilmente pela placenta e lesam o sistema nervoso do feto, acarretando grande retardo mental, além de cegueira e paralisia.

Vários surtos graves de envenenamento coletivo têm ocorrido, em várias partes do mundo, por ingestão de sementes de trigo ou de outros cereais tratados com fungicidas metil-mercúricos (Almeida, 1975). Estas sementes deveriam ser plantadas, porém, por ignorância ou por má fé foram desviadas para o consumo humano.

O mais grave destes surtos ocorreu no Iraque, em 1971 (Damluji, 1976), quando este país recebeu uma grande partida de trigo vendida pelo México, tratada com fungicida metil-mercúrio e com um corante vermelho para alertar sobre o perigo. E estava escrito nos sacos em bom castelhano: "Cuidado, veneno, metil-mercúrio". Isto era absolutamente inútil para um país de língua árabe.

As advertências, entretanto, foram muito bem feitas pelos responsáveis por decisões lá no Iraque: "este trigo contém veneno", "não pode ser comido", "é para plantar"; "quem roubar estas sementes para fazer pão será fuzilado". Apesar deste argumento tão convincente, grande quantidade desse trigo desapareceu. Semanas depois, este trigo estava sendo usado para fabricar pães e para alimentar animais, em inúmeras aldeias por todo o Iraque. Lavaram as sementes para tirar o corante vermelho, mas somente saiu o corante e não o fungicida mercurial. Os animais que comeram essas sementes inicialmente não apresentaram sintomas porque o mercúrio metílico é um veneno cumulativo.

Dezenas de milhares de pessoas tiveram quadros gravíssimos de intoxicação, pois quando os animais começaram a apresentar os sinais de envenenamento, todo o povo já havia comido o pão. Foram mais de 10.000 casos de envenenamento, não se sabe ao certo, com cerca de 10% de mortalidade. Muitos ficaram com dificuldade de fala, com atrofia muscular, paralizados em cadeiras de rodas, todos deformados e, além de tudo, freqüentemente de mau humor. Foi um fato bárbaro; mas muito mais triste foi o caso de mulheres que estavam no início da gravidez e que comeram pouco desse pão envenenado. Estas mulheres sentiram apenas um formigamento na mão, nos lábios, o que nós chamamos de parestesia, só uma perturbação de sensibilidade e nada mais. Porém nasceram as crianças com lesões cerebrais gravíssimas, eram crianças com atrofia cerebral, surdas, cegas, débeis mentais, ou ainda com classificação mais grave: cretinos e idiotas. A OMS para chamar a atenção dos países que ainda permitiam fungicidas mercuriais reuniu no Iraque representantes de 18 países onde estes pesticidas ainda eram permitidos. O Brasil foi um dos países convidados. Tivemos a tristeza de ver isto lá, tristeza de ver no Iraque aquelas crianças que na época tinham 3 anos e formavam parte da nova população do Iraque. Uma nova geração completamente perdida. Finalmente, regressando ao Brasil, com relatório feito, em 15 dias, os fungicidas metil-mercúricos foram proibidos pelo Ministério da Agricultura. (Brasil, M.A., 1975). Entretanto, no Brasil até hoje, são permitidos os mercuriais metoxetil e aril-mercúrios, apesar de a OMS, há vários anos, já ter publicado uma lista de fungicidas alternativos, menos tóxicos, que podem ser usados em vez dos mercuriais orgânicos (WHO, 1974).

Teores de mercúrio no sangue e na urina

Os envenenamentos por mercúrio metílico em Minamata e em Niigata, no Japão, foram devidas à ingestão de peixes contaminados por este composto, formado por ação de bactérias das águas sobre resíduos mercuriais, de uma indústria que lançava seus efluentes tóxicos nas baías de Minamata e de Niigata. Entretanto, apesar da origem

diversa, os envenenamentos ocorridos no Iraque e no Japão foram causados pelo mesmo composto: mercúrio metálico.

Com os surtos de envenenamento em massa por mercúrio metálico no Iraque com o trigo contaminado (Damulji, 1976) e em Minamata e Niigata, com os peixes contendo o composto acumulado, (Birke et al., 1972; WHO, 1972; WHO, 1976), foi possível efetuar estudos clínicos e laboratoriais detalhados dos pacientes. Outros casos de intoxicações por compostos metoxi-etil-mercúricos e por compostos fenil-mercúricos foram também estudados (WHO, 1976). Estas pesquisas permitiram conhecer os níveis de mercúrio, no sangue e na urina, das pessoas sem sintomas clínicos (Tabela 2) e dos pacientes com sintomas iniciais e leves (Tabela 3).

É importante recordar que nos envenenamentos por compostos aril-mercúricos ou por compostos alcoxi-alquil-mercúricos o nível urinário de mercúrio serve de indicação da gravidade do caso porque há eliminação de mercúrio por via renal. Entretanto, nos envenenamentos por compostos metil-mercúrios (ou alquil-mercúrios) não há, praticamente, eliminação por via renal por causa do grande acúmulo no sistema nervoso central. Nestes casos, o teor nos glóbulos vermelhos é fundamental para que se conheça a gravidade do caso, lembrando que este teor é cerca de dez vezes maior do que o nível no plasma sanguíneo.

Como o mercúrio também se acumula nos cabelos e nos pelos, as análises destes materiais são elementos importantes nos inquéritos epidemiológicos.

Ingestão máxima tolerável de metais tóxicos

Com base nos níveis máximos de mercúrio, de cádmio e de chumbo, encontrados em pessoas sem sintomas, comparados com os teores existentes nos alimentos ingeridos por essas mesmas pessoas, a Organização Mundial de Saúde pôde sugerir uma **ingestão máxima tolerável semanal provisória** (Tabela 4). A O.M.S. apresentou estas doses em mg por pessoa e em mg por kg de peso corpóreo, somente para adultos, porque as crianças são muito mais sensíveis aos metais tóxicos. Os limites para mercúrio são apresentados em mercúrio metálico e em mercúrio total. É também interessante notar que os limites para mercúrio são da mesma ordem de grandeza dos limites para cádmio. No caso do chumbo, as doses máximas toleradas são cerca de dez vezes maiores do que para mercúrio (WHO, 1972). Este fato ressalta o grande perigo de resíduos de mercúrio e de cádmio para os grupos populacionais expostos.

Problemas com fungicidas mercuriais no Brasil

Há cerca de doze anos, no Estado de São Paulo, uma firma multinacional, vendedora de fungicidas mercuriais (licenciados somente para aplicação em sementes destinadas ao plantio), recomendou seus produtos para aplicação em hortaliças (tomate, beringela, pimentão, pepino, etc.), poucos dias antes da colheita, para melhorar a aparência externa desses vegetais, evitando as manchas por fungos ou bolores. Este fato foi descoberto por um Engenheiro-Agrônomo do Instituto Biológico de São Paulo. Seguiram-se análises intensivas de mercúrio nas hortaliças, efetuadas pelo Instituto Biológico e também pelo Instituto Adolfo Lutz (Almeida, Pregnolato e Pigati, 1974). Muitas partidas de tomate e outras hortaliças foram destruídas por causa dos teores altos de mercúrio. Essa firma foi punida pelo Ministério da Agricultura com a suspensão temporária da venda desse fungicida mercurial. Logo depois, este Ministério estabeleceu a obrigatoriedade de registro das vendas dos fungicidas mercuriais em livros especiais (Brasil, 1970). É este um sistema de venda controlada, feito com excelentes intenções mas que não tem funcionado bem na prática. É grande a dificuldade em fiscalizar, por esses numerosos livros, qual o verdadeiro destino dos fungicidas mercuriais comprados. Nestes últimos anos têm surgido várias denúncias de que estes fungicidas estariam sendo fraudulentamente aplicados em frutas, principalmente em uvas. Como a Organização Mundial de Saúde já indicou vários outros fungicidas menos tóxicos, como bons substitutos para os mercuriais orgânicos (W.H.O., 1974) esperamos que, no futuro próximo, o Ministério da Agricultura cancele o registro de todos os fungicidas mercuriais para uso agrícola. É digno de nota que algumas firmas já estão espontaneamente retirando do mercado brasileiro seus produtos à base de mercuriais orgânicos, substituindo-os por outros fungicidas menos perigosos.

Já assinalamos, anteriormente, que os fungicidas mercuriais orgânicos ainda à venda no Brasil são à base de compostos fenil-mercúricos e de compostos metoxi-etil-mercúricos, ambos causadores de lesões renais. Os compostos mais perigosos, à base de mercúrio metálico, já estão proibidos desde 1975 em nosso país (Brasil, 1975).

Há alguns anos atrás, no Estado do Rio Grande do Sul, havia um grande estímulo para que todas as sementes de trigo (exclusivamente destinadas ao plantio) recebessem um tratamento com fungicidas mercuriais orgânicos para impedir o desenvolvimento de fungos logo após o plantio. A idéia era boa e os fungicidas continham um corante vermelho para conferir uma tonalidade avermelhada às sementes tratadas, evitando que fossem confundidas com grãos alimentícios. Os lavradores que não tratassem suas sementes de trigo não poderiam obter financiamento pelo Banco do Brasil. Infelizmente, muitas sementes tratadas foram vendidas, criminosamente, em mistura com o trigo para alimentação. Isto acontecia, por exemplo, com as sementes em excesso ou com aquelas que passavam a apresentar baixo índice de germinação. Às vezes eram simplesmente misturadas nos sacos com trigo alimentício; outras vezes havia uma lavagem prévia, na tentativa de eliminar o corante vermelho (mas não o fungicida mercurial orgânico). Atualmente esta obrigatoriedade de tratamento das sementes com mercuriais orgânicos já não mais existe.

A extensão destes problemas e suas conseqüências para a saúde pública não são conhecidos no Brasil por falta de análises rotineiras de resíduos de mercúrio nos alimentos e na população exposta e também por falta de

serviços de bio-estatística que permitam fazer um levantamento epidemiológico do assunto. Estas falhas não são exclusivas do nosso país, pois ocorrem em muitos países em via de desenvolvimento.

Mercúrio em peixes, no Brasil

As análises efetuadas em peixes do Rio Mogi-Guaçu, no Estado de São Paulo, mostraram resíduos de mercúrio variando de 0,05 a 0,3mg/kg (Duarte, 1977).

Análises anteriores do Instituto Adolfo Lutz, em peixes de água doce e em peixes do mar, indicaram maior percentagem de amostras positivas para mercúrio nos peixes de mar do Rio Grande do Sul do que nos peixes do Estado de São Paulo. A variação das dosagens foi de 0,01 a 0,66mg/kg (Pregnotatto, Garrido e Toledo, 1974).

Com o limite máximo de resíduo de mercúrio em peixes, estabelecido pela legislação brasileira, é de 0,5mg/kg (Brasil, M.S., 1975) notamos que alguns peixes já estão com teores acima do máximo permitido em nosso país (Tabela 5), que segue exatamente a recomendação da Organização Mundial de Saúde (Lu, 1974).

Se muitos peixes de água doce e de água salgada, no Brasil, apresentam níveis baixos de mercúrio e se alguns deles já estão apresentando concentração de mercúrio acima do nível máximo tolerado, isto indica que, em certos locais de nossos rios e em determinadas zonas da costa brasileira está ocorrendo uma contaminação progressiva de mercúrio, seguramente lançado com os efluentes de certas indústrias ou conseqüente ao uso de eletrodos de mercúrio para a eletrólise do cloreto de sódio da água do mar.

Um fato de extrema gravidade na contaminação das águas por mercúrio refere-se à prolongada permanência deste metal no lado do fundo das águas, passando progressivamente a mercúrio metílico que se acumula na cadeia alimentar, alcançando o máximo nos peixes e depois nas pessoas que o ingerem. A simples parada da indústria poluidora não significa interrupção da poluição por mercúrio no local.

CONCLUSÕES

1 – É de grande interesse para a saúde pública que os fungicidas mercuriais ainda permitidos para uso agrícola no Brasil sejam substituídos por outros compostos de menor risco para a população.

2 – Devem ser estimuladas as análises monitoras para conhecimento dos resíduos de mercúrio em alimentos (tomate, beringela, pimentão e outras hortaliças; uvas e outras frutas; moluscos, crustáceos e peixes), a fim de verificar se não excedem os limites máximos tolerados.

3 – Com a proibição do uso dos fungicidas metil-mercúricos no Brasil, a partir de 1975, desapareceu o risco de ingestão de sementes tratadas com estes compostos e destinadas exclusivamente ao plantio, mas criminosamente desviadas para a alimentação.

4 – Entretanto, permanece e aumenta o risco da ingestão de metil-mercúrio acumulado em ostras, camarões, carangueijos e principalmente em peixes, provenientes da contaminação das águas por resíduos industriais contendo traços de mercúrio e pelo vasamento deste metal dos eletrodos de mercúrio utilizados na eletrólise do cloreto de sódio da água do mar.

5 – Consideramos de importância fundamental para a saúde pública, no Brasil, que sejam publicados os resultados das análises de resíduos de mercúrio realizadas em moluscos, crustáceos e em peixes, em várias regiões do país, onde existem indústrias potencialmente contaminantes. O acompanhamento desses níveis permitirá conhecer os problemas de poluição, em cada região. A par destes conhecimentos, será possível complementar uma série de medidas com o fim de acelerar o desenvolvimento industrial do país, com o controle da poluição, evitando que se repitam aqui as tragédias ocorridas no Japão, no Iraque e em outros países, numa época em que estes assuntos não eram conhecidos.

6 – É absolutamente errônea a tese de que a poluição representa o preço do desenvolvimento. Pode-se perfeitamente obter um grande e rápido desenvolvimento do país, mantendo paralelamente o controle da poluição; para isto, é fundamental que as pessoas com capacidade de decisão tenham conhecimento dos problemas existentes e estejam conscientes de sua importância no presente e, principalmente, para o futuro do país.

TABELA 1

Relação entre o teor de mercúrio nos glóbulos vermelhos e no plasma sanguíneo nos casos de envenenamentos por diversos compostos mercuriais.

Compostos Mercuriais	Relação $\frac{\text{Hg nas hemácias}}{\text{Hg no plasma}}$
Inorgânicos (Hg ⁺⁺)	0,4
Aril – mercúricos (ex. fenil-mercúricos)	1
Alcoxi-alquil-mercúricos (ex. metoxi-etil-mercúricos)	1
Alquil-mercúricos (ex. metil-mercúricos)	10

(WHO, 1976)

TABELA 2

Níveis de mercúrio no sangue e na urina de pessoas sem sintomas clínicos de envenenamento por compostos mercuriais orgânicos

compostos mercuriais orgânicos	$\mu\text{g/ml}$ (ou ppm) SANGUE	$\mu\text{g/ml}$ (ou ppm) URINA
Aril-Hg (ou fenil-Hg)	0,5	2,8 – 6
Alcoxi-alkil-Hg (ou metoxi-etil-Hg)	0,3 – 1,0	0,2 – 1,2
Alquil-Hg (ou metil-Hg)	HEMÁCIAS PLASMA	HEMÁCIAS PLASMA
(WHO, 1976)		0,05 (*)

(*) Nos envenenamentos por compostos metil-mercúricos o teor urinário não é indicativo da gravidade do caso por haver grande acúmulo no sistema nervoso central.

TABELA 3

Níveis de mercúrio em pessoas com sintomas iniciais de envenenamento por compostos metil-mercúricos

Material biológico	$\mu\text{g/ml}$ (ou ppm)
Sangue total	0,2
Glóbulos vermelhos	0,4
Plasma	0,04
Cabelos	50 – 200

(WHO, 1976)

TABELA 4

Ingestão máxima tolerável semanal provisória de mercúrio, cádmio e chumbo. (*)

	por pessoa	por kg de peso corpóreo
Mercúrio metálico	0,2 mg	0,003 mg
Mercúrio total	0,3 mg	0,005 mg
Cádmio	0,4 – 0,5 mg	0,007 – 0,008 mg
Chumbo	3 mg	0,050 mg

(WHO, 1972)

(*) – Estes limites máximos são para adultos (não se aplicam às crianças que são muito mais sensíveis a estes metais tóxicos).

TABELA 5

Limites máximos de resíduos de mercúrio tolerados em alimentos, no Brasil.

Alimentos	ppm (ou mg/kg)
Peixes, crustáceos e moluscos	0,5
Qualquer outro alimento	0,01 (*)

(*) Valor próximo ao limite de sensibilidade do método de absorção atômica sem chama.
(Resolução n.º 18/75, do Min. Saúde – Brasil, MS, 1975)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, W. F. Contaminação alimentar e ambiental por mercúrio e suas conseqüências. *O Biológico*, São Paulo, 41 (7): 208-220, 1975.
- ALMEIDA, W.F.; Pregnotatto, W.; Pigati, P. — Misuse of organomercury fungicides in Brazil. *Bull. Wld Hlth Org.*, 53: 133-138, 1976.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Portaria Ministerial nº 92 de 3/3/1970.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Portaria Ministerial nº 2, de 6/1/1975; *Diário Oficial da União*, 14 de janeiro, 1975. pág. 577.
- BRASIL. Ministério da Saúde, Resolução nº 18/75 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, *Diário Oficial da União*, 9 de dezembro de 1975.
- BIRKE, G. *et al.* — Studies on humans exposed to methyl mercury through fish consumption. *Arch. Environm. Hlth*, 25: 77-91, 1972.
- DAMLUJI, S. Mass poisoning due to mercury in Iraq. XXX Assembléia Médica Mundial e VIII Congresso da Ass. Med. Brasileira, São Paulo, 24 — 30 out. 1976.
- DREISBACH, R. H. Manual de Envenenamentos; Adaptado para condições Brasileiras por Samuel Schwartsman, Edit. USP, 1975.
- DUARTE, R. de G. Detecção de mercúrio em tecidos de peixes por espectrofotometria de absorção atômica; *Dissertação para mestrado em Saúde Pública*; Faculdade Saúde Pública, Universidade de São Paulo, 1977.
- LU, F.C. Mercury as a food contaminant. *WHO Chronicle*, 28(1): 8-11, 1974.
- PREGNOLATTO, W.; Garrido, N.S.; Toledo, M. Pesquisa e determinação de mercúrio em peixes de água salgada e doce do Brasil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, São Paulo, 34: 95-100, 1974.
- W.H.O. Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead, and cadmium; 16th Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. *WLD Hlth Org., Techn. Rep. Ser.*, nº 505, 11-16, 1972.
- W.H.O. The use of mercury and alternative compounds as seed dressings. Report of a Joint FAO/WHO Meeting. *Wld Hlth Org., Techn. Rep. Ser.*, nº 555, 1-29, 1974.
- W.H.O. Environmental Health Criteria. I Mercury; *World Health Org., Geneva*, 1-131, 1976.

PROBLEMAS TOXICOLÓGICOS POR METAIS PESADOS NA INFÂNCIA E NO PERÍODO PRÉ-NATAL

Samuel Schvartsman
Faculdade de Medicina da USP

Gostaria de início de agradecer à Secretaria do Meio Ambiente o convite que me fez para participar dessa reunião e ressaltar um aspecto, que para um médico, é muito gratificante. Em uma reunião desse tipo, com a presença de técnicos de alta categoria, a Secretaria do Meio Ambiente achou adequado ouvir o ponto de vista de um médico, que vai ser, a rigor, totalmente diferente do que foi até o momento comentado e discutido. Vamos fugir a rotina do dia, porque falou-se em peixes, cracas, moluscos, gramíneas, e nós vamos falar a respeito do homem, e mais ainda a respeito da criança. Gostaríamos de ressaltar um aspecto que estivemos esperando ouvir o dia inteiro: o homem faz parte do ecossistema. Em medicina sabe-se que existem períodos de maior susceptibilidade aos agravos ambientais, durante o desenvolvimento do homem. São oito períodos. Como os Senhores podem verificar, desses oito períodos de maior susceptibilidade aos agravos ambientais, sete são períodos pediátricos. Então isso já ressalta a importância e a preocupação do pediatra com relação a esse tipo de assunto. E por que que os períodos pediátricos são tão importantes? Exatamente porque o comportamento do organismos em desenvolvimento é razoavelmente diferente do comportamento de um organismo adulto, de um organismo bem formado. Por exemplo: falou-se muito hoje em água. Sugeriríamos que se estudasse a poluição da água corporal, que é um aspecto muito interessante de poluição. E se vamos estudar a poluição da água corporal vamos verificar um comportamento totalmente diferente do organismo imaturo para o organismo desenvolvido.

O recém nascido para chegar, no seu compartimento água total, aos níveis de adulto, leva cerca de um ano. O compartimento extracelular aquoso do indivíduo, para atingir níveis de adulto, leva em torno de 10 a 15 anos, e assim por diante. Ora, é sabido que a distribuição do tóxico, a distribuição do metal, a distribuição de qualquer outra substância exógena no organismo humano é extremamente influenciada pela disposição compartimental. Há ainda um outro aspecto que merece ser enfatizado: o porquê da preocupação do pediatra com os metais pesados. Então notem que há um comportamento muito diferente do organismo imaturo, infantil, quando comparado com o organismo adulto. Daí a preocupação do médico ou do pediatra, ao verificar que a quase totalidade das experiências realizadas em laboratórios são realizadas com animais adultos, sabido que, mesmo em animal de laboratório, as diferenças de comportamento quanto ao agressor são muito grandes de acordo com o seu desenvolvimento. Então vejam o que ocorre com os metais pesados: a absorção de metais pesados é maior no lactente até o final desta fase. Quero dizer, níveis que são válidos para o organismo adulto deixam de ser válidos para um organismo infantil, imaturo. Há uma retenção maior de vários metais pesados, chumbo, mercúrio, césio, zircônio, etc., no organismo imaturo. E há um aspecto altamente preocupante, que é o maior armazenamento de chumbo e mercúrio no cérebro imaturo, por razões próprias de estrutura de sistema nervoso do organismo imaturo.

Temos a sensação que a experimentação exclusivamente num animal já bem formado, em um animal desenvolvido, deixa muito a desejar, porque não presta informações de grande importância, que permitam extrapolações para a espécie humana, em relação ao organismo infantil. E finalmente, a excreção espontânea e provocada quer dizer, o mecanismo excretório do organismo imaturo é relativamente insuficiente quando comparado com o organismo adulto. Há uma experiência muito interessante mostrando, por exemplo, a absorção de ferro em função da idade e do peso corporal, concluindo que a medida em que o animal cresce, ou fica mais velho, diminui a absorção de ferro. No mesmo grupo etário diminui a absorção de ferro de acordo com o desenvolvimento corporal do animal. Isso permite uma série de colorários, e uma série de conseqüências, que não são bem estudadas e que deveria ser objeto de preocupação e estudo para aqueles que se interessam por esse problema. Há um aspecto de alta relevância que foi pouco mencionado e deveria ser bastante enfatizado e é expressada por uma experiência feita por um autor egípcio, mostrando o desenvolvimento de um animal de acordo com as condições de alimentação e ambientais. O gráfico 1 representa um animal em dieta normal, em ambiente não poluído. O gráfico 2 um animal com uma dieta de baixa proteína, quer dizer, desnutrido. O gráfico 3, mostra um animal com dieta normal, exposto ao chumbo. E por fim o gráfico 4, um animal exposto a uma dieta carente de proteína e exposto

ao chumbo. Há uma grande variação de desenvolvimento do animal, de acordo com as condições alimentares, portanto de acordo com o estado nutricional, em função da exposição a um poluente ambiental, que no caso é o chumbo. Tentem extrapolar esses resultados para os aspectos nutritivos em várias partes do mundo. Essa experiência, assim como um grande número de trabalhos, mostra uma significativa correlação entre o estado nutricional do organismo humano, e em particular do organismo maturo, aos possíveis poluentes ambientais ou às possíveis substâncias tóxicas exógenas. É um aspecto muito importante. Mais importante quando se verifica que dados obtidos por uma investigação, feita na América Latina, pela Organização Panamericana da Saúde, sobre causas de morte em várias regiões, entre as quais algumas regiões brasileiras, demonstram por exemplo que, em São Paulo, a deficiência nutricional está associada, considerada como causa básica, ou associada ao óbito, na proporção de 538 para 100.000 habitantes, e em Recife, 1.355 para 100.000 habitantes, enquanto que em uma determinada cidade do Canadá, os níveis são de, 13,2 para 100.000 habitantes. Considerando que existe uma interação entre estado nutricional e agravo ambiental, no sentido de que a deficiência nutricional torna o indivíduo mais suscetível aos agravos ambientais, é óbvio que níveis limiares, em determinadas regiões, não servem para outras regiões em que as condições sócio-médico econômicas são razoavelmente diferentes.

Há uma série de trabalhos, de desenvolvimento relativamente recente, mostrando um outro aspecto relacionado à patologia. Até então, na patologia da reprodução, por razões variadas, a mãe era sempre a responsável. Era a mãe exposta que dava origem a um feto com anomalias era a mãe intoxicada, em que o seu recém nascido era anômalo, etc. Mas, de uns tempos para cá, está sendo demonstrado que o pai também tem responsabilidade no assunto. Isso é mais um motivo de preocupação, particularmente com relação aos metais que estão sendo estudados. Alguns estudos feitos com o chumbo, administrado a animais machos, antes do acasalamento, demonstraram efeitos lesivos sobre a descendência. Outra situação que preocupa a pediatria é o problema do metal como substância carcinogênica. Há por exemplo, experiências em animais de laboratórios, demonstrando o efeito indutor tumoral do chumbo, metal pesado, no camundongo. Até aí, é um fato bastante conhecido. Também são conhecidos os efeitos carcinogênicos sobre a espécie humana, de uma série de produtos químicos, entre os quais se incluem os metais: cádmio como indutor de carcinoma de próstata, cromo como indutor de carcinoma de seios e assim por diante. Isso também já é um fato bastante conhecido. Mas o que não é muito conhecido e que vale a pena chamar a atenção, é uma situação peculiar ao grupo infantil. O pediatra sabe que grande número de tumores são quase que exclusivos do grupo pediátrico, como por exemplo, o tumor de Willms, que é um tumor quase que encontrado apenas na criança. Vários tumores que são característicos das crianças, com grande frequência são acompanhados por outras anomalias congênitas, fazendo supor a existência de uma causa comum, de um fator etiológico comum para anomalia congênita e para o tumor.

Um assunto que está sendo mais estudado nesses últimos tempos é o da carcinogênese pré-natal. Uma série de substâncias, às quais o organismo materno foi exposto, não têm efeito lesivo sobre a descendência, como indutor de tumores. Isso se chama carcinogênese pré-natal e isso aumenta a preocupação daqueles que estudam problemas ambientais.

O chumbo e o mercúrio preocupam muito os pediatras. Existem verificações recentes mostrando que o leite humano já apresenta certos níveis de chumbo e que o leite de vaca, níveis mais ou menos semelhantes aos do leite humano. Mas o aspecto preocupante é que o leite de vaca processado apresenta níveis maiores do que o leite humano ou do que o leite de vaca natural, fazendo supor que o processamento do leite ou sua industrialização foram responsáveis por essa situação. Em última análise, é um problema de poluição ambiental.

O mesmo ocorre com os recipientes utilizados nos alimentos, principalmente no alimento infantil. Recipiente de cerâmica é visto pelo pediatra como um grande liberador de chumbo. Estudos feitos num outro país demonstraram a grande contaminação do recipiente de cerâmica por chumbo. É sabido que as soluções de natureza ácida têm o poder de liberar este metal do recipiente de cerâmica, e então, aumenta a sua concentração.

O controle da poluição infantil, além de sua importância social, estabeleceria de certa forma uma avaliação das condições ambientais, fornecendo conclusões que permitiriam providências corretivas e não apenas servindo como informações acadêmicas.

Esse tipo de estudo apresenta um aspecto que em medicina é muito importante. Para que uma pesquisa tenha validade, é preciso que suas conclusões permitam alguma atitude. No caso de monitorização do organismo infantil, este é feito através de exames que são relativamente fáceis, relativamente baratos e não precisam de equipamentos sofisticados. Os principais exames que deveriam ser feitos nos dois primeiros anos, são atualmente: a detecção da exposição ou intoxicação do organismo infantil por chumbo.

A determinação do chumbo no sangue se faz por micrométodos e a determinação da protoporfirina eritrocitária, também se faz por micrométodos, portanto ambos são pouco traumatizantes. Isso justifica então um programa de pesquisa em uma comunidade, em que a metodologia é feita inicialmente por um "screening" que seria a determinação da plumbemia, e a determinação da protoporfirina eritrocitária, através de micrométodos, o que permitiria nessa comunidade a verificação de várias classes de indivíduos, o normal, com níveis de exposição pouco elevados, moderadamente elevados, e finalmente os da classe 4, que são os intoxicados por chumbo. A exposição ou intoxicação por chumbo se reflete num aspecto importantíssimo, de grande importância social, política e econômica, no crescimento e no desenvolvimento da criança.

A título de exemplo poderíamos citar um caso recentemente atendido em um dos hospitais de São Paulo. Tratava-se de uma criança de 11 meses de idade, que apresentava intenso retardo de desenvolvimento neuro-psicomotor devido a um saturnismo. Este foi conseqüente a ingestão de leite que era fervido em panela metálica com elevado teor em chumbo.

Diagnosticada a intoxicação e instituído tratamento quelador adequado, a criança voltou rapidamente a normalidade.

Situação de certa forma semelhante e que pode ter repercussões pediátricas significativas é o da água potável, que embora convenientemente tratada na fonte, pode ser contaminada por chumbo pela tubulação que a transporta para os domicílios.

Chamando atenção sobre esse fato, há uma experiência muito significativa de Speaker e seus colaboradores, e que em resumo, demonstra o seguinte: em 77 crianças, de dois a seis anos de idade, com retardo mental, verificaram que havia níveis significativamente maiores de chumbo nas águas de seus domicílios. Verificaram também que essas crianças apresentavam níveis sanguíneos de chumbo significativamente maiores. Aí começa mais um motivo de grande preocupação comunitária quanto ao problema da poluição, da exposição ao chumbo, quando se verifica um grande número de trabalhos mostrando as profundas repercussões, não apenas à intoxicação pelo chumbo, mas à simples exposição ao chumbo, no desenvolvimento neuro-psíquico da criança.

EFEITOS DOS METAIS PESADOS NA SAÚDE

Jorge Ossanai
Departamento do Meio Ambiente (RS)

Muitas águas possuem como elemento importante em sua constituição, vestígios de alguns metais pesados. Metais como zinco, cádmio ou mercúrio podem ser transportados pelo vento, como aerossóis e dessa forma introduzidos nas águas dos oceanos, lagos e rios.(1) Não são conhecidos os efeitos ecológicos a longo prazo, nos oceanos, de metais pesados como o chumbo, o cádmio e o cromo.

Os metais tóxicos, caracterizados pelo Estudo dos Problemas Ambientais Críticos do MIT como sendo os "mais tóxicos, persistentes e abundantes no ambiente", são o chumbo, o mercúrio, o cromo, o arsênio e o níquel.(2)

Praguicidas à base de mercúrio, cádmio e chumbo podem produzir efeito maléfico nos organismos aquáticos.(3)

O despejo de produtos tóxicos nos rios provoca um verdadeiro envenamento dos mesmos ficando assim esterilizados e eliminam, direta ou indiretamente, os seres vivos que constituem as comunidades aquáticas. As substâncias tóxicas afetam, também, os peixes que são sensíveis a certos produtos químicos e ao teor de gás dissolvido nas águas. Inúmeros sais minerais, de chumbo, zinco, cobre, mercúrio, níquel, cádmio e prata, precipitam e tornam compacto o muco que cobre as brânquias dos peixes impedindo, dessa forma, as trocas gasosas que se realizam através desses órgãos.(4)

Uma forma de poluição industrial e química consiste no transporte de metais, que podem encontrar-se associados nos despejos ácidos das fábricas.(3)

As águas que recebem efluentes de indústrias contendo cobre, cromo, níquel ou zinco, devido aos seus efeitos maléficos, não podem ser utilizadas na irrigação agrícola.

As descargas de efluentes industriais e urbanos nos rios podem aumentar a concentração dos metais pesados na água e levar a um acúmulo nos sedimentos.(5)

Segundo Tommasi, pesquisas realizadas sobre os efeitos dos metais pesados em peixes mostraram que:

— com a redução de temperatura, há um aumento da resistência de peixes marinhos em relação aos metais pesados;

— o cálcio aumenta essa resistência;

— baixos teores de oxigênio dissolvido na água aumentam o efeito dos metais pesados devido aos peixes absorverem água mais rapidamente, através das brânquias e assim recebendo uma maior quantidade desses metais;

— misturas de metais pesados são mais tóxicas do que se eles ocorressem separadamente. Esse processo é chamado sinergismo.

Existem, na água, substâncias que se combinam com os metais pesados e formam compostos metálicos chamados quelatos.

No meio marítimo ocorre esta reação, dessa forma os metais retirados da água são depositados nos sedimentos, diminuindo assim o perigo que representam à vida marinha.(1)

Alguns metais pesados são necessários no desenvolvimento da vida biológica e sua ausência pode mesmo limitar o crescimento de algas. Mas, quando se apresentam em quantidades excessivas, tornam-se um sério problema de poluição; interferir no uso da água devido à sua toxicidade e, quando presentes nas águas de abastecimento público, serem perigosos para a saúde pública. Por essa razão, sua concentração no meio aquático deve ser medida e controlada.(6)

Quando se realiza o estudo da concentração de metais pesados em água doce, em áreas próximas ao despejo de uma indústria, toma-se para comparação águas situadas longe do despejo, sem influência do mesmo e, também, leva-se em conta a natureza, origem, concentração de metais, indústrias ativas próximas, fumeiro de algas.(7)

Os métodos de análise de metais pesados variam em complexidade segundo as possíveis substâncias produtoras de interferências que se encontram presentes. Métodos instrumentais como a polarografia e a espectroscopia de absorção atômica determinam a quantidade dos metais analisados mesmo em baixas concentrações.(6)

O presente trabalho apresenta um estudo geral sobre os metais pesados, cádmio, chumbo, cobre, cromo, mercúrio, níquel e zinco a serem analisados pelo laboratório do Departamento do Meio Ambiente da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul, nas águas das bacias do rio dos Sinos, Gravataí, Guaíba, Jacuí e Caí. O estudo abrange as propriedades físicas e químicas, ocorrência (natural ou não), usos, efeitos (sobre plantas, vida aquática, animais, homem), padrões (Brasil, Estados Unidos e outros países) para cada metal.

Os lodos de efluentes industriais podem ser incinerados a 450°C sem provocar a perda de cádmio, chumbo ou de quantidades mensuráveis de zinco. As observações realizadas demonstram que a incineração em temperatura normalmente empregada libera quantidades consideráveis de arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e zinco. O chumbo volatiliza a 560°C, o cádmio a 550°C e o zinco a 460°C e, sendo que 1 a 2% do total de zinco volatiliza a 270°C. (8)

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

- (1) TOMMASI, L. R. *A degradação do meio ambiente*. 3ª ed. São Paulo, Nobel, 1977. 169 p. il.
- (2) EHRLICH, P.R. & ERLICH, A. H. *População, recursos, ambiente: problemas de ecologia humana*. São Paulo, Polígono, 1974. 509 p. il.
- (3) MARGALEF, R. *Ecologia*, Barcelona, Omega, 1974. XV, 951 p. il.
- (4) DORST, J. *Antes que a natureza morra: por uma ecologia política*. São Paulo, Edgard Blücher, 1973. 394 p. il.
- (5) NETTO, J. M. de Azevedo & HESS, M. Lothar. *Tratamento de Águas residuárias*. São Paulo, DAE, 1969, 218 p. il.
- (6) METCALF & EDDY. *Tratamiento y depuración de las aguas residuales*. Barcelona, Labor, 1977. XXIV, 837 p. il.
- (7) TROLLOPE, D. R. & EVANS, B. Concentrations of cooper, iron, lead, nickel and zinc in freshwater algal blooms. *Environmental pollution: London, Applied Science Publishers*, 11(2) 109-116, 1976.
- (8) ENVIRONMENT CANADA. Ontario Agreement on great lakes water quality. *Heavy metals in agricultural lands receiving chemical sewage sludges*. Ontário, 1976. 4 v.

CÁDMIO

1. Propriedades físicas e químicas

Cd
Metal leve, branco, facilmente fusível, semelhante ao zinco e ao chumbo em muitas propriedades. (1)
Volátil a uma temperatura de 500°C, queima emitindo fumaças amarelas avermelhadas mais ou menos escuras de óxido de cádmio.
Densidade 8,6. (2)
PM 112
PF 320,9°C
PE 765°C. (1)
É insolúvel na água, solúvel em ácidos minerais. (3)

2. Ocorrência

Devido sua instabilidade nos compostos orgânicos, o cádmio é encontrado na natureza somente na sua forma inorgânica. (4)
Ocorre na natureza principalmente sob a forma de sal, sulfeto, freqüentemente associado com o zinco, onde ocorre como impureza, sendo esta a principal fonte de importância comercial. É encontrado também associado com o chumbo. (3)
Nas águas naturais o cádmio é encontrado principalmente nos sedimentos de fundo e nas partículas em suspensão. (5)

3. Usos

Por ter ponto de fusão muito baixo, o cádmio é utilizado em ligas muito fusíveis. Tais ligas são utilizadas para tampas de extintores automáticos, tampas de segurança de caldeiras, de curto-circuito e, por vezes, em certos caracteres de impressão. (2)
Como exemplo de ligas metálicas há cádmio-níquel, cádmio-ouro, cádmio-prata-cobre. A liga cádmio-prata é muito utilizada em soldagens. (1) O cádmio é considerado perigoso quando utilizado substituindo estanho na soldagem e, por vezes, mesmo em esmaltagens.
Este metal é também empregado na fabricação de eletrodos negativos dos acumuladores alcalinos, (2) nas baterias recarregáveis (Ni-Cd), na manufatura de lâmpadas fluorescentes, em reatores nucleares, indústrias de automóveis e aeronaves, manufatura de bijouterias (ourivesaria), (1) nos fertilizantes, (4) no acabamento de metais, cerâmica, fotografia. É um subproduto no funcionamento de reatores nucleares. (5)

4. Efeitos

4.1. Efeitos sobre as plantas

O arroz e o trigo cultivados em zonas poluídas pelo cádmio podem acumular quantidades superiores a 1mg/kg. (4)
Yamagata e Shigematsu (1970) demonstraram que alimentos de cultura de solos poluídos com cádmio, irrigados com água poluída por este metal, podem acumular quantidade suficiente de cádmio para ser perigoso ao homem que consome estes alimentos.
Segundo Shaney (1973) não é a concentração *per se* do cádmio no solo que determina o acúmulo de cádmio nas plantas, a concentração de zinco no solo é importante. Este estudo é complexo sendo necessário pesquisas adicionais para maiores conhecimentos do potencial perigoso do cádmio em relação ao sistema Cd-Zn-solo-planta. (3)

4.2. Efeitos sobre a vida aquática

A concentração tóxica do cádmio para a vida aquática depende da dureza da água. (4)

O cádmio tem uma influência expressiva sobre a vida aquática que pode ser verificada no não desenvolvimento da concha bivalva nos moluscos. (5)

Segundo Lund, o acúmulo de cádmio em solos nas proximidades de minas e fundições, pode resultar em altas concentrações locais nas nascentes. Os sais de cádmio podem ocorrer em despejos de estabelecimentos de galvanização, trabalhos com pigmentos, indústrias químicas e têxteis. (3).

Este metal pode ser separado das águas residuais por precipitação do metal sob a forma de hidróxido. Em alguns casos, a recuperação do metal por troca iônica pode ser interessante sob o ponto-de-vista econômico. (5)

4.3. Efeitos sobre os animais

O cádmio é tóxico à concentração relativamente baixa para numerosas espécies de vida, e talvez para todas.

(4) Produz envenenamento progressivo nos peixes, mamíferos e outros animais. (6)

4.4. Efeitos sobre o homem

O cádmio é tóxico ao homem quando ingerido ou inalado, pois se deposita e acumula em vários tecidos do corpo, (3) é perigoso, também, devido à sua propriedade de combinar-se com outras substâncias tóxicas. (5)

Quando absorvido pelo homem, o cádmio tende a ser concentrado no fígado, rins, pâncreas e tireóide. (7) Uma vez absorvido é estocado em grande quantidade nos rins e fígado e é excretado muito lentamente. (3)

Este metal é encontrado em frutas, legumes, azeites, gorduras e, em concentrações nitidamente mais elevadas, nas ostras, rins e fígado. Estes dados resultam do estudo de diversos regimes alimentares. (4)

Biologicamente, o cádmio é um elemento não essencial e benéfico para o homem. Até o presente momento, não são conhecidas as necessidades fisiológicas deste metal e o mecanismo pelo qual o corpo se mantém em um nível de segurança constante. (3) Sabe-se que o cádmio precipita quantitativamente o glutathione (γ - glutamyl cysteinil glycine) o que, devido a papel importante deste tripeptídeo sulfurado pode intervir nos mecanismos de ação tóxica. (2)

O metabolismo ocorre a partir da absorção por inalação, gastrointestinal. O cádmio absorvido pelos pulmões e intestinos, penetra na circulação sanguínea e concentra-se no plasma alcançando os glóbulos vermelhos, depois dirige-se para os rins e fígado concentrando-se, também, no pâncreas e glândulas salivares. (4) Em parte, o cádmio age bloqueando grupamentos tiol, inibindo a respiração celular e um certo número de sistemas enzimáticos fundamentais.

Sendo um veneno cumulativo como o chumbo e o mercúrio, o cádmio também apresenta intoxicação crônica. (2)

No ar, em áreas não poluídas, a concentração média do cádmio é de aproximadamente $0,001 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ocasionando uma aspiração diária máxima de $0,02 \mu\text{g}/\text{pessoa}$. (4) A concentração máxima tolerável admitida nas atmosferas industriais para exposições repetidas é de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. (2)

A exposição aguda de seres humanos a fortes concentrações dos compostos de cádmio, por inalação, pode provocar edemas e lesões permanentes ou fatais nos pulmões. (4) O cádmio deposita-se nos tecidos do corpo, casos agudos são identificáveis como Cadmiose.

Este metal pode ser um fator etiológico para vários processos patológicos no homem, incluindo tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, arterio-esclerose, aumento da inibição, doenças crônicas de envelhecimento, câncer. Segundo Chaube et al, 1973, e Friberg, et al, os fetos humanos demonstram que a placenta não é uma barreira completa contra a transferência do cádmio. (3)

A toxicidade do cádmio está relacionada com graves enfermidades cardiovasculares para o homem, (5) pois este fato está diretamente relacionado com a intoxicação aguda, ou seja, primeiramente há uma irritação do tubo digestivo e depois arrepios, dores de cabeça, depressão cardiovascular, paralisia, etc., resultante da passagem do cádmio na corrente circulatória. (2)

Quando o teor de cádmio no córtex renal atinge o limite crítico de $200\text{mg}/\text{kg}$ (peso úmido), surgem as primeiras disfunções renais (proteinúria e glicosúria) ocasionando, nos casos mais graves, osteomalacia. (4) Quando o fígado e os rins são atingidos o indivíduo morre, geralmente, por parada respiratória e colapso cardiovascular.

A dose mortal para um adulto de 60kg é da ordem de $0,35\text{g}$ de cádmio. (2)

A toxicidade deste metal pode ser inibida pela presença de outros elementos, tais como o ferro, cálcio, zinco, selênio, através de mecanismo ainda não totalmente esclarecido.

Como exemplo de danos à saúde, ocasionados pela poluição ambiental por cádmio cita-se a Doença de Itai-Itai (Ai-Ai) ocorrida em Toyama (Japão) em 1946 (4) provocada pela ingestão de água poluída com cádmio. Em quinze anos, duzentos casos dessa doença apareceram no vale do rio Jintsu, metade dos quais resultou em morte. A doença é caracterizada por sintomas reumáticos com intensa dor nos ossos provocada pela perda de minerais dos ossos, fazendo com que eles fiquem frágeis como os tecidos leves. (3)

5. Padrões

Por não ser muito grande a margem de segurança entre a ingestão total aceitável e a concentração crítica do cádmio, um grupo de trabalho da Organização Mundial da Saúde (OMS) recomendou a redução dos níveis de

cádmio na água, sugerindo uma concentração de $0,005 \mu\text{g/l}$ (5mg/l) dada a dificuldade de sua redução nos alimentos.

Padrões de qualidade da água para consumo humano segundo:

- O Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos (1962),
- Organização Mundial de Saúde (1971), recomendou o limite de $0,01\text{mg/de Cd/l}$. (4)

A Environmental Protection Agency (EPA) dos Estados Unidos (3) e a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA) do Brasil (8) adotaram o mesmo valor, $10 \mu\text{g}$ de Cd/l, como concentração permissível de cádmio nas águas de abastecimento público.

Quanto à vida aquática, a EPA/1976, recomenda os seguintes valores:

- água marinha $5,0 \mu\text{g/l}$

– água doce:

água leve água pesada

$0,4 \mu\text{g/l}$ $1,2 \mu\text{g/l}$ – para peixes Cladoceros e Salmonid;

$4,0 \mu\text{g/l}$ $12,0 \mu\text{g/l}$ – para outros peixes menos sensíveis da vida aquática. (3)

A ingestão diária recomendada por uma junta de especialistas da FAO/OMS por pessoa é de $70 \mu\text{g/dia}$. (4)

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

- (1) INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Tiesk, 1971, 1974, 2 v. il.
- (2) FABRE, R. & TRUHAUT, R. *Précis de Toxicologie*. Paris Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, 1971. 2v.
- (3) U.S.A. *Quality criteria for water*. Washington, 1976. 501 p. il.
- (4) BATALHA, Ben-Hur L. & PARLATORE, A.C. *Controle da qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais*. São Paulo, CETESB, 1977, 198 p. il.
- (5) LUND, H.F. *Manual para el control de la contaminación industrial*. Madrid, Instituto de Estudios de Administración Local, 1974, 1043 p. il.
- (6) U.S.A. Environmental Protection Agency. *Water quality Criteria*. Washington, 1972, 594 p. il.
- (7) PORTMAN, J.E. *Possible dangers of marine pollution as a result of mining operation for metals ores*. Rome, 1970. 8 p. FAO Technical conference on Marine pollution and its effects on living resources and fishing.
- (8) BRASÍLIA. Ministério do Interior. Secretaria Especial do Meio Ambiente. *Legislação básica*. Brasília, SEMA, 1977, 30 p.

CHUMBO

1. Propriedades Físicas e Químicas

Pb

Metal cinza-azulado leve e maleável, facilmente moldável e estirável, mancha ao ar úmido. (1)

Densidade 11,37 (2)

PM 207

PF 327°C

PE 1525°C

O chumbo é fracamente solúvel na água em presença de nitratos e dióxido de carbono. (1) A solubilidade aquosa do chumbo é de cerca de 500 µg/l na água leve e de 3 µg/l na água pesada. (3)

O chumbo dificilmente é atacado pelo ácido clorídrico. (2) Complexos estáveis resultam da interação do chumbo com ions sulfidril, carboxila e amina, nos locais de coordenação, caracteristicamente encontrados em substâncias vivas. (3)

2. Ocorrência

Além de correr naturalmente, o chumbo e seus compostos podem entrar e contaminar o meio ambiente em qualquer estágio durante a sua exploração, fundição, processo e uso do metal. Na natureza o chumbo encontra-se principalmente com sulfeto de chumbo (galena), e também como carbonato de chumbo (cerusita), sulfato de chumbo (anglesita), clorofosfato de chumbo (piromorfita).

O chumbo entra no meio aquático através de precipitação, desvio de pó de chumbo, erosão e dissolução do solo através da água, descarga de esgotos municipal e industrial devido à ação corrosiva sobre as canalizações desse metal, escoamento de matéria depositada em ruas e outras superfícies. Este metal pode ser contaminante das águas subterrâneas quando estas o incorporam a partir da fonte do metal, ou quando misturados com resíduos líquidos de indústrias ou de minas. (3)

3. Usos

O aumento anual do consumo de chumbo é devido, principalmente às demandas de baterias eletroquímicas e aditivos da gasolina (Ryan, 1971). Este metal é empregado, também na indústria automobilística, química, de material para construção. Fontes não industriais que podem contribuir para a possível ingestão de chumbo pelo homem incluem seu uso caseiro em tintas e rebocos, louças de barro impropriamente vidrado, esgotamento de combustão interna de máquinas. Encontra-se presente em ligas metálicas, soldas, banhos quentes no tratamento de fio metálico. (1)

Um de seus compostos mais conhecidos é usado como antidetonante nas gasolinas para motores a explosão (automóveis, avião...), o tetraetilato de chumbo. Na prática ele é utilizado em mistura chamada "etilfluido" que possui 54 a 65% de tetraetilato de chumbo, ao lado do brometo de etileno (cerca de 30%) e de outros produtos (hexa cloronaftaleno, etc.) que tem por finalidade estabilizar o tetraetilato de chumbo e aumentar o poder anti-detonante. A gasolina adicionada a este composto é geralmente denominada gasolina-etila. Ele é muitas vezes, adicionado de corantes. (2)

4.1. Efeitos sobre a vida aquática

As águas de regiões ricas em galena podem encerrar de 0,4 a 0,8mg/l de chumbo. (4)

Dependendo da forma sob a qual este metal se apresenta haverá diferenças no grau de toxicidade do chumbo. (5) Como outros metais pesados, a toxicidade do chumbo é afetada pelo pH, dureza, matéria orgânica e a presença de outros metais. (3)

4.2. Efeitos sobre o homem

Tanto quanto é conhecido, o chumbo não possui efeitos benéficos ou nutricionais desejáveis, é um metal tóxico que tende a se acumular nos tecidos do homem e de outros animais. (3)

Sua presença no organismo humano pode ser prejudicial à saúde e até letal, mesmo quando as exposições são breves. O envenenamento resulta do acúmulo de chumbo no organismo por qualquer das fontes mais comuns: alimentos, ar, água, ingestão de fumo, através do cigarro. (6) Causa lesões do sistema neuromuscular, da circulação, do cérebro e do tubo digestivo. (7) Exceto em certas condições ocupacionais, a absorção do chumbo através da pele não tem significado sanitário importante. (6)

Ácidos contidos em alimentos e bebidas, particularmente os vinhos, combinam-se com o chumbo para formar sais solúveis que podem ser absorvidos pelo corpo. (7) Os sais de chumbo são muito tóxicos. (2)

Efeitos subclínicos do chumbo são distintos daqueles danos residuais imediatos à intoxicação do chumbo.

A absorção gastrointestinal do chumbo e retenção do chumbo é maior nas crianças que nos adultos (Alexander, *et al.*, 1973). A intoxicação através do chumbo causa danos irreversíveis ao cérebro de crianças. A concentração máxima diária admitida para crianças de 0 a 5 anos é de $10\mu\text{g}/\text{kg}$ (Alexander, *et al.*, 1973).

A ação de fracas doses, ingeridas regularmente durante um certo tempo, e totalmente absorvidas, constitui o principal perigo do chumbo.

Como a dos compostos mercuriais, a toxicidade do chumbo é complexa. Ela depende, em grande parte, da inibição de certos sistemas enzimáticos fundamentais, principalmente aqueles onde intervêm as codesidrogenoses.

Do ponto-de-vista da toxicidade crônica, segundo Bronordel, a administração quotidiana de 1mg de chumbo é suficiente para determinar o saturnismo no homem. Admite-se que a dose mortal de acetato de chumbo para um adulto normal seja da ordem de 1g realmente absorvido, mas deve-se levar em conta os vômitos. (2) Não são conhecidos os efeitos da exposição crônica a baixas concentrações de chumbo, especialmente na atmosfera, dos escapamentos de carros. (7)

A intoxicação crônica produz anorexia, náusea, vômitos, dores abdominais diversas, paralisia, disfunção cerebral, distúrbios visuais, anemia, convulsões. (6) O envenenamento crônico é de diagnóstico difícil pois além dos efeitos provocados por taxas mínimas já estarem provavelmente atuando, há a possibilidade de existir interações sinérgicas com outros venenos a que o homem está exposto. (7)

A intoxicação por chumbo geralmente é de origem alimentar ou profissional. As manipulações industriais são as mais perigosas na produção do saturnismo.

A concentração máxima tolerável geralmente admite nas atmosferas industriais, por exposições repetidas, $150\mu\text{g}/\text{m}^3$. (2) $159\mu\text{g}/\text{m}^3$. Os higienistas americanos admitem entretanto $200\mu\text{g}/\text{m}^3$. (2)

A toxidez aguda é caracterizada por queimadura na boca, sede intensa, inflamação do trato gastrointestinal ocasionando diarreias e vômitos. (6)

Estudos epidemiológicos demonstram não haver relacionamento entre a exposição ao chumbo e a incidência de câncer no homem (NAS, 1972) (3)

5. Padrões

Segundo a EPA/1976, a concentração máxima para água de abastecimento público é de $50\mu\text{g}$. (3)

As águas bebidas pelos animais não devem conter uma concentração acima de $0,5\text{mg}/\text{l}$ e as águas para irrigação podem conter, no máximo, $5\text{mg}/\text{l}$. (5)

No Brasil, a SEMA admite $0,1\text{mg}/\text{l}$. (8)

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

- (1) INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Tiesk, 1971, 1974. 2v. il
- (2) FABRE, R. & TRUHAUT, R. *Précis de Toxicologie*. Paris, Société d'Éditions d'Enseignement Supérieur, 1971. 2v.
- (3) U.S.A. *Quality criteria for Water*. Washington, 1976. 501 p. il.
- (4) BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de Tratamento de águas residuarias industriais*. São Paulo CETESB, 1979, 764 p. il.
- (5) LUND, H.F. *Manual para el control de la contaminacion industrial*. Madrid, Instituto de Estudios de Administration Local, 1974. 1.043 p. il.
- (6) BATALHA, Ben-Hur L. & PARLATORE, A.C. *Controle da qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais*. São Paulo, CETESB, 1977. 198 p. il.
- (7) EHRLICH, P. R. & EHRLICH, A. H. *População, recursos, ambiente: problemas de ecologia humana*. São Paulo, Polígono, 1974. 509 p. il.
- (8) BRASÍLIA. Ministério do Interior. Secretaria Especial do Meio Ambiente. *Legislação básica*. Brasília, SEMA, 1977. 30 p.

COBRE

1. Propriedades Físicas e Químicas

Cu

Metal maleável e dúctil, condutor de calor e eletricidade, pouco maleável em sua capacidade funcional por exposição ao ar seco. (1)

Densidade 8,9 (2)

P.M. 63,5

PF 1.083°C

PE 2.595°C (1)

Com a umidade o cobre recobre-se com uma camada verde da hidrocarbonato de cobre chamado verde de cinza.

Aquecido em presença do ar, o cobre se oxida rapidamente dando primeiramente óxido cuproso vermelho, e depois óxido cúprico preto. (2)

2. OCORRÊNCIA

O cobre ocorre como elemento e em forma de minério, cuprita, piritita e malaquita. Os mais importantes minérios de cobre são óxidos, sulfetos e carbonatos. (3)

Encontra-se geralmente presente, em pequenas quantidades, nas águas superficiais e subterrâneas (até 1mg/l). Sob a forma de cloreto, sulfato e nitrato são muito solúveis em água, o que não acontece quando sob a forma de carbonato, hidróxido, óxido e sulfeto. Os ions de cobre que se encontram a um pH igual ou maior do que 7 nas águas naturais, precipitam o carbonato e o hidróxido, sendo assim removíveis por adsorção ou sedimentação. Daí não serem encontradas concentrações significativas de cobre nas águas de superfície ou subterrâneas. (4) Também são precipitados os hidróxidos de ferro, chumbo e manganês em um pH entre 7 e 9. (5)

3. USOS

O cobre tem sido mineralizado e usado pelo homem em vários produtos desde a pré-história. O uso de cobre inclui produtos elétricos, cunhagem, revestimento de chapas metálicas. (3)

Este metal freqüentemente é usado em liga com outros metais formando metal latão (67% de cobre e 33% de zinco), bronzes (ligas de cobre e estanho, de composições diversas segundo seu destino; por exemplo o bronze de alumínio utilizado para certas moedas contém, entre outros metais, cobre e alumínio), liga de cobre, zinco e níquel.

Antigamente, este metal foi utilizado em utensílios de cozinha, alambiques. (2)

Sob a forma de óxidos e sulfatos eles são utilizados como pesticidas. (3) O sulfato de cobre é o princípio ativo da "Calda bordalesa", muito empregado em fitofarmácia como anticriptogâmico. (2) Este produto é utilizado pelos viticultores na pulverização de videiras assim protegendo-as contra doenças parasitárias. "Verde de Paris", aceto arseniato de cobre, é um inseticida inorgânico à base de cobre. (6)

O sulfato de cobre tem sido amplamente usado no controle de algas nos reservatórios de fornecimento de água e em lagos recreacionais. (3) Sabe-se que as algas podem causar problemas quando presentes em águas de abastecimento, devido ao gosto e cheiro nas águas, cor aparente, toxidez, corrosão de peças ou tubos de concreto armado assim como alterando o pH, obstruindo filtros e dificultando a decantação química. Estes organismos nocivos à qualidade e ao tratamento das águas de abastecimento são controlados por processos preventivo e corretivo. O sulfato de cobre é utilizado como algicida no processo corretivo. (7) Em sistema públicos de abastecimento o cobre acentua a corrosão do alumínio, em particular, e a do zinco em menor grau. (4) O Departamento Municipal de Águas e Esgotos de Porto Alegre utiliza o sulfato de cobre como algicida em uma concentração de 1 ppm. (8)

Além do acima citado, o cobre é incorporado em tintas e preservativos de madeira para inibir o crescimento de algas e organismos invertebrados. (3) É utilizado, também, em equipamentos químicos e farmacêuticos, nos canos para encanamentos da cozinha, para armazenamento de água, como material de cobertura (telhado), como precipitante do selênio. (1)

O único uso industrial conhecido de água afetada pelo cobre é na produção de têxteis, o qual requer uma concentração mínima (tão baixa quanto $1\mu\text{g/l}$) para alguns processos seletos. (3)

4. EFEITOS

4.1. Efeitos sobre as plantas

O cobre é um elemento traço essencial para a propagação das plantas e performas das funções vitais em diversas enzimas, possuindo um importante papel na síntese da clorofila.

A escassez de cobre no solo pode provocar o chamado clorosis que é caracterizado pelo amarelecimento das folhas das plantas. Os solos deficientes de cobre podem recebê-lo como suplemento de nutrientes para outros fertilizantes.

Os efeitos adversos de cobre sobre as plantas podem ser dominados facilmente por uma diretriz própria, através de irrigação ou por adição de materiais tais como visco, fosfato, fertilizantes, ou sais de ferro para o solo (Reuther and Labanauskas, 1966). (3)

Nas águas destinadas ao trabalho agrícola, a toxicidade do cobre afeta mais os elementos nutritivos da planta que a própria água. (5)

4.2. Efeitos sobre a vida aquática

A toxicidade de cobre na vida aquática depende da alcalinidade da água, assim como do íon cobre estar complexado pelos ânions presentes que, por sua vez, afetam a toxicidade. Em meio pouco alcalino, o cobre é mais tóxico para a vida aquática. (3)

Em quantidades excessivas o cobre é tóxico para algas, plantas marinhas e animais invertebrados. (5) Segundo Batalha, essa toxicidade se estende desde as bactérias a peixes. (4)

Concentrações de cobre de 0,1 a 0,5 ppm são tóxicas para as bactérias e outros microorganismos se bem que larvas de ostras necessitem uma concentração de aproximadamente 0,06ppm de cobre para desenvolverem-se. (9) O acúmulo de cobre em ostras faz com que elas apresentem uma coloração azulada e um gosto muito peculiar. (10) Segundo Galtsoff (1932), o cobre é tóxico para ostras em uma concentração de $100\mu\text{g/l}$. (3)

4.3. Efeitos sobre os animais

O cobre é necessário no metabolismo animal, pois é importante na química do sangue dos invertebrados e na síntese da hemoglobina. Em alguns organismos invertebrados, a proteína, hemocianina, contém cobre utilizado no mecanismo de carreamento do oxigênio no sangue.

Concentrações relativamente altas de cobre podem ser toleradas por peixes adultos em curtos períodos de tempo, o efeito crítico de cobre parece ser sua alta toxicidade para peixes jovens ou juvenis. (3)

Ele é relativamente tóxico para os mamíferos, (5) é necessário para a síntese da queratina e o desenvolvimento adequado da lã nas ovelhas (11).

4.4. Efeitos sobre o homem

O cobre é componente de algumas enzimas, como a tirosinase, oxidases do ácido ascórbico; das monoaminas e da galactose. É um elemento necessário em quantidades muito pequenas para o organismo humano, porém seu papel não é bem conhecido. Uma hipótese é a sua utilização para a absorção do ferro e seu uso na formação da hemoglobina nos eritrócitos. Pensa-se que o homem necessite $50\mu\text{g}$ de cobre/kg/dia. (11)

Segundo Portman este metal é tóxico para o homem em quantidades de cerca de 100mg sendo seu envenenamento resultante, muitas vezes, do aquecimento de recipientes contaminados com cobre. (12) O cobre não é considerado um tóxico de efeito cumulativo como o chumbo e o mercúrio. (4)

5. PADRÕES

A EPA/76 recomenda não exceder $1,0\text{mg}$ de cobre/l nos mananciais para prevenir problemas de sabor e também devido às poucas informações disponíveis sobre a eficiência da sua remoção por processos convencionais de tratamento de água. Não foi proposto critérios para o cobre na água a ser usada para a agricultura. (3)

A SEMA, no Brasil, adotou o mesmo padrão recomendado pela EPA - 1976. (13).

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

- (1) INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Tiesk, 1971, 1974. 2v. il.
- (2) FABRE, R. & TRUHAUT, R. *Précis de Toxicologie*. Paris, Société d'Éditions d'Enseignement Supérieur, 1971. 2v.
- (3) U.S.A. *Quality criteria for Water*. Washington, 1976. 501 p. il
- (4) BATALHA, Ben-Hur L. & PARLATORE, A. C. *Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*. São Paulo, CETESB, 1977. 198 p. il.
- (5) LUND, H.F. *Manual para el controle de la contaminacion industrial*. Madrid, Instituto de Estudios de Administracion Local, 1974. 1.043 p. il.
- (6) DORST, J. *Antes que a natureza morra: por uma ecologia política*. São Paulo, Edgard Blücher, 1973. 394 p. il.
- (7) SÃO PAULO. Secretaria dos Serviços e Obras Públicas. *Operação e manutenção de e.t.a.* São Paulo, CETESB, 1973. 2v. 290 p. il.
- (8) PORTO ALEGRE. Departamento Municipal de Águas e Esgotos. *Manual para técnicos encarregados de plantas de tratamento de água*. Porto Alegre, s.d. 261 p. il.
- (9) NEMEROW, Nelson L. *Águas residuales industriales; teorías, aplicaciones y tratamiento*. Rosario, H. Blume, 1977. xii, 572 p.
- (10) TOMMASI, L. R. *A degradação do meio ambiente*. 3ª ed. São Paulo, Nobel, 1977. 169 p. il.
- (11) HOUSSAY, B.A. *Fisiologia Humana*. 4ª ed. Buenos Aires, El Ateneo, 1969. 1.318 p. il.
- (12) PORTMAN, J. E. *Possible dangers of marine pollutions as a result of mining operation for metals ores*. Rome, 1970. 8 p. FAO Technical conference on Marine pollution and its effects on living resources and fishing.
- (13) BRASÍLIA. Ministério do Interior. Secretaria Especial do Meio Ambiente. *Legislação básica*. Brasília, SEMA' 1977. 30 p.

CROMO

1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Cr

Metal branco, brilhante que se deixa limar e polir (1), duro, resistente à corrosão.

PM 52,0

PF 1.890°C

PE 2.482°C

É insolúvel na água, solúvel nos ácidos sulfúrico diluído e hidrolórico. (2) Não se oxida ao ar na temperatura ambiente, forma três séries de compostos que derivam, respectivamente, do protóxido CrO, do sesquióxido Cr₂O₃ e do anidrido crômico CrO₃. (1)

2. OCORRÊNCIA

O cromo não é encontrado livre na natureza, o mais importante minério ocorre sob a forma de cromita, facilmente distribuído na superfície terrestre. (2) Este metal é o 17.º elemento não gasoso mais abundante na crosta terrestre (Schroeder, 1970), estando sua concentração em torno de 80 a 200mg/kg na crosta Continental, com uma média de 125mg/kg (NAS, 1974a).

Embora o cromo tenha grau de oxidação Cr⁺² a Cr⁺⁶, a forma trivalente é a mais comumente encontrada na natureza. Raramente ele é encontrado nas águas naturais. É encontrado no ar, solo, alguns alimentos e muitos sistemas biológicos; é reconhecido como um elemento traço essencial para o homem (NAS, 1974a). (3)

3. USOS

O cromo ocorre como contaminante das águas sujeitas à poluição de despejos de curtumes, indústrias de cromatos e de circulação de águas de refrigeração, onde é utilizado no controle da corrosão. (4)

Somente minérios contendo mais de 40% de Cr₂O₃, são usados comercialmente. O cromo é utilizado principalmente em ligas com ferro e níquel para formar aço inoxidável (2), níquel ou ferro cromado a 10-20% (1), e com níquel, titânio, cobre e outros materiais, para formar ligações de finalidades especiais. (2) Ele é utilizado em operações de piquelagem e cromagem de metais, anodização do alumínio, indústria de couro, fabricação de tintas, corantes, explosivos, cerâmica e papel. (5) A cromagem dá aos objetos um polimento inalterável e muito brilhante, inoxidável ao ar úmido, resistente às intempéries.

O revestimento de metais com cromo por eletrólise os protege mais que a niquelagem, mas o revestimento não resiste ao ácido clorídrico. (1)

Seus resíduos são empregados na sua própria recuperação sob a forma de cromato, isto ocorre normalmente na indústria de chapas de metais. (6)

4. EFEITOS

4.1. Efeitos sobre os animais

Os compostos de cromo, na concentração de 5ppm, são tóxicos para os peixes de água doce. (7)

Os peixes parecem ser relativamente tolerantes ao cromo, mas alguns invertebrados aquáticos são mais sensíveis.

A toxicidade varia com as espécies, estado de oxidação do cromo e o pH (Pickering and Henderson, 1966). (3)

4.2. Efeitos sobre o homem

De acordo com estudos feitos nos Estados Unidos (NAS, 1974a), o cromo é o único elemento cuja concen-

tração nos tecidos parece diminuir com o aumento da idade da população, mas a concentração nos pulmões não diminui, sugerindo que o cromo aí localizado não se encontra em equilíbrio com o restante no corpo. tração nos pulmões não diminui, sugerindo que o cromo aí localizado não se encontra em equilíbrio com o restante no corpo.

A intolerância à glucose é um problema comum, no homem, uma de suas prováveis causas é a deficiência em cromo (NAS, 1974a).

A atividade biológica do cromo está restrita ao seu estado trivalente, pois o ion Cr^{+3} forma complexos estáveis em um pH menor ou igual a 4. (3) Não há evidências sobre a toxicidade do Cr^{+3} para o homem. Ele não é facilmente absorvido pelo sistema digestivo e combina-se nas camadas superficiais da pele formando complexos estáveis. Este fato prova a não ocorrência de dermatites ou ulcerações. (2)

O Cr^{+6} é irritante e corrosivo para as mucosas, é absorvido por ingestão, através da pele e por inalação (NAS, 1974a). O conhecimento dos efeitos de Cr^{+6} sobre a saúde humana é obtido quase totalmente dos efeitos da doença ocupacional.

Entre os derivados do cromo, os únicos tóxicos são os cromatos e os bicromatos.

O ácido crômico, os cromatos e bicromatos alcalinos provocam ulcerações nasais, ulcerações cutâneas e dermatites eczematiformes crônicas. (1) O cromo é um potente sensibilizador da pele. Ocorre também perfuração do septo nasal, câncer do pulmão e complicações respiratórias. (3)

5. PADRÕES

Para a proteção dos peixes e dos invertebrados na água doce, a EPA/1976 recomenda um máximo de 0,10 mg/l de Cr^{+6} . No meio marinho há acúmulo de cromo em todos os níveis tróficos, os critérios adotados para a água doce poderiam ser os mesmos para a proteção das populações marinhas. (3)

Segundo a EPA/1972, devido aos seus efeitos fisiológicos adversos e as poucas informações existentes sobre a sua remoção nos processos convencionais de tratamento, o teor de cromo total não deve ultrapassar 0,05mg/l nas águas de consumo. (4)

A SEMA, no Brasil, admite 0,05mg/l. (8)

Em relação ao trabalho agrícola, uma concentração de 5mg/l de cromo afeta as plantas mais sensíveis. (6)

O Cr^{+3} não deve encontrar-se em águas de pH 5 ou maior que 5, pois o óxido hidratado é muito pouco solúvel. (3)

A União Soviética admite 0,1mg/l para Cr^{+6} e 0,5mg/l para Cr^{+3} .

Os padrões de qualidade para água de consumo humano do Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos (USPHS-1962) e os padrões provisórios da Environmental Protection Agency (EPA-1975) recomendam como limite condenatório o valor de 0,05mg/l. (4)

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

1. FABRE, R. & TRUHAUT R. *Précis de Toxicologie*. Paris, Société d'Enseignement Supérieur, 1971. 2v.
2. INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Tiesk, 1971, 1974. 2v. il.
3. U.S.A. *Quality criteria for water*. Washington, 1976. 501 p. il
4. BATALHA, Beh-Hur L. & PARLATORE, A.C. *Controle da Qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais*. São Paulo, CETESB, 1977. 198 p. il.
5. BRAILE, P.M. *Despejos industriais*. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1971. 254 p. il.
6. LUND, H.F. *Manual para el control de la contaminación industrial*. Madrid, Instituto de Estudios de Administración Local, 1974. 1.043 p. il.
7. NEMEROW, Nelson L. *Águas residuales industriales; teorías aplicaciones y tratamiento*. Rosário, H. Blume, 1977. xii, 572 p.
8. BRASÍLIA. Ministério do Interior. Secretaria Especial do Meio Ambiente. *Legislação básica*. Brasília, SEMA, 1977. 30p.

MERCÚRIO

1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Hg

Metal branco-prateado, pesado, móvel, líquido a temperatura e pressão ordinária, monoatômico, extremamente denso. (1) O mercúrio emite vapores perceptíveis mesmo a frio. (2)

PM 201

PF 38,9°C (solidifica-se formando uma massa maleável)

PE 356,6°C (1)

Pressão de vapor: 0,03mm Hg a 16°C (2) 0,012mm Hg a 20°C (1); 0,23mm Hg a 40°C (2); 1mm Hg a 126°C

Solúvel em ácido nítrico diluído, insolúvel em água. (1)

Possui três estados de oxidação:

- zero (mercúrio elemento)
- + 1 (compostos mercuriosos)
- + 2 (compostos mercúricos). (3)

2. OCORRÊNCIA

O mercúrio encontra-se amplamente distribuído no meio ambiente; biologicamente é um elemento não essencial ou não benéfico. (3)

Quantidades mensuráveis deste metal têm sido encontradas em todos os lugares: no ar, água, solo, rochas, sedimentos, plantas, animais e homem. Parte é oriundo de fontes naturais e parte de poluição industrial ou a partir da agricultura. A principal fonte natural de mercúrio é a própria massa terrestre e seu processo geotérmico. O mercúrio tende a vaporizar-se, por isso é encontrado no ar sobre depósito de minério, em níveis elevados ($0,2-20 \mu\text{g H/m}^3$), é encontrado também, mas em pequenas quantidades ($0,003-0,009 \mu\text{g/Hg/m}^3$), sobre áreas de terra não mineralizada e em quantidades insignificantes sobre os oceanos ($0,001 \mu\text{Hg/m}^3$) (McCarthy, et al., 1970; Wallace, et al., 1971). (4)

3. USOS

Além da própria crosta terrestre ser uma fonte da poluição do meio ambiente, o mercúrio polui através de atividades humanas (chamadas antropogênicas), e também de atividades humanas que estão indiretamente associadas ao uso do mercúrio liberando, na atmosfera, quantidades substanciais deste metal: combustão de matérias fósseis, fabricação de aço, de cimento, dos fosfatos, extração de metais, por fusão a partir de seus minerais sulfurosos, fundições (5), produção eletrolítica da soda e do cloro, de pesticidas, fabricação de instrumentos industriais, farmacêuticos, pinturas, explosivos (6), fundição, refinaria de minérios, catalisador nas manufaturas químicas de acetaldeído, PVC, etc... (4), tratamento dos minérios de ouro e prata, manufatura de amálgamas, manufatura e reparo de aparelhos de medida ou de laboratório, manufatura de bulbos elétricos incandescentes, tubos de vapor de mercúrio, válvulas de rádio, tubos de raio-X, baterias, retificadores, interruptor, pesquisa laboratorial física, química e biológica, curtimento, banho ou cobertura de ouro, prata, bronze e estanho, manufatura têxtil, fabricação de feltro, seda artificial, fotografia e fotogravura, taxidermia, tinta e pigmentos à base de mercúrio. (3).

4. EFEITOS

Historicamente o mercúrio foi reconhecido por possuir um alto potencial tóxico. A absorção, transporte, distribuição e eliminação dos compostos de mercúrio dependem da sua natureza química. (3) A maior contri-

buição de mercúrio para a contaminação atmosférica decorre da queima do carvão de pedra e outros fósseis combustíveis. Os principais compostos de mercúrio descarregados no meio ambiente são: mercúrio metálico, inorgânico, fenil-mercúrio, metil-mercúrio, e metóxi-etil-mercúrio. (4)

4.1. Efeitos sobre a vida aquática

As águas marinhas possuem concentrações de mercúrio de 0,03 a 0,2 μ g/l, mas algumas chegam a conter 0,05 a 0,19 μ g/l de mercúrio.

Recentemente, foi descoberto que formas inorgânicas e orgânicas de mercúrio convertem-se em compostos alquílicos potencialmente tóxicos para o meio ambiente. (3) O metil-mercúrio é formado microbiologicamente no meio aquático, é absorvido pelos microorganismos vivos e fracamente eliminado por eles, daí o seu acúmulo na rede trófica. (4)

As algas e outras plantas aquáticas acumulam primariamente mercúrio por adsorção na superfície. Estudos realizados sobre a cinética bioquímica da metilação de mercúrio demonstraram que na água, sob condições que ocorrem naturalmente de pH e temperatura, o mercúrio inorgânico pode ser convertido facilmente em metil-mercúrio.

A metilação de mercúrio ocorre dependendo das condições de qualidade da água; o processo pode ocorrer em pH de 5 a 9, em condições pouco aeróbicas, ou anaeróbicas. Mesmo assim sabe-se que a metilação pode e ocorre em águas naturais. Os processos de desmetilação podem reduzir ou esgotar as concentrações de metil-mercúrio nas águas. O metil-mercúrio parece persistir por longo período de tempo para, dessa forma, permitir sua absorção pelos organismos aquáticos. O processo de metilação ocorre na interface água-sedimento, particularmente em áreas de sedimento nas quais os organismos bentônicos são mais ativos. Através da ingestão de detritos nos sedimentos, os bentos adquirem uma carga corporal de mercúrio que será transportada ao peixe por ingestão. (3)

O mercúrio introduzido, por efluentes industriais, nos sistemas hídricos é, inicialmente, incorporado nos sedimentos de fundo e esses podem, subseqüentemente, trocar sua carga de mercúrio com a água que os cobre durante um período de 10 a 100 anos. (7).

A metilação de mercúrio inorgânico nos sedimentos dos lagos, rios, e outras vias aquáticas, assim como nos oceanos, é um elemento crucial do transporte do mercúrio nas redes tróficas aquáticas chegando, eventualmente, ao consumo humano. O metil mercúrio acumula-se nos organismos aquáticos em função do nível trófico, as concentrações mais fortes se encontram nos grandes peixes carnívoros. (5)

O teor de mercúrio na água varia com a salinidade e a profundidade, e parece aproximar-se de 1 ppb. Nas águas do mar, o mercúrio é encontrado, pois ele provém de fontes naturais.

Geralmente, os teores de mercúrio, na água doce, estão relacionados com fontes de poluição por mercúrio. O homem está contribuindo substancialmente para aumentar a quantidade deste metal nos lagos, rios e riachos. (8)

4.2. Efeitos sobre os animais

O acúmulo de mercúrio em peixes é semelhante nas águas marinhas e doces. (3) Os peixes o absorvem tanto de seu alimento como através de suas guelras, e podem apresentar concentrações em seus corpos milhares de vezes mais elevadas do que as da água em que vivem. O metil mercúrio é absorvido muito mais facilmente do que o mercúrio inorgânico e é excretado muito lentamente. O peixe é um elemento importante na rede trófica envolvendo o mercúrio. (8)

A rede trófica terrestre se realiza a partir de fungicidas a base de alquil-mercúrio, utilizados no tratamento de sementes. O fungicida é primeiramente absorvido pelos roedores, depois pelos pássaros carnívoros e finalmente, pelas aves de rapina. (5)

4.3. Efeitos sobre o homem

O acúmulo do metil-mercúrio nas redes tróficas aquática e terrestre, é um perigo potencial para o homem que consome certas espécies de peixes do mar, de peixes e crustáceos provindos de águas contaminadas e pássaros por ele caçados nos setores onde são empregados fungicidas à base de metil-mercúrio. (5)

O envenenamento, por mercúrio ou por seus compostos, no homem, já foi clinicamente reconhecido. (27) Ocorreram envenenamentos importantes na baía de Minamata, ilha Kyu Shu, Niigata no delta do rio Agono (1964-1965). (6) Ocorreram acidentes importantes também no Iraque, Paquistão, Guatemala, resultantes da ingestão de peixes, de farinha, e sementes tratadas com compostos alquil-mercuriais. A intoxicação pelo mercúrio pode ter efeitos tóxicos crônicos ou agudos, variando com a forma de mercúrio e seu modo de penetração no organismo. (3)

A intoxicação crônica com derivados orgânicos do mercúrio está sempre associada a acidentes ou contaminações localizadas no ambiente, enquanto a intoxicação crônica com mercúrio inorgânico ocorre devido à exposição industrial.

A intoxicação aguda provoca náuseas, vômitos, cólicas abdominais, diarréia sanguínea, danos aos rins e morte em um período de dez dias; a crônica caracteriza-se por inflamação da boca e gengivas, dilatação das glândulas salivares, salivação excessiva, perda dos dentes, problemas renais, alterações psicológicas e psicomotoras. (6)

Os alquil compostos são os derivados de mercúrio mais tóxicos para o homem, produzindo indisposições, danos neurológicos irreversíveis, ou morte quando ingerido em miligramas. Os sais mercuriosos são menos solúveis que os mercúricos, conseqüentemente, menos tóxicos. (3) Com relação aos efeitos genéticos e a longo prazo de-

correntes da exposição ao mercúrio, estudos provaram que os compostos de mercúrio provocam o rompimento dos cromossomas e agem como inibidores do mecanismo mitótico. No caso do metil-mercúrio, o cérebro é o primeiro a ser danificado, ocorrendo destruição dos tecidos neurais, de modo irreversível. (7)

Os derivados orgânicos do mercúrio são muito tóxicos, seja por ingestão, absorção transcutânea ou por inalação de poeiras. A absorção de 50mg/kg de peso (2,5 para um adulto) pode levar o homem à morte.

Pode ser classificado em ordem crescente de toxidez: fenil-mercúrio, alcóxi-etil-mercúrio, alquil-mercúrio (os mais lipossolúveis).

A intoxicação mercurial é conhecida como doença profissional agrícola. (9) Hidrorgirismo é a doença profissional mais conhecida. É observada principalmente nos operários afetados na extração e no tratamento dos minérios do mercúrio.

A grande volatilidade do mercúrio e de seus sais causa, também, intoxicação nos operários que trabalham nas fábricas onde há manipulações com este metal.

O mercúrio metálico é tóxico sob a forma de vapor, e dessa forma é absorvido pelos pulmões. A dose mortal "per os" no caso do sublimado, é da ordem de 0,30g a 0,40g para um adulto normal.

Quando ingeridos a fortes doses, os compostos mercuriais provocam intoxicação aguda e subaguda atacando principalmente o trato digestivo e os rins.

Quando inalados, os vapores originam intoxicações crônicas, profissionais, daí a predominância dos acidentes nervosos. (2)

5. PADRÕES

A dieta máxima tomada a partir de todas as fontes, incluindo ar, água e alimento, não deve exceder 30 μ g/pessoa/dia de mercúrio. O limite de ingestão para crianças, é o mesmo que para os adultos, com menor grau de segurança.

O critério dado para a água potável é de 2,0 μ g/l permitindo que seja ingerido 4 μ g de mercúrio diariamente com uma média de consumo de 2,1 de água/dia. Existirá uma grande margem de segurança se o mercúrio não estiver todo na forma alquímica.

A Food and Drug Administration (FDA) estabeleceu diretrizes para o mercúrio em peixes comestíveis para 0,5mg/kg. Segundo a EPA, o critério para a vida aquática marinha é 0, 10 μ g/l e para a vida aquática de água doce, 0,05 μ g/l. (5)

EPA (1972, 1975) – 2 μ g/l

OMS (1971) – 1 μ g/l

Na Rússia, a concentração limite de mercúrio nos mananciais é de 5 μ g/l, (6) e no Brasil, a SEMA limitou a 2 μ g/l. (10)

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

- (1) INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Tiesk, 1971, 1974. 2v. il.
- (2) FABRE, R. & TRUHAUT, R. *Précis de Toxicologie*. Paris, Société d'Édition d'Enseignement Supérieur, 1971. 2v.
- (3) U.S.A. *Quality criteria for water*. Washington, 1976, 501 p. il.
- (4) PORTMAN, J.E. *Possible dangers of marine pollution as a result of mining operation for metals ores*. Rome, 1970. 8p. FAO Technical conference on Marine pollution and its effects on living resources and fishing.
- (5) ORGANISATIONS MONDIALE DE LA SANTÉ. *Mercurie*. Genève, 1977. 150 p. il.
- (6) BATALHA, Ben-Hur L. & PARLATORE, A.C. *Controle da qualidade da água para Consumo humano; bases conceituais e operacionais*. São Paulo, CETESB, 1977. 198 p. il.
- (7) BRAILE, P.M. & CAVALCANTI, J.E.W.A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo, CETESB, 1979. 764 p. il.
- (8) EHRLICH, P. R. & EHRLICH, A.H. *População, recursos, ambiente: problemas de ecologia humana*. São Paulo, Polígono, 1974. 509p. il.
- (9) FRÉJAVILLE, J.P. & al., BOURDON, R. & al. *Toxicologie clinique et analytique*. Paris, Flammarion Médecine Sciences, 1971, 243 p. il.
- (10) BRASÍLIA. Ministério do Interior. Secretaria Especial do Meio Ambiente. *Legislação básica*. Brasília, SEMA, 1977. 30p.

NÍQUEL

1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Ni

Elemento metálico de cor branca prateada, pesado, maleável, ferro magnético, dúctil.

P.M. 58,7

P.F. 1.453°C

P.E. 2.732°C

Este metal é resistente à corrosão em muitos ácidos, sais e álcoois, em águas doces e marinhas, e em gases secos e úmidos. (1)

2. OCORRÊNCIA

O níquel ocorre raramente na natureza como elemento. (2) É encontrado em meteoritos, em minérios combinado com enxôfre, antimônio ou arsênio.

As fontes mais importantes deste metal são as misturas de minérios sulfurosos contendo níquel como principal metal. NiFeS₂, pentlandita, níquel ferroso sendo o ferro o principal metal, pirrotita, minério de cobre, calcopirita, ainda com pequenas quantidades de metais como cobalto selênio, telúrio, prata, ouro, platina. (1)

Este metal encontra-se presente nas águas do mar com uma concentração de 5 a 7 µg/l (NAS, 1974). Seus sais são solúveis e podem ocorrer como uma porosidade de minérios no levantamento de níquel. (2)

3. USOS

O níquel tem sua aplicação industrial nas indústrias de automóveis, de manufatura de ácidos resistentes, ligações magnéticas, fitas magnéticas, galvanização (niquelagem), catalisador na hidrogenação de óleos e gorduras, intermediário na síntese de ésteres acrílicos para a produção de plásticos, manufatura de instrumentos cirúrgico e dental, ligas metálicas, cunhagem de moedas. (1)

4. EFEITOS

4.1. Efeitos sobre as plantas

Este metal é considerado nocivo às plantas.

Sua toxicidade varia com as diferentes espécies de vegetais.

Em experiência com sal e solução de níquel, Vanselow (1966) demonstrou que de 0,5 a 1,0mg/l, o níquel é tóxico para um certo número de plantas. (2)

4.2. Efeito sobre a vida aquática

Segundo Mckee e Wolf (1963) a toxicidade do níquel para a vida aquática indica tolerâncias que variam amplamente e que são influenciados pelas espécies, pH, efeitos sinérgicos, e outros fatores.

Através de estudos realizados por pesquisadores como Pickering (1974), Calabrese & al (1973), por exemplo, sabe-se que o níquel:

- na água, é tóxico para as plantas em concentrações de aproximadamente 500 µg/l;
- afeta adversamente a reprodução de crustáceos da água doce, quando em concentrações de aproximadamente 95 µg/l;
- em concentração de aproximadamente 310 µg/l pode matar larvas de moluscos bivalvos marinhos;
- em concentração aproximada de 730 µg/l afeta, de forma prejudicial, a reprodução de peixes pequenos de água doce;

— em concentração aproximada de $100\mu\text{g/l}$ não seria nocivo para plantas irrigadas ou organismos aquáticos marinhos ou de água doce. (2)

4.3. Efeitos sobre o homem

Este metal, segundo Schroeder & al (1961) é considerado relativamente não tóxico para o homem, assim, a EPA-National Interim Primary Drinking Water Regulations (1975) não inclui um valor limite de tolerância. (2)

5. PADRÕES

O critério adotado pela EPA é o seguinte:

0,01 de LC50 96h para a vida aquática marinha e de água doce. (2)

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

- (1) INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Tiesk, 1971, 1974. 2v. il.
- (2) U.S.A. *Quality criteria for water*. Washington, 1976. 501p. il.

ZINCO

1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Zn

Metal de cor branca, levemente azulado, de densidade entre 6,8 e 7,2 segundo o grau de laminagem e martelagem. É inalterável a frio ao ar seco. (1)

P.M. 65,4

P.F. 419,4°C

P.E. 907°C (2)

Em contato com o ar úmido, o zinco recobre-se com uma camada de hidrocarbonato de zinco que preserva de toda alteração o resto do metal. Ele desloca de suas soluções diversos metais como, chumbo, cobre, mercúrio, prata, antimônio, bismuto e thallium. (1)

Sua solubilidade é variável dependendo do pH. (2)

Seus sais, cloreto de zinco, sulfato de zinco, são muito solúveis em água enquanto que o carbonato, sulfeto e óxido de zinco são insolúveis em água, por esta razão algumas quantidades de zinco podem ser removidas por decantação nos processos de tratamento de água (3)

2. OCORRÊNCIA

O zinco usualmente é encontrado na natureza como sulfeto, muitas vezes encontra-se associado com sulfetos de outros metais, principalmente chumbo, cádmio, cobre e ferro. Representando uma fonte menor de zinco, estão outros minérios de zinco formados através da oxidação de sulfetos.

São explorados, no mundo, cerca de 3.000.000 de toneladas curtas de zinco recuperáveis por ano.

Na água do mar este metal é encontrado com uma concentração máxima de cerca de 10µg. (4)

Nas fases líquidas (águas abertas), o zinco pode estar presente como um íon hidratado, complexado ou associado a compostos orgânicos solúveis.

Nas fases sólidas, ou seja, sedimentos de fundo, ele pode pertencer a um precipitado inorgânico ou estar presente nos organismos vivos como um componente funcional dos sistemas metabólicos. (5)

Pode-se dizer, ainda, que o zinco é um componente da insulina, logo se encontra envolvido na utilização de carboidratos e proteínas. (6) Ele se encontra na anidrase carbônica, muito purificada, na proporção de 0,2 a 0,3g%, além disso, é encontrado na carboxipeptidase, na fosfatase alcalina e em algumas peçonhas de serpente. (7)

O zinco é encontrado, também, em vagens (feijões, ervilhas), verduras verdes e na carne e certos órgãos. (6)

3. USOS

Exposto ao ar, o zinco é coberto por um filme de óxido que o protege de outras oxidações. Esta resistência à corrosão atmosférica forma a base para um de seus usos mais comuns, a proteção de aço inoxidável por galvanização. (2) O segundo uso mais importante do zinco, alcançando maiores proporções no último quarto de século, está na preparação de ligas metálicas por fundição com pigmentos. (4) O zinco protege metais ferrosos contra corrosão, reforçado pela ação eletrolítica. Sendo anódico para o ferro e outras estruturas metálicas, exceto alumínio e magnésio, o zinco é então atacado. Esta propriedade é usada em outras aplicações importantes do zinco, por exemplo, placas de zinco usadas como anodos para proteção catódica de casco de navios, tanques de subsolo, indústria automobilística, indústria de equipamento elétrico, máquinas, ferramenta leve, maquinaria de computadores, indústria de brinquedos e artigos de luxo, manufatura de folhas de zinco (para cobertura de tetos), caixas para bateria seca. (2)

Também é usado na produção de latões (metal), ligas de bronze (4), liga metálica branca de Zn, Cu e Ni (1) molde em barra de zinco fundido, na produção de produtos químicos (por exemplo, óxido de zinco), em fotogra-

vura, em chapas para impressão (4), em produtos farmacêuticos, inseticidas, fios elétricos, pigmentos para pinturas, cosméticos. (3)

Quando do uso de fosfeto de Zinco (P_2Zn_3), pó negro utilizado contra os animais predadores, sabe-se que a toxicidade do zinco é secundária, pois há um domínio do H_3P . (8)

4. EFEITOS

4.1. Efeito sobre os animais

A deficiência de zinco nos animais produz atraso de crescimento que pode ser corrigido pela adição do metal na sua dieta. (3)

A toxicidade de compostos de zinco para os animais aquáticos é modificada por diversos fatores ambientais particularmente dureza, oxigênio dissolvido e temperatura. De acordo com a revisão de literatura feita por Skidmore (1964), em relação à toxicidade do zinco para os peixes, os sais de metais alcalino terrosos são antagonistas à ação dos sais de zinco, e sais de alguns metais pesados são sinérgicos em água leve. O aumento de temperatura e a redução de oxigênio dissolvido, aumenta a toxicidade do zinco. (4)

Os peixes e mariscos, principalmente na fase jovem, são afetados adversamente pelo zinco. (9) Concentrações tóxicas de compostos de zinco provocam mudanças adversas na morfologia e fisiologia do peixe. Concentrações tóxicas agudas por zinco, induzem a folha celular das guelras e possível obstrução. As concentrações tóxicas crônicas, no entanto, geralmente provocam o enfraquecimento e extensão de mudanças histológicas para muitos órgãos, mas não para as guelras. O crescimento e a maturação são retardados.

No meio marinho o zinco acumula-se em algumas espécies; os animais marinhos o contêm em torno de 6 a 1.500mg/kg (UNTAC, 1968). (4)

4.2. Efeitos sobre o homem

O zinco é um elemento essencial e vantajoso no metabolismo do homem (Vallec, 1957). (4) A atividade de insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença. O zinco combina-se com a insulina para que esta cristalize, mas não se encontra na insulina amorfa. Ele se acumula no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático, líquido seminal. (7) O seu conteúdo nos tecidos do homem varia de 10 a 200mg/l, na retina e na próstata as concentrações vão de 500 a 1.000mg/l; nos glóbulos brancos do sangue existe 3% de zinco. (3) O homem ingere, aproximadamente, 15mg de Zn/dia (4) e elimina diariamente cerca de 10 μ g pelas fezes e 0,4mg pela urina. Em altas doses, o zinco é tóxico para o homem. (9)

Sais solúveis, como o sulfato de zinco é tóxico ao homem, mas não é conhecida sua dose capaz de provocar a morte.

Do ponto-de-vista da toxicidade crônica, a concentração máxima tolerável, admitida para fumaças de óxido de zinco nas atmosferas industriais, quando de exposições repetidas, é de 15mg/m³. Na intoxicação aguda o trato gastrointestinal é o mais atingido. (1)

Uma criança na idade pré-escolar, necessita uma média diária de 0,3mg de Zn/kg de peso do seu corpo, sua deficiência provoca o retardamento do crescimento. (4)

5. PADRÕES

Devido à produção de efeitos estéticos indesejáveis na água, a concentração admissível de zinco nas águas de abastecimento público, pela EPA, seria inferior a 5mg/l. O ideal seria sua ausência. (4) O mesmo valor, 5mg/l é admitido pelo Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos (3) e pela SEMA, do Brasil. (10)

Os padrões internacionais para água de consumo humano, da OMS, adotam teores máximos desejável e permissível, respectivamente de 5mg/l e 15mg/l.

Metas de qualidade da American Water Works Association (1968) preconizam, para água de consumo humano, valores inferiores a 1mg/l de zinco. (3)

Há uma relação muito complexa entre a concentração do zinco, oxigênio em dissolução, temperatura, pH e as concentrações de cálcio e manganês. (11) Para proteção, os níveis de concentração de zinco na água doce serão os mesmos do meio marinho. Segundo a EPA o critério para a vida aquática de água doce é de 0,01 LC 50 – 96h, determinado através de bioensaios usando espécies residentes sensíveis. (4)

LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

- (1) FABRE, R. & TRUHAUT R. *Précis de Toxicologie*. Paris, Siciété d'Édition d'Enseignement Supérieur, 1971, 2v.
- (2) INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. *Encyclopaedia of occupational health and safety*. Tiesk, 1971. 2v. il.
- (3) BATALHA, Ben-Hur L. & PARLATORE, A.C. *Controle da qualidade da água para consumo humano; bases conceituais e operacionais*. São Paulo, CETESB, 1977. 198 p. il.
- (4) U.S.A. *Quality criteria for Water*. Washington, 1976. 501p. il.
- (5) BACHMANN, R.W. Zinc – 65 in studies of the freshwater zinc cycle. *Radioecology*: 484-496
- (6) EHRLICH, P.R. & EHRLICH, A.H. *População, recursos, ambiente: problemas de ecologia humana*. São Paulo, Polígono, 1974. 509p. il.
- (7) HOUSSAY, B.A. *Fisiologia Humana*. 4ª ed. Buenos Aires, El Ateneo, 1969. 1.318p. il.
- (8) CASTAGNOU, R. & LARCEBAU, S. *Notes de Toxicologie*. Bordeaux, Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiene Appliquée Université de Bordeaux II, 1976. 2v.
- (9) PORTMAN, J.E. *Possible dangers of marine pollution as a result of mining operations for metals ores*. Rome, 1970. 8p. FAO Technical conference on Marine pollution and its effects on living resources and fishing.
- (10) BRASÍLIA. Ministério do Interior. Secretaria Especial do Meio Ambiente. *Legislação básica*. Brasília, SEMA, 1977. 30p.
- (11) LUND, H.F. *Manual para el controle de la contaminacion industrial*. Madrid, Instituto de Estudios de Administracion Local, 1974. 1.043p. il.

ESTUDOS DA CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO NA POPULAÇÃO

Nilda A.G.G. de Fernicola
Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB

O transporte e distribuição do chumbo a partir de fontes fixas ou móveis se realiza, principalmente, pelo ar. Apesar de que grandes quantidades são lançadas no solo e na água, o chumbo tende a se concentrar nas proximidades de tais descargas.

O chumbo lançado no ar em zonas de intenso tráfego cai, principalmente, na área metropolitana imediata. Uma porção de cerca de 20% é transportada pelo ar e amplamente dispersada. A permanência destas partículas no ar é da ordem de dias, sendo influenciada pela chuva.

Existem evidências de acumulação de chumbo em lugares extremamente distanciados de qualquer atividade humana, como por exemplo a zona glacial da Groelândia⁶.

A concentração de chumbo no ar varia entre 2 e 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nas áreas das grandes cidades; 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nas áreas suburbanas e quantidades muito menores nas áreas rurais^{3,7}.

O tráfego intenso aumenta o conteúdo de chumbo no ar⁶.

Vários compostos de chumbo foram identificados nas emissões de automotores que empregam como combustível gasolina adicionada de chumbo^{22, 32}: o bromocloreto de chumbo (PbClBr) em partículas de diâmetro entre 2 e 10 μm ; o cloreto de amônio e o bromocloreto de chumbo ($\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{PbCl} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PbClBr}$) em partículas menores que 1 μm ; quantidades menores de sulfato de chumbo (PbSO_4) e uma mistura de óxidos e haletos de chumbo ($\text{PbO} \cdot \text{PbClBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Em gases de emissão quentes, recolhidos no cano de escape, foram detectadas pequenas quantidades de $2\text{PbClBr} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$.

Quando agregados compostos de fósforo à gasolina, até 20% do chumbo emitido pode estar na forma de fosfatos halogenados: $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbClBr}$.

Quantidades pequenas de chumbotetraetila e de chumbotetrametila, que foram adicionados à gasolina, podem passar para a atmosfera pelo escape do carburador e do combustível.

Estes compostos orgânicos são menos voláteis do que a gasolina.

Um dos mais recentes objetivos da Comunidade Econômica Européia foi reduzir a partir de primeiro de janeiro de 1978 o conteúdo de chumbo da gasolina especial para 0,4g/l e da comum para 0,15g/l. Na Alemanha, desde o começo de 1976, a quantidade presente é de 0,15gPb/l gasolina em geral.

Foi intenção do governo inglês baixar, a partir de janeiro de 1978, o conteúdo do chumbo para 0,45g/l de gasolina.

No Japão houve uma diminuição para os níveis de chumbo admitidos na gasolina a um máximo de 0,07 g/galão a partir de fevereiro de 1975²⁶.

Os alimentos, a água e outras bebidas são as fontes mais importantes de ingresso do chumbo no organismo humano e, provavelmente, na maioria dos animais²⁸. Comparativamente, o ar inalado é uma fonte secundária.

CHOLAK & BAMBACK⁵ estimaram que a ingestão de chumbo veiculado pelos alimentos é de 300 $\mu\text{g}/\text{dia}$, valor que concorda com o achado por KEHOE¹³.

Para um homem de 70kg de peso, 20 a 30 anos de idade, 1,75 metros de altura e uma superfície corporal de 1,8m², considerando 8 horas de trabalho, 8 horas de outras atividades e 8 horas de repouso por dia e supondo exposições a uma atmosfera rural (0,1 $\mu\text{gPb}/\text{m}^3$), a uma atmosfera suburbana (0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e a uma atmosfera urbana (2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) a penetração do chumbo no organismo por inalação, tenderá aos valores apresentados na tabela 1.

TABELA 1: Penetração diária de chumbo no organismo por inalação (μg)²⁰.

Atividade	Ar Inalado (m ³)	Penetração Diária		
		0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
8 horas de trabalho	9,6	0,96	4,8	24,0
8 horas de atividade não ocupa.	9,6	0,96	4,8	24,0
8 horas de descanso	3,6	0,36	1,8	9,0
TOTAL	22,8	2,28	11,4	57,0

ocupa. = ocupacional

Segundo dados bibliográficos, do total de chumbo inalado 30 a 50% são absorvidos e permanecem no organismo. A absorção através da pele também é possível, porém quando se considera os compostos orgânicos do chumbo.

O chumbo e seus compostos são contaminantes que devem ser considerados prioritariamente. O metal foi detetado em todos os tecidos humanos^{12, 25, 29} e animais¹⁹.

A partir do ar atmosférico o chumbo inalado pode seguir dois caminhos diferentes: as pequenas partículas são absorvidas por fagocitose desde o epitélio alveolar, enquanto que as partículas maiores são depositadas na mucosa dos brônquios, removidas pela atividade mucociliar até a faringe, deglutidas e conduzidas ao trato gastrointestinal.

Aproximadamente uma fração de 10% do chumbo presente no intestino delgado é absorvida, transportada pelo sangue ao fígado e rins. O chumbo se deposita principalmente nos ossos, de 92 a 95% do total absorvido.

A figura 1 apresenta um esquema da absorção e distribuição do chumbo no organismo.

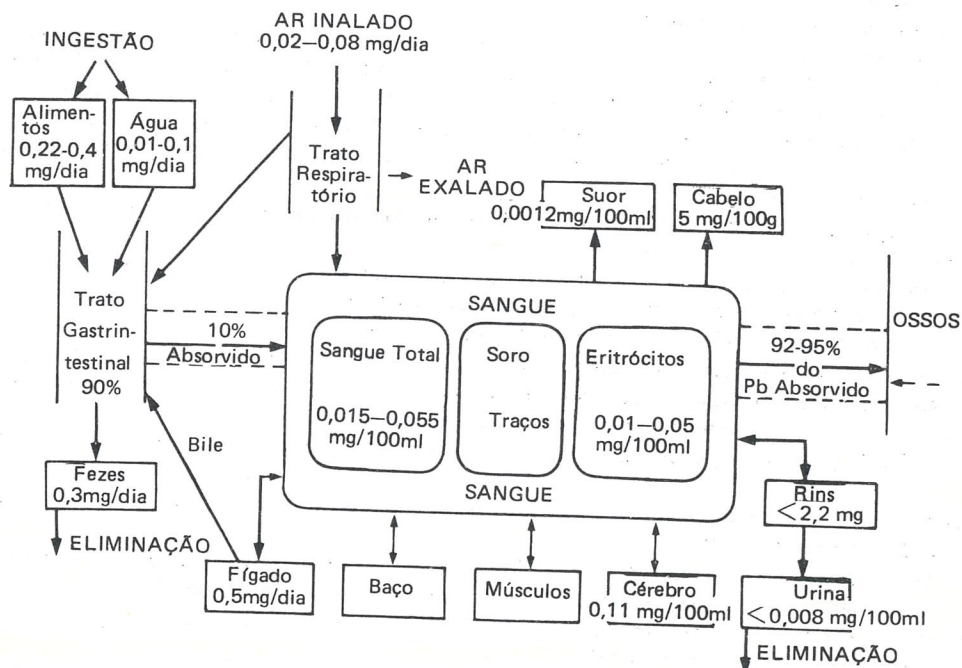


FIGURA 1 – Absorção e distribuição do chumbo no organismo a partir da sua inalação e ingestão²⁴

Como já vimos, há várias vias para a introdução do chumbo no organismo e os efeitos da interação chumbo e mecanismo biológico estão baseados na quantidade de chumbo biologicamente ativo, ou seja, o chumbo não armazenado nos ossos. A plumbemia (em $\mu\text{gPb}/100$ ml sangue) pode ser considerada um bom indicador desta carga biologicamente ativa e, ademais, fornece informações referentes a exposições recentes.

Os efeitos bioquímicos mais importantes observados, sob o ponto de vista de exposição ambiental ao chumbo são⁷:

1. Aumento da eliminação urinária do ácido δ -aminolevulínico
2. Aumento da protoporfirina IX livre nos eritrócitos
3. Diminuição da atividade enzimática do ácido δ -aminolevulínico desidratase (δ -ALAD) (E.C.4.2.1.24) nos eritrócitos.

2. OBJETIVOS

Pouco é sabido do conteúdo de chumbo no sangue da população de São Paulo (Brasil). Geralmente, quando é necessário fazer uso de valores de referência são adotados aqueles obtidos por outros países, ainda, que, na verdade, existam diferenças quanto ao uso de pigmentos de chumbo, densidade de tráfego e grau de industrialização entre nossas cidades e aquelas do exterior. Desta forma, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), através de sua Divisão de Toxicologia, se propôs a estudar os níveis sanguíneos de chumbo e a atividade eritrocitária da δ -ALAD na população da cidade de São Paulo e compará-los com aqueles de uma população de zona semi-urbana. Foi ainda investigado em que grau as emissões de uma função secundária de chumbo modificam a plumbemia e a atividade eritrocitária da δ -ALAD nos que residem em suas vizinhanças.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 A investigação compreendeu o período de novembro de 1977 a maio de 1978. Os grupos estudados foram os seguintes:

Grupo A – população urbana do município de Embú-Guaçu (SP, Brasil) exposta escassamente a fontes móveis e fixas de emissão de chumbo.

Grupo B – população urbana do município de São Paulo (SP, Brasil) exposta principalmente a fontes móveis de emissão de chumbo.

Grupo C – população urbana residente nas vizinhanças de uma indústria que recupera chumbo e outros metais localizada na cidade de São Bernardo do Campo (SP, Brasil).

A composição dos três grupos estudados é mostrada na *tabela 2*.

GRUPO	n	Mulheres	Homens
A	56	27	29
B	100	37	63
C	54	42	12

Cada um dos três grupos estudados (A, B e C) foi subdividido segundo sexo e hábito de fumar (fumantes e não-fumantes).

3.2. Amostras de sangue

As amostras de sangue dos três grupos estudados foram obtidas de indivíduos em jejum, por punção venosa, com seringa e agulha descartáveis e transferidas para tubos de vidro de borossilicato e heparinizados, previamente lavados com ácido nítrico e água destilada⁴.

As amostras recém colhidas foram acondicionadas em banho de gelo, remetidas para o laboratório e analisadas em seguida. O período de tempo entre a coleta e a análise não foi nunca superior a 3 horas, porque, segundo BODLANDER³, não ocorre perda da atividade da δ -ALAD até 5 horas a 4°C.

Durante as 24 horas anteriores à obtenção das amostras nenhuma das pessoas havia consumido bebida alcoólica, já que, de acordo com MOORE¹⁸, apenas após 10 horas da ingestão de álcool os valores da alcoolemia e da atividade da δ -ALAD voltam à normalidade.

3.3. Método

O chumbo no sangue foi determinado pelo método da absorção atômica (tendo sido usado um aparelho Perkin-Elmer 303) e segundo a técnica de MITCHELL¹⁷.

Os resultados foram expressados em μg de chumbo por 100ml de sangue.

A determinação da atividade da δ -ALAD foi realizada de acordo com a técnica da Comissão da Comunidade Européia¹ e expressada em unidades U, sendo estas unidades micromoles de ácido δ -aminolevulínico convertidos, por minuto, por litro de eritrócitos.

4. RESULTADOS OBTIDOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA

4.1. Plumbemia e atividade da δ -ALAD eritrocitária

Os valores médios de chumbo no sangue em $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ e os correspondentes valores da atividade da enzima (unidades/l), assim como os desvios padrões, são apresentados nas tabelas de 3 a 11 para cada grupo e sub-grupo.

TABELA 3: Média de chumbo no sangue ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$), média da atividade da δ -ALAD eritrocitária (U/l) e respectivos desvios padrões para o Grupo A

		Homem		Mulher		Total
		Fumante	Não Fumante	Fumante	Não Fumante	
Idade	n	19	10	6	21	56
	Média	33	29	20	20	26
	Faixa Etária	17 – 49	20 – 42	15 – 24	15 – 32	15 – 49
Chumbo	Média	16,3	12,2	8,5	6,8	11,2
	D.P.	5,2	3,8	2,5	2,6	5,6
	Variação	8,9 – 27,2	6,9 – 18,0	4,8 – 11,7	3,2 – 11,6	3,2 – 27,2
	Média	42,2	51,9	45,2	49,8	47,1
δ -ALAD	D.P.	11,6	8,0	5,9	8,0	9,8
	Variação	20,8 – 67,6	40,3 – 65,5	40,4 – 56,2	37,6 – 65,6	20,8 – 67,6

D.P. = desvio padrão

TABELA 4: Chumbo sanguíneo ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade eritrocitária da δ -ALAD (unidade/l) no grupo A, segundo o sexo

		Homem	Mulher	Total
n		29	27	56
idade	média	31	20	26
	faixa etária	17 – 49	15 – 32	15 – 49
chumbo	média	14,9	7,2	11,2
	d.p.	5,1	2,6	5,6
	variação	6,9 – 27,2	3,2 – 11,7	3,2 – 27,2
δ -ALAD	média	45,5	48,8	47,1
	d.p.	11,3	7,7	9,8
	variação	20,8 – 67,6	37,6 – 65,6	20,8 – 67,6

d.p. = desvio padrão

TABELA 5: Chumbo sanguíneo ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade eritrocitária da δ -ALAD (unidades/ ℓ), no Grupo A, segundo o hábito de fumar

		Fumante	Não Fumante	Total
n		25	31	56
Idade	média	29	23	26
	faixa etária	15 – 49	15 – 42	15 – 49
Chumbo	média	14,4	8,5	11,2
	d.p.	5,7	3,9	5,6
	variação	4,8 – 27,2	3,2 – 18,0	3,2 – 27,2
δ -ALAD	média	42,9	50,5	47,1
	d.p.	10,5	7,9	9,8
	variação	20,8 – 67,6	37,6 – 65,6	20,8 – 67,6

d.p. = desvio padrão

TABELA 6: Média de chumbo no sangue ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$), média da atividade da δ -ALAD eritrocitária (U/ ℓ) e respectivos desvios padrões para o Grupo B

		Homem		Mulher		Total
		Fumante	Não Fumante	Fumante	Não Fumante	
n		32	31	15	22	100
Idade	Média	28	27	26	24	27
	Faixa Etária	16 – 38	16 – 37	21 – 46	19 – 36	16 – 46
Chumbo	Média	13,7	14,6	10,5	8,5	12,4
	D.P.	4,7	3,8	3,6	4,1	4,8
	Variação	2,8 – 25,7	5,6 – 20,7	4,0 – 15,6	2,8 – 17,1	2,8 – 25,7
δ -ALAD	Média	37,0	36,6	40,0	41,8	38,4
	D.P.	6,7	7,4	5,2	7,1	7,1
	Variação	19,1 – 51,7	25,0 – 56,4	28,9 – 50,0	29,7 – 58,7	19,1 – 58,7

D.P. = desvio padrão

TABELA 7: Chumbo sanguíneo ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade eritrocitária da δ -ALAD (unidades/ ℓ) no grupo B, segundo o sexo:

		Homem	Mulher	Total
n		63	37	100
idade	média	28	25	27
	faixa etária	16 – 38	19 – 46	16 – 46
chumbo	média	14,2	9,3	12,4
	d.p.	4,3	3,9	4,8
	variação	2,8 – 25,7	2,8 – 17,1	2,8 – 25,7
δ -ALAD	média	36,8	41,1	38,4
	d.p.	7,0	6,4	7,1
	variação	19,1 – 56,4	28,9 – 58,7	19,1 – 58,7

d.p. = desvio padrão.

TABELA 8: Chumbo sanguíneo ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade eritrocitária da δ -ALAD (unidade/ ℓ) no grupo B, segundo o hábito de fumar

		Fumante	Não Fumante	Total
n		47	53	100
idade	média	28	26	27
	faixa etária	16 – 46	16 – 37	16 – 46
chumbo	média	12,7	12,1	12,4
	d.p.	4,6	4,9	4,8
	variação	2,8 – 25,7	2,8 – 20,7	2,8 – 25,7
δ -ALAD	média	37,9	38,8	38,4
	d.p.	6,3	7,7	7,1
	variação	19,1 – 51,7	25,0 – 58,7	19,1 – 58,7

d.p. = desvio padrão.

TABELA 9: Média de chumbo no sangue ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$), média da atividade da δ -ALAD eritrocitária (U/l) e respectivos desvios padrões para o Grupo C.

		Homem		Mulher		Total
		Fumante	Não Fumante	Fumante	Não Fumante	
n		6	6	7	35	54
Idade	Média	40	35	39	39	39
	Faixa Etária	17 – 69	15 – 47	22 – 60	15 – 69	15 – 69
Chumbo	Média	25,2	22,6	20,3	19,4	20,5
	D.P.	2,9	3,4	7,5	5,7	5,7
	Variação	23,4 – 30,0	17,3 – 27,0	10,3 – 30,5	9,2 – 33,1	9,2 – 33,1
δ -ALAD	Média	29,7	23,4	31,0	31,8	30,5
	D.P.	8,5	9,0	13,2	12,8	12,1
	Variação	20,3 – 45,0	14,5 – 39,8	17,4 – 55,1	15,3 – 60,3	14,5 – 60,3

D.P. = desvio padrão

TABELA 10: chumbo sanguíneo ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade eritrocitária da δ -ALAD (unidades/l) no Grupo C, segundo o sexo

		Homem	Mulher	Total
n		12	42	54
idade	média	37	39	39
	faixa etária	15 – 69	15 – 69	15 – 69
chumbo	média	23,9	19,5	20,5
	d.p.	3,3	5,9	5,7
	variação	17,3 – 30,0	9,2 – 33,1	9,2 – 33,1
δ -ALAD	média	26,5	31,6	30,5
	d.p.	9,0	12,7	12,1
	variação	14,5 – 45,0	15,3 – 60,3	14,5 – 60,3

d.p. = desvio padrão.

TABELA 11: Chumbo sanguíneo ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade eritrocitária da δ -ALAD (unidades/ ℓ) no Grupo C, segundo o hábito de fumar.

		Fumante	Não Fumante	Total
n		13	41	54
idade	média	39	38	39
	faixa etária	17 – 69	15 – 69	15 – 69
chumbo	média	22,6	19,9	20,5
	d.p.	6,2	5,5	5,7
	variação	10,3 – 30,5	9,2 – 33,1	9,2 – 33,1
δ -ALAD	média	30,4	30,5	30,5
	d.p.	10,9	12,5	12,1
	variação	17,4 – 55,1	14,5 – 60,3	14,5 – 60,3

d.p. = desvio padrão.

4.2. Comparação dos valores obtidos com os padrões biológicos propostos pela Comissão da Comunidade Européia.⁷

Os valores obtidos em cada grupo e sub-grupo para a plumbemia e a atividade enzimática são apresentados nos moldes dos valores de referência da CCE, segundo as tabelas 12 a 27.

Tabela 12: padrões biológicos para plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade eritrocitária da δ -ALAD (unidades/ ℓ).

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	< 20	> 35
90	< 30	> 25
100	< 35	> 20

Tabela 13: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em homens do GRUPO A.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 14,7$	$\geq 45,7$
90	$\leq 21,0$	$\geq 31,9$
100	$\leq 27,2$	$\geq 20,8$

Tabela 14: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em mulheres do GRUPO A.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 7,4$	$\geq 47,0$
90	$\leq 11,6$	$\geq 39,5$
100	$\leq 11,7$	$\geq 37,6$

Tabela 15: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em fumantes do GRUPO A.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 12,8$	$\geq 40,8$
90	$\leq 21,0$	$\geq 31,9$
100	$\leq 27,2$	$\geq 20,8$

Tabela 16: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em não-fumantes do GRUPO A.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 8,0$	$\geq 51,0$
90	$\leq 13,8$	$\geq 39,5$
100	$\leq 18,0$	$\geq 37,5$

Tabela 17: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) no GRUPO A.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 9,4$	$\geq 46,4$
90	$\leq 19,8$	$\geq 37,2$
100	$\leq 27,2$	$\geq 20,8$

Tabela 18: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em homens do GRUPO B.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 14,5$	$\geq 36,4$
90	$\leq 19,0$	$\geq 28,6$
100	$\leq 25,7$	$\geq 19,1$

Tabela 19: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em mulheres do GRUPO B.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 8,3$	$\geq 40,2$
90	$\leq 14,5$	$\geq 33,3$
100	$\leq 17,1$	$\geq 28,9$

Tabela 20: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em fumantes do GRUPO B.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 13,1$	$\geq 38,3$
90	$\leq 18,6$	$\geq 30,8$
100	$\leq 25,7$	$\geq 19,1$

Tabela 21: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em não-fumantes do GRUPO B.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da π -ALAD
50	$\leq 13,0$	$\geq 38,0$
90	$\leq 17,6$	$\geq 29,7$
100	$\leq 21,0$	$\geq 25,0$

Tabela 22: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) no GRUPO B.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 13,0$	$\geq 38,3$
90	$\leq 17,6$	$\geq 30,5$
100	$\leq 25,7$	$\geq 19,1$

Tabela 23: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em homens do GRUPO C.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 23,6$	$\geq 40,6$
90	$\leq 25,5$	$\geq 38,8$
100	$\leq 30,0$	$\geq 37,6$

Tabela 24: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em mulheres do GRUPO C.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 18,9$	$\geq 27,8$
90	$\leq 27,5$	$\geq 16,6$
100	$\leq 33,1$	$\geq 15,3$

Tabela 25: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em fumantes do GRUPO C.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 23,6$	$\geq 27,0$
90	$\leq 30,0$	$\geq 20,3$
100	$\leq 30,5$	$\geq 17,4$

Tabela 26: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) em não-fumantes do GRUPO C.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 19,6$	$\geq 27,8$
90	$\leq 27,0$	$\geq 16,1$
100	$\leq 33,1$	$\geq 14,5$

Tabela 27: plumbemia ($\mu\text{g}/100\text{ ml}$) e atividade da δ -ALAD (unidades/ ℓ) no GRUPO C.

% do grupo da população estudada	Plumbemia	Atividade da δ -ALAD
50	$\leq 19,6$	$\geq 27,6$
90	$\leq 27,0$	$\geq 16,6$
100	$\leq 33,1$	$\geq 14,5$

4.3. Com a finalidade de comparar os valores médios de plumbemia obtidos para os três grupos e os respectivos sub-grupos, de acordo com o sexo e o hábito de fumar, foi aplicado o teste de análise de variância (técnica de contrastes ortogonais) após prévia verificação de sua homogeneidade pelo teste de Bartlett.

TABELA 28 – Comparação dos grupos em estudo através da análise de variância das respectivas médias de chumbo sanguíneo.

Sub-grupo	Resultado
Total	$(A = B) \neq C$
Homens	$(A = B) \neq C$
Mulheres	$(A = B) \neq C$
Fumantes	$(A = B) \neq C$
Não Fumantes	$A \neq B \neq C$

4.4. Verificação da dependência entre:

Plumbemia e atividade enzimática

Plumbemia e sexo

Plumbemia e hábito de fumar

Para intervalos de classe adequados das variáveis consideradas foram organizadas tabelas de contingência.

Em função do tamanho das tabelas, tamanho das amostras e da frequência esperada de cada casa analisada foi utilizada a prova de dependência apropriada, isto é, χ^2 , χ^2 com correção de continuidade e teste de Fisher.

A tabela 29 mostra os resultados obtidos.

TABELA 29: Resultados do Teste Verificação de Dependência por variação dos parâmetros nos sub-grupos entre os diferentes grupos com o teste adequado ao caso.

Parâmetro	Sub-grupo	Grupos (1)		
		A	B	C
Pb x δ -ALAD	Total	I (X ²)	I (X ²)	I (X ²)
	Homens	I (F)	I (X ² cont)	*
	Mulheres	*	I (X ² cont)	I (X ² cont)
	Fumantes	I (F)	I (X ² cont)	*
	Não Fumantes	I (F)	I (X ² cont)	I (X ² cont)
Pb x SEXO	Total	D (X ²)	D (X ²)	D (X ² cont)
Hábito Pb x de Fumar	Total	D (X ²)	I (X ²)	I (X ² cont)

(1) onde: * – Inconclusivo devido o tamanho da amostra.
 I – Independência.
 D – Dependência.
 X² – Chi-quadrado.
 X² cont – Chi-quadrado com correção de continuidade.
 F – Teste de Fisher.

5. DISCUSSÃO

PLUMBEMIA

A Comissão da Organização Mundial da Saúde, reunida para discutir as normas a respeito do conteúdo de chumbo nas águas, concordou que as concentrações de chumbo no sangue (valor máximo sugerido de 20 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ para 50% da população) refletem a quantidade de chumbo presente nos tecidos moles e que há uma relação importante entre o nível de chumbo no sangue e o teor de chumbo na água potável^{2,3}.

GOLDWATER & HOOVER⁸, em estudos realizados com amostras de sangue provenientes de 16 países, incluindo E.U.A., encontraram como "normal" de plumbemia valores entre 15 e 40 $\mu\text{g}/100\text{ml}$, sendo 17 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ a média e ± 11 o desvio padrão. Nos habitantes de zona urbana os valores achados foram, em geral, maiores do que aqueles dos moradores de zona rural e não se registrou diferenças entre os sexos.

HECKER e colaboradores¹⁰, em análises de 100 amostras de sangue da população de Ann Arbor, Michigan, na faixa etária de 18 a 58 anos, encontraram como valor médio 14,6 $\mu\text{g}/\text{Pb}/100\text{ml}$, sendo $\pm 12,7$ o desvio padrão, enquanto que em 90 amostras provenientes de indígenas da região do rio Orinoco o valor médio foi de 0,83 $\mu\text{g}/\text{Pb}/100\text{ml}$, com desvio padrão de $\pm 0,59$.

KUBOTA e colaboradores¹⁴, em estudo realizado com 243 pessoas, obtiveram como média de chumbo sanguíneo 13,2 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ e destacaram que mais da metade das amostras exibiam valores inferiores a 10 $\mu\text{g}/100\text{ml}$.

McLAUGHLIN e colaboradores¹⁵ realizaram determinações do chumbo no sangue em 6 mil amostras obtidas de pessoas na faixa etária de 18 a 65 anos, homens e mulheres, residentes em 23 cidades norte-americanas. A média geométrica encontrada foi entre 15,5 e 21,6 $\mu\text{g}/100\text{g}$ de sangue.

NYGAARD e colaboradores²², trabalhando com uma população dinamarquesa exposta somente a fontes naturais de chumbo, observaram que os teores sanguíneos aumentam com a idade, não havendo diferenças entre os sexos.

ZURLO e colaboradores³⁸, em amostras de sangue de habitantes da cidade de Milão, Itália, acharam 30,0 µg/100ml como média para homens e 23,7 µgPb/100ml para mulheres, concluindo que para os habitantes desta cidade há um maior ingresso de chumbo no organismo que para a população norteamericana.

TOLA & NORDMAN³⁵, estudando níveis sanguíneos de chumbo na população em geral, não encontraram diferenças entre fumantes e não-fumantes. Contudo, nas pessoas ocupacionalmente expostas foi observada uma relação entre chumbo no sangue e hábito de fumar, sendo que os fumantes apresentavam plumbemia mais elevada do que os não fumantes. Os autores julgam que este fato pode ser atribuído a uma contaminação dos dedos e cigarros no local de trabalho e não à pequena quantidade de chumbo contido nos cigarros.

No referente a chumbo no sangue e sua relação com a concentração do metal no ar, ocorre um aumento de 1 a 2 µg/100ml sangue para cada µg de Pb/m³ ar, quando as concentrações atmosféricas médias são menores que 5 µg Pb/m³ e o tempo de exposição é de vários meses⁷.

ÁCIDO δ-AMINOLEVULÍNICO DESIDRATASE (δ-ALAD)

A δ-ALAD é a enzima que se considera até o presente como a mais sensível à presença de chumbo no organismo. Ainda que o significado biológico de uma diminuição de sua atividade nos eritrócitos seja incerto, porque tal diminuição não é acompanhada por efeitos detetáveis na função biológica do homem, foi demonstrado que esta inibição é paralela à registrada em outros tecidos, por exemplo, o hepático^{7, 31}.

Na população sem exposição ocupacional o valor máximo de atividade da enzima δ-ALAD geralmente encontrado é de 50U/l. A níveis de 20 µgPb/100ml de sangue se observa em 10% dos adultos um grau de 40% de inibição da referida atividade.

TOLA³⁴ concluiu que a principal aplicação da δ-ALAD parece ser em estudos relacionados com a exposição ambiental, que está de acordo com os resultados obtidos por HERNBERG & NIKKANEN¹¹.

TOLA e colaboradores³³ observaram que para mesmos níveis de plumbemia, a idade e o fumo não interferem na atividade da δ-ALAD.

Por outro lado, SECCHI & ALESSIO³², estudando residentes de uma cidade industrial, concluíram que a atividade da δ-ALAD diminui com a idade. Para as mulheres esta diminuição é mais lenta e menos evidente, tornando-se mais pronunciada depois dos 60 anos.

ROELS e colaboradores²⁷ revelaram que a média de chumbo no sangue para um grupo de homens de 17,6 µg/100ml era, significativamente, mais alta que a mostrada por um grupo de mulheres — 12,6 µg/100ml, e que a diferença também significante na atividade da δ-ALAD entre os dois grupos (42,3U para os homens e 50,6U para as mulheres) refletia as quantidades de chumbo no sangue.

Um estudo realizado por vários laboratórios para determinar a atividade da δ-ALAD pela técnica de BERLIN e colaboradores¹ e os teores de Pb/sangue em grupos de 50 homens não-fumantes que não realizavam trabalho industrial e de idade compreendida entre 18 e 40 anos, forneceu os valores apresentados na *tabela 30*.

Atividade da δ-ALAD e níveis sanguíneos de chumbo em idênticos grupos populacionais de diferentes países.

Medidas da atividade da δ-ALAD em amostras de sangue humano usando o "Método Europeu Padronizado".

LABORATÓRIOS	Média	Faixa 2,5/97,5 percentis	Média	Pb sanguíneo (µg/100 ml)
				Faixa 2,5/97,5 percentis
Lund (ABDULLA)	49,0	34 – 60	6	4 – 10
Hamburg (ANGERER)				
Genova (BONSIONORE)	42,9	35 – 51		
Paris (POUDENE)	32,2	20 – 55	26,4	15 – 44
Bruxelles (BRUAUI)	34,7	18 – 47	19,4	12 – 32
Amsterdan (DE BRUIN)				
Ideseldorf (HELERTER)	29,7	15 – 57	10,2	9 – 12
Hira (GRIMES)	41,2	29 – 65	12,0	7 – 30
Lausanne (GUILLEMIN)	44,9	28 – 61		
Helsinki (KERFBERG)	41,2	28 – 55	8,2	4 – 22
Luxembourg (HOPFMANN)	34,6	23 – 57		
Bruxellas (LAUVERIS)	38,6	23 – 37	23,3	9 – 39
Koberhaven (MAGID)	45,0	33 – 65	6,8	2 – 26
Glangov (MOORE)	47,3	25 – 69	22,7	16 – 35
Zürich (POSENMUND)	40,1	25 – 55		
London (SAIERS)	29,8	19 – 43	18,3	10 – 33
Erlangen (SCHALLER)	31,5	21 – 46	15,9	10 – 24
Milano (SDCCHI)	27,3	30 – 43		
Berlin (WAGNER)	40,5	34 – 49		

WADA e colaboradores³⁶ não encontraram correlação significativa entre o logaritmo da atividade da δ -ALAD e a plumbemia para habitantes da zona rural e urbana. Porém, quando estas duas populações foram consideradas em conjunto, observou-se uma correlação negativa razoavelmente boa. Os autores indicam um valor limite de $15 \mu\text{gPb}/100\text{ml}$ de sangue abaixo do qual não há correlação com a atividade da δ -ALAD. Assinalam também que para avaliar o grau de exposição ao chumbo da população em geral, os valores da atividade enzimática deverão ser utilizados para comparações entre grupos, mas não para estimar exposição individual dentro do grupo.

SECCHI e colaboradores³⁰ encontraram os valores mais altos de δ -ALAD em pessoas residentes na zona rural e montanhosa. Para os habitantes da zona urbana os valores eram menores, porém superiores àqueles que apresentavam os residentes nas proximidades de uma fundição de chumbo. Os resultados obtidos de moradores em zonas rurais e montanhosas foram heterogêneos e alguns deles igualaram-se aos fornecidos por pessoas que viviam numa grande cidade industrial, o que sugere que além da inalação do chumbo proveniente da contaminação do ar, as bebidas e os alimentos são outras importantes fontes do metal para o organismo humano.

Os mais baixos valores de atividade da δ -ALAD foram encontrados nas amostras de sangue de habitantes da zona vizinha a uma fundição de chumbo, ainda que, mais uma vez, tenha sido registrada uma grande variação nos resultados.

MOUW e colaboradores¹⁹ observaram que a δ -ALAD tem um comportamento semelhante em animais e que ratos capturados em área urbana mostram valores tissulares de chumbo mais elevados que aqueles provenientes de zona rural.

SCHMITT e colaboradores²⁸ atribuíram a debilidade crônica verificada em um grupo de cavalos à excessiva quantidade de chumbo presente na forragem usada na alimentação. Estas altas concentrações foram relacionadas ao chumbo acumulado no solo e proveniente das emissões de uma fundição vizinha.

NORDMAN e colaboradores²¹ encontraram uma relação estatisticamente significativa entre os valores de plumbemia de pessoas que viviam nas vizinhanças de uma fundição secundária de chumbo e a distância de suas residências em relação à fonte de emissão, tendo sido comprovado um aumento do chumbo sangüíneo com a proximidade da fonte, acompanhado por uma diminuição da atividade da δ -ALAD, sendo esta correlação mais fraca que a primeira citada.

Quando comparamos os valores apresentados nas tabelas 13 a 27 com os propostos pela C.C.E., verificamos que a plumbemia correspondente ao valor da mediana para os sub-grupos homens e fumantes do grupo C ultrapassam o padrão proposto.

Os valores médios de plumbemia encontrados nos grupos:

A ($11,2 \pm 5,6 \mu\text{g}/100\text{ml}$)

B ($12,4 \pm 4,8 \mu\text{g}/100\text{ml}$)

C ($20,5 \pm 5,7 \mu\text{g}/100\text{ml}$) estão em concordância com os achados por GOLDWATER & HOOVER⁸ e HECKER e colaboradores¹⁰ assim como também os níveis individuais observados nas três amostras das populações estudadas em nenhum caso passam o valor máximo de $40 \mu\text{g}/100\text{ml}$ de sangue, considerado como normal por GOLDWATER & HOOVER⁸.

GOLDWATER & HOOVER⁸ e NYGAARD e colaboradores²² não registraram diferenças entre sexos para a plumbemia, mas ROELS e colaboradores²⁷ observaram uma quantidade significativamente maior de chumbo sangüíneo em homens. Esta última conclusão também foi obtida no presente trabalho, onde, para os três grupos, a plumbemia apresentou dependência com o sexo, já que o valor médio de chumbo sangüíneo nos homens foi sempre estatisticamente maior. Com referência à distribuição percentilica da C.C.E., o mesmo se observa para os grupos A e B, porém as mulheres do grupo C apresentam maior valor acumulado a níveis de 90 e 100%. Este resultado talvez esteja associado ao fato de que no grupo C ocorreu uma maior proporção de mulheres, as quais, em geral, permanecem durante todo o dia em suas residências, enquanto o mesmo não acontece com os homens por força de suas atividades.

O grupo de Embú-Guaçu (A) foi o único que registrou dependência entre os valores de plumbemia e o hábito de fumar, já que o sub-grupo de fumantes mostra um valor médio de plumbemia estatisticamente superior ao do sub-grupo não-fumante. Para os grupos B e C não se verificou relação de dependência entre chumbo e hábito de fumar, de acordo com o demonstrado por TOLA & NORDMAN³⁵.

Para reforçar mais ainda a condição de diferença entre o grupo C e os grupos A e B foi efetuado um teste de análise de variâncias (contrastes ortogonais) para os fumantes de A e B (respectivamente AF e BF) e os não-fumantes de C(CNF).

O resultado obtido foi:

$(AF = BF) \neq CNF$,

indicando que, mesmo nestas circunstâncias os valores de plumbemia do sub-grupo não-fumantes de C são significativamente maiores que os valores de plumbemia dos sub-grupos de fumantes de A e B.

Para a atividade enzimática, a comparação com os valores da C.C.E. sugere as seguintes observações:

para o grupo B os sub-grupos homens, fumantes e total não cumprem o valor 100%; para o grupo C, com exceção do sub-grupo homens, todos os demais apresentam valores inferiores aos padrões em todas as porcentagens.

Os resultados de nosso trabalho também concordam com os de WADA e colaboradores³⁶, já que não foi encontrada relação de dependência entre os valores de chumbo no sangue e atividade da δ -ALAD eritrocitária.

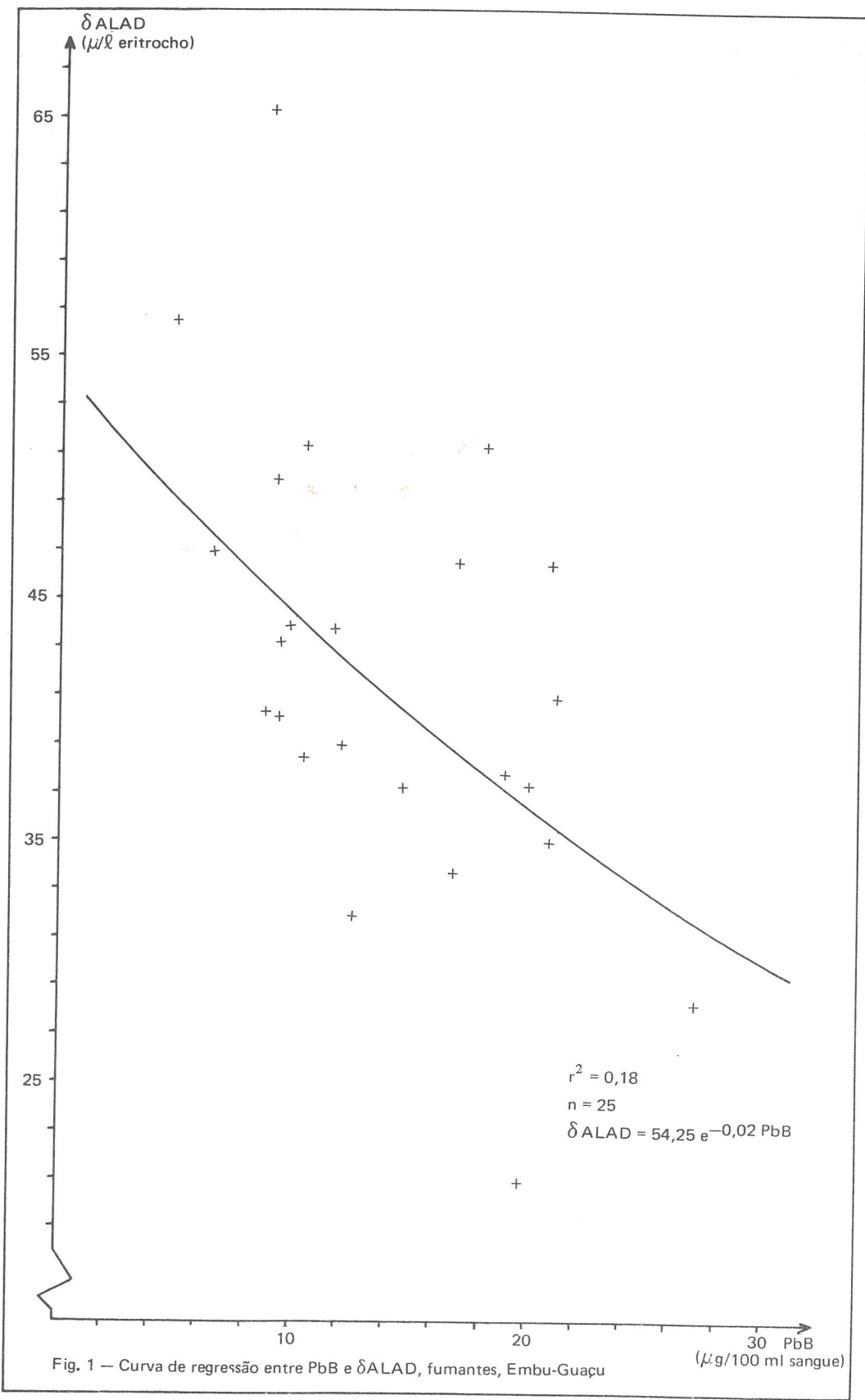
Em geral, os autores de trabalho do mesmo tipo que o nosso apresentam equações de regressão entre os níveis de chumbo sangüíneo e atividade da δ -ALAD eritrocitária, ainda que nem todas as publicações façam referência a uma verificação da dependência entre as variáveis, isto é, uma prova estatística apropriada previamente à construção de tais regressões.

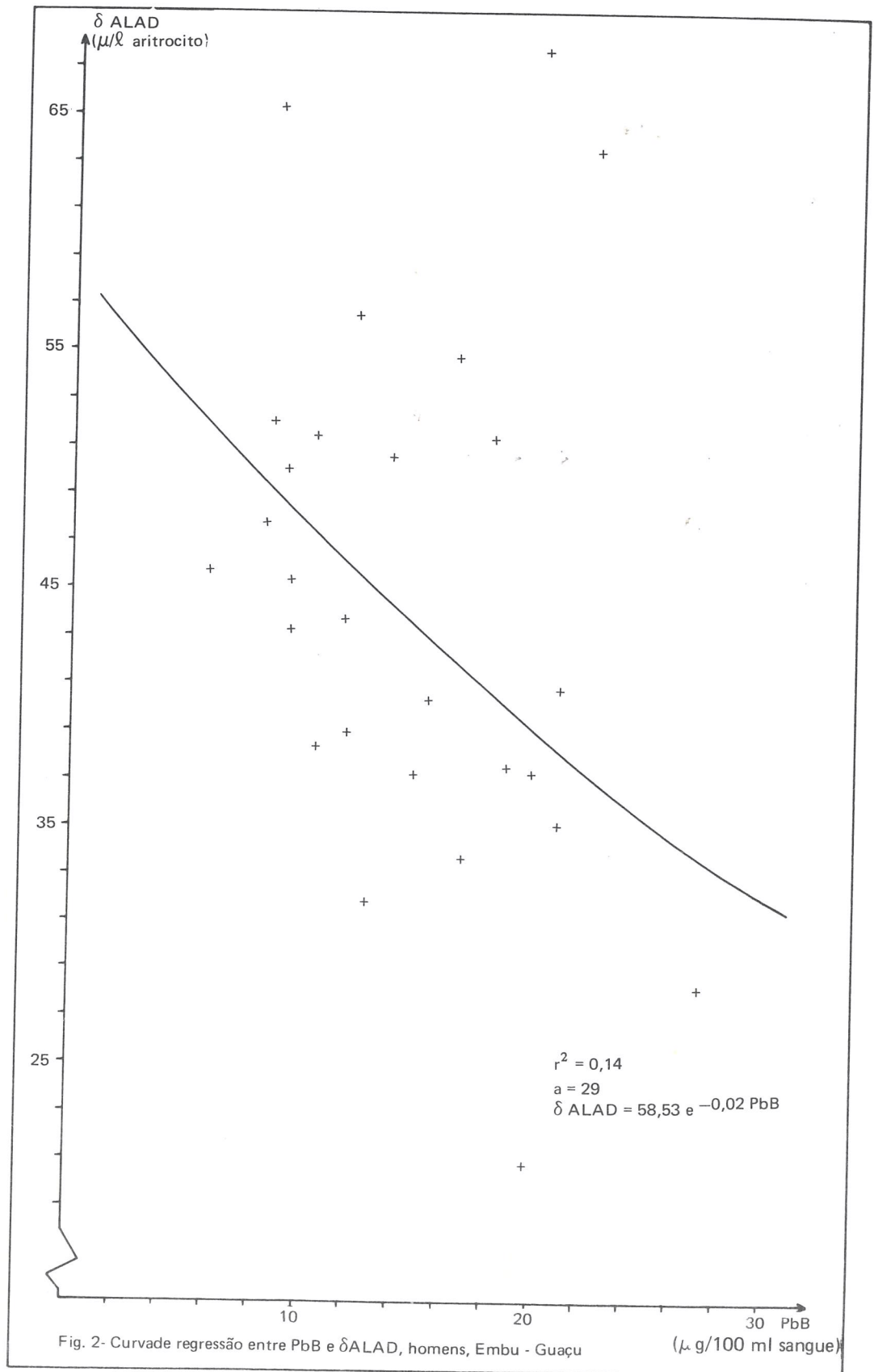
No presente trabalho não foi encontrada relação de dependência para as variáveis acima citadas, contudo, em vista do anteriormente exposto e com finalidade única de ilustrar o comportamento entre as variáveis, no caso de que fossem dependentes, apresentamos algumas regressões que representam o melhor ajuste para as situações onde os valores dos coeficientes de regressão são significativamente diferentes de zero pela aplicação do teste t (figuras 1, 2, 3 e 4).

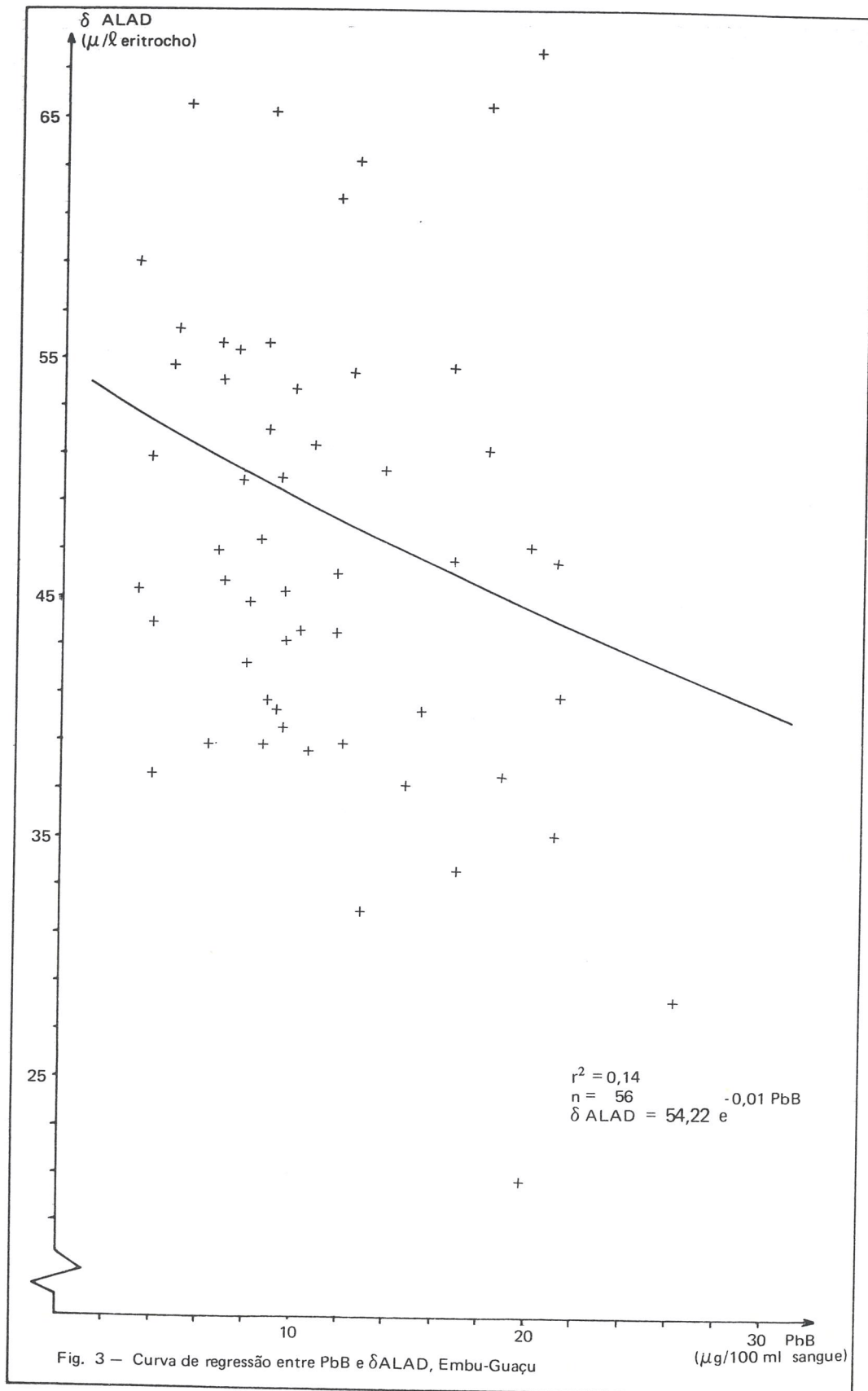
Em todos os sub-grupos dos grupos estudados a melhor regressão aceita foi da forma exponencial. Excepcionalmente os sub-grupos não-fumantes e mulheres de C, os demais mostraram correlação negativa entre a plumbemia e a atividade enzimática, como apontam outros autores.

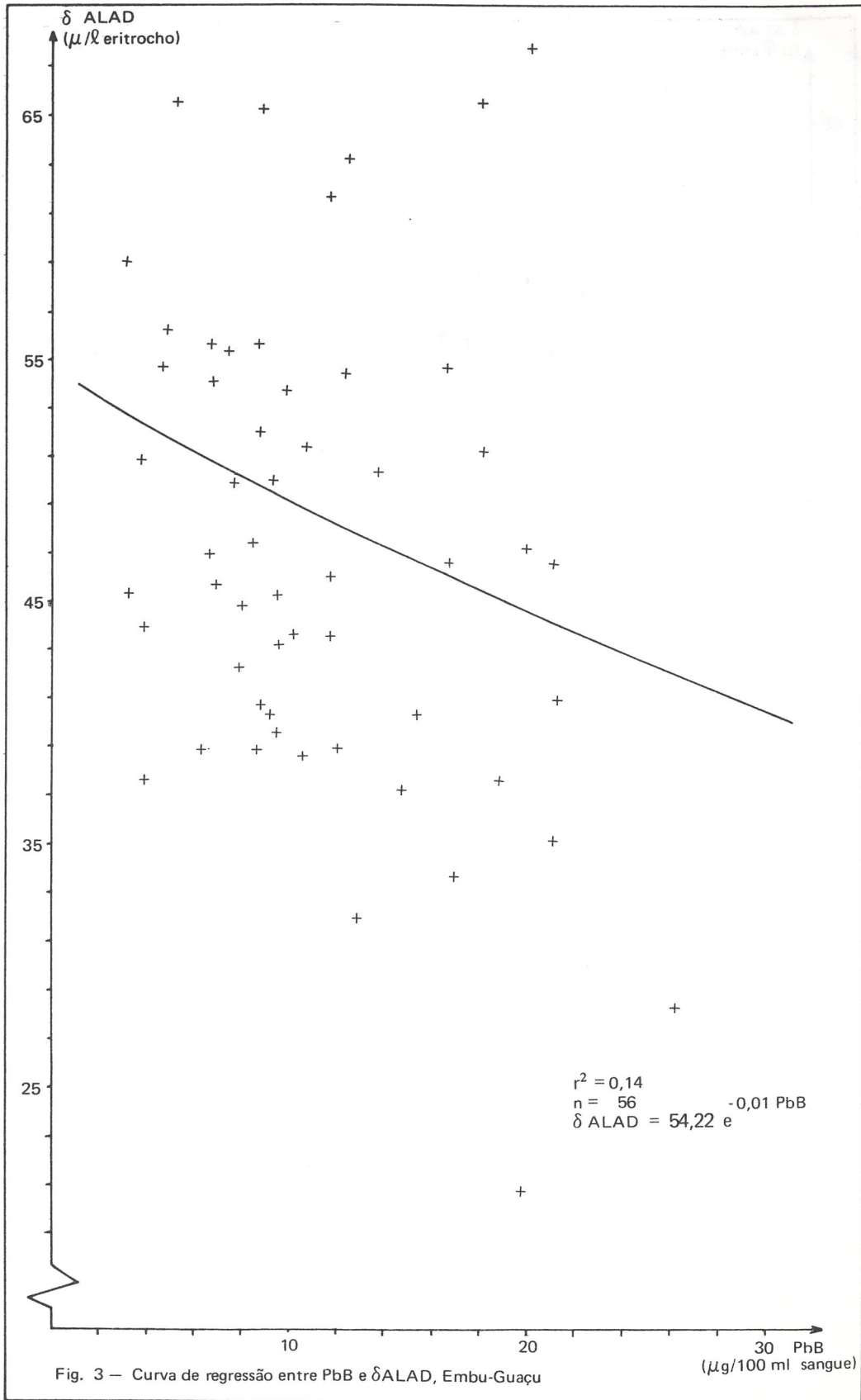
A não existência de correlação negativa para o grupo C poderia ser explicada, provavelmente, pelo fato de que a indústria de fundição secundária de chumbo, que influi no grupo estudado, também processa alumínio e de acordo com MEREDITH e colaboradores¹⁶, este elemento a baixas concentrações, bem como o zinco, ativam in vivo e in vitro, a δ -ALAD eritrocitária de ratos, sendo que, quando ambos são administrados em conjunto, sob condições ótimas, a ativação da δ -ALAD é quase estequiometricamente aditiva. Resultados semelhantes foram encontrados por HAEGER-ARONSEN e colaboradores⁹ com coelhos que receberam chumbo e zinco. Estes autores chamam a atenção para que tanto no ambiente industrial quanto urbano o chumbo e outros metais são encontrados simultaneamente.

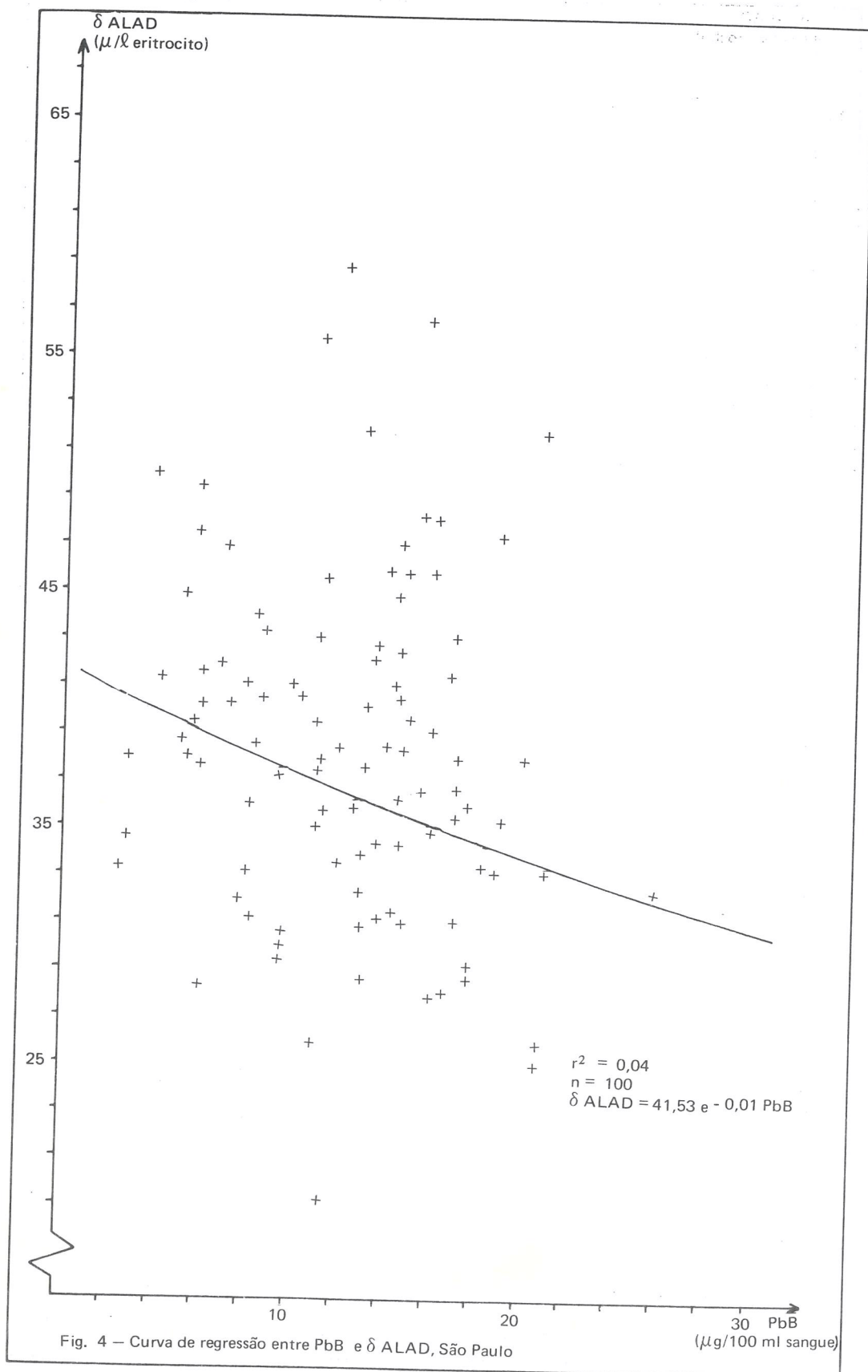
Dos resultados obtidos com o presente trabalho e de acordo com os estudos estatísticos realizados para mostrar a diferença dos valores de plumbemia do grupo C (residentes nos arredores da fábrica que processa chumbo), podemos responsabilizar a mesma pelos valores aumentados de chumbo sangüíneo, já que, apesar de considerados normais, são significativamente diferentes dos outros dois grupos de população estudados.











REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) BERLIN, A. & SCHALLER, K.H. European Standardized Method for the determination of δ -aminolevulinic acid dehydratase activity in blood. *Z. Klin. Chem. Klin. Biochemistry*, 12: 389 – 390, 1974.
- 2) BERLIN, A.; SCHALLER, K. H.; SMEETS, J. Standardization of ALA-D – activity determinations at the european level, intercalibration and applications. *Internacional Symposium*, Luxembourg, 2:1087 – 1100, 1975.
- 3) BODLAENDER, P.; ULMER, D. D.; VALLEE, B. L. Automated determination of δ -aminolevulinic acid dehydratase activity in human erythrocytes. *Analytical Biochemistry*, N. Y., 58: 500 – 510, 1974.
- 4) CHISOLM Jr., J. J.; MELLITS, E. D.; BARRET, M. Interrelationships among blood lead concentration quantitative daily ALA-U and urinary lead output following calcium EDTA. In NORBERG, J. F. – *Effects and doses – response relationships of toxic metals*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976. p. 416 – 433.
- 5) CHOLAK, J. & BAMBACK, K. Measurement of industrial lead exposure by analysis of blood and excreta of workmen. *J. Ind. Hygiene*, 27: 47 – 54, 1943.
- 6) CHOW, J. J. & EARL, J. L. Lead aerosols in the atmosphere: increasing concentration. *Science*, Washington, D. C., 169: 577 – 580, 1970.
- 7) EUROPEAN COMMUNITY DRAFT DIRECTIVES REGARDING the ENVIRONMENTAL HEALTH ASPECTS of LEAD. *Int. Arch Occup. Environ. Health*, – Berlin, 35: 189 – 192, 1975.
- 8) GOLDWATER, L. T. & HOOVER, A.W. Ann International study of "normal" levels of lead in blood and urine. *Arch. Environmental Health*, Chicago, 15: 60 – 63, 1967.
- 9) HAEGER-ARONSEN, B.; SCHUTZ, A.; ABDULLA, M. Antagonistic effect in vivo of zinc on inhibition of δ -aminolevulinic acid dehydratase by lead. *Arch Environ Health*, Chicago, 31: 215 – 220, 1976.
- 10) HECKER, L.H.; ALLEN, H.E.; DINMAN, B.D.; NEEL, J.U. Heavy metal levels in acculturated and unacculturated populations. *Arch Environmental Health*, Chicago, 29: 181 – 185, 1974.
- 11) HERNBERG, S. & NIKKANEN, J. Enzyme inhibition by lead under normal urban conditions. *The Lancet* London, 1: 63 – 64, 1970.
- 12) HORIUCHI, K. Lead in the environmental and its effect on man Japan. *Osaka City Medical Journal*, Osaka, 16 (1): 1 – 28, 1970.
- 13) KEHOE, R.A. The Harben Lectures, 1960: The metabolism of lead in man in health and disease *J. ROY INST. PUBLIC. HYG.*, London, 24: 177 – 203, 1961.
- 14) KUBOTA, J., LAZAR, U.A.; LOSEE, F.; Copper zinc, cadmiun and – lead in human blood from 19 locations in the United States. – *Arch. Environmental Health*, Chicago, 16: 788 – 793, 1968.
- 15) Mc LAUGHLIN, M.; LINCH, A.L.; SNEE, R.D. Longitudinal studies of lead levels in a US population *Arch Environmental Health*, – Chicago, 27: 305 – 311, 1973.

- 16) MEREDITH, P.A.; MOORE, M.R.; GOLDBERG, A. The effects of aluminium, lead and zinc on δ -aminolevulinic acid dehydratase. *Biochem. Soc. Trans.*, London, 2: 1243 – 1245, 1974.
- 17) MITCHELL, D.G.; RYAN, F.J.; ALDOUS, K.M. The precise determination of lead in whole blood by solvent extraction – atomic – spectrometry. *Atomic Absorption Newsletter*, Norwalk Conn., 11 (6): 120 – 121, 1972.
- 18) MOORE, M.R.; BEATTIE, A.D.; THOMPSON, G.G.; GOLDBERG, A. Depression of δ -aminolevulinic acid dehydratase activity by ethanol in man and rat. *Clinical Science*, London, 40: 81 – 88, 1971.
- 19) MOUW, D.; KALITIS, K.; ANVER, M.; SCHWARTZ, J.; CONSTAN, A.; HARTUNG, R.; COHEN, B.; RINGLER, D. lead. *Arch Environmental – Health*, Chicago, 30: 276 – 280 1975.
- 20) NATIONAL ACADEMY of SCIENCES. Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. *Lead*. Washington, D.C., 1972.
- 21) NORDMAN, C.H.; HERNBERG, S.; NIKKANEN, J.; RYHANEN, A. Blood – lead levels and erythrocyte δ -aminolevulinic living around a secondary lead smelter. *Work Environmental Health*, Finland, 10: 19 – 25, 1973.
- 22) NYGAARD, S.P.; OTTONSEN, J.; HANSEN, J.C. Whole – blood lead concentration in Dannes? relation to age and environment. *Danish Medical Bulletin*, Copenhagen, 24 (2): 49 – 51, 1977.
- 23) OFICINA REGIONAL DE LA OMS PARA EUROPA Y DEL GOBIERNO DEL REINO UNIDO. Londres, 26 – 30/9/1977, *Cronicas da O.M.S.*: 45 – 46, 1978.
- 24) PASKINS – HURBURT, A.J.; TANAKA, Y.; SKORYNA, S.C.; MOORE Jr., W.; STARA, J.F. The binding of lead by a pectic polyelectrolyte. *Environmental Research*, New York, 14: 128 – 140, 1977.
- 25) POKLIS, A. & FREIMUTH, H.C. Lead distribution in soft tissues of Baltimore residents, 1973. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, New York, 15 (3): 311 – 315, 1976.
- 26) PRESCOT, J.H. U.S. oil refiners gird for lead – in – gasoline cuts. *Chemical Engineering*, New York, 84 (3): 66 – 70, 1977.
- 27) ROELS, H.A.; LAUWERYS, R.R.; BUCHET, J.P.; VRELUST, M. Response of free erythrocyte porphyrin and urinary δ -aminolevulinic acid in men and women moderately exposed to lead. *Inst. Arch Arbeitsmed*, Berlin, 34: 97 – 108, 1975.
- 28) SCHMITT, N.; BROWN, G.; DEVLIN, E.L.; LARSEN, A.A.; McCAUSLAND, E.D.; SAVILLE, J.M. Lead poisoning in horses. *Arch Environmental Health*, Chicago, 23: 185 – 195, 1971.
- 29) SCHROEDER, H.A. & TIPTON, I.H. The human body burden of lead. *Arch Environmental Health*, Chicago, 17: 965 – 978, 1968.
- 30) SECCHI, G.C.; ALESSIO, L; CAMBIAGHI, G. Ricerche sull' attivit  ALA-deidrasica eritrocitaria di soggetti non esposti a contatto professionale con piombo ed abitanti in zone rurali ed urbane. *Medicina del Lavoro*, Milano, 62 (10): 435 – 450, 1971.
- 31) SECCHI, G.C.; ERBA, L.; CAMBIAGHI, G. Delta – aminolevulinic acid dehydratase activity of erithrocytes and liver tissue in man. *Arch Environmental Health*, Chicago 28: 130 – 132, 1974.
- 32) SECCHI, G.C.; & ALESSIO, L. Variazioni dell'attivit  ALA deidrasica eritrocitaria in rapporto del' et  ed al sesso in soggetti non professionalmente esposti a piombo. *Internacional Symposium*, Luxembourg, 2: 1123 – 1130, 1975.
- 33) TOLA, S.; NIKKANEN, J.; HERNBERG, S. occupational lead exposure in Finland II service stations and garages. *Work Environmental Health*, Finland, 9: 102 – 105, 1972.
- 34) TOLA, S. The effect of blood lead concentration, age, sex – and time of exposure upon erythrocyte δ -aminolevulinic acid dehydratase activity. *Work Environmental Health*, Finland, 10 (1): 26 – 35, 1973.
- 35) TOLA, S.; NORDMAN, C.H. Smoking and blood lead concentrations in lead exposed workers and an unexposed population, *Environmental Research*, New York, 13: 250 – 255, 1977.

- 36) WADA, O; TAKEO, K.; YANO, Y.; ONO, TETSU; NAGAHASHI, M.; SEKI, H. δ -aminolevulinic acid dehydratase in low level lead exposure. *Archives of Environmental Health* Chicago, 31 (4): 211 – 214, 1976.
- 37) WORLD HEALTH ORGANIZATION. Lead. *Environmental Health Criteria* 3, Genova, 1977.
- 38) ZURLO, N.; GRIFFINI, A.M.; VIGLIANI, E.C. The content of lead in blood and urine of adults, living in Milan, not occupationally exposed to lead. *American Industrial Hygiene Association Journal*, Cincinnati, 31 (1): 92 – 95, 1970.

LIMITES DE DETECÇÃO QUANTITATIVA DE V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn Pb e Ag EM MATRIZ DE RESINA NA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA X.

Eládio de Almeida Pimentel
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC

O trabalho proposto para esta reunião tem por título "Limites de Detecção Quantitativa por Fluorescência X de V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e Ag em Matriz de Resina de Troca Iônica". Entretanto permiti-me, primeiramente, fazer uma apresentação do "histórico" do projeto que envolve o referido trabalho e das razões pelas quais optamos pela fluorescência de raio X. Os dados a serem apresentados a seguir resultam, de uma série bem grande de experiências e que por conveniência, foram escolhidos somente aqueles que nos pareceram mais representativos.

No CETEC é muito comum executar-se trabalhos de campo, visando os mais variados objetivos. No que tange à hidrogeoquímica, preocupava-nos a necessidade de se transportar um fardo material para coleta de amostras de campo, parecendo-nos lógica a necessidade de se diminuir o volume desse material. Além disso, a necessidade de preservação das amostras, bem como as grandes distâncias percorridas justificavam um estudo mais minucioso do problema. A partir daí, surgiu a idéia de se tentar concentrar as amostras de tal forma que seu acondicionamento pudesse ser feito em pequenos frascos ou volumes para serem facilmente transportados aos laboratórios. Nesse trabalho participaram a Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC e o Departamento de Química da UFMG.

Escolhemos por estudar a concentração desses elementos em resinas de troca iônica uma vez que vínhamos trabalhando com esse tipo de material há algum tempo. Para isso efetuamos algumas experiências, utilizando primeiramente um sistema artesanal de concentração que consistia em passar a amostra de água por um funil com haste alongada e de aproximadamente 1 cm de diâmetro. Em sua extremidade, fixávamos uma tela de forma tal que a resina pudesse ficar retida. Após alguns testes, optamos por utilizar um grama de resina. Nestes testes utilizamos por utilizar um elemento marcado, no caso, o cobalto 60, de meia vida longa.

Estudamos a retenção de metais de concentração da ordem de 10ppb. Fixamos algumas variáveis tais como: pH, diâmetro do tubo, tempo de percolação, condutividade, etc. Novamente utilizando radioisótopos, estudamos a retenção de oito metais a qual, para uma concentração de 10ppb, foi determinada em cerca de 55% para a maioria dos casos.

A figura 1 mostra a retenção de Cr 51 em função do pH. Observa-se que, para valores de pH mais altos, a retenção decresce além de valores bem dispersos.

A figura 2 mostra uma linearidade da retenção do cobre em função de sua concentração. A retenção média foi de $55,3\% \pm 1,5\%$.

Ainda utilizando o cobre marcado, procuramos determinar o tempo ideal de percolação, conforme ilustrado na figura 3. Optamos por um tempo de 15 minutos, razoável para trabalhar-se com 1 litro de água no campo. Dessa forma definimos:

- a massa de resina igual a 1 grama;
- o tempo de contato igual a 15 minutos.

Estudamos ainda, a competição iônica entre um metal e o cálcio, uma vez que pretendíamos trabalhar numa região calcária. Na figura 3, observa-se nitidamente que, a partir de uma certa taxa de cálcio, a retenção do cobalto diminui. O professor Mário Tolentini, pela manhã, frisou muito bem a importância da competição iônica na lixiviação dos aterros sanitários, os quais são muito comuns hoje em dia, nas proximidades das cidades grandes.

Na segunda etapa do trabalho surgiu a necessidade de utilizarmos um equipamento capaz de, no campo, com alguma facilidade, fazer as duas operações fundamentais: a filtração da amostra e a concentração dos metais em resina. Daí resultou idealizarmos o que denominamos de protótipo filtrador que nada mais é do que um tubo cilíndrico de nylon, confeccionado nas oficinas da UFMG, acrescido de algumas adaptações. Na sua parte superior foi colocada uma válvula de pneu de caminhão e na sua parte inferior, uma adaptação para o filtro e para os tubos contendo resina, conforme mostram as figuras 5 e 6. Atualmente, o modelo primitivo sofreu algumas alterações

de maneira a facilitar as operações de campo. Foram usados cartuchos (fig 6), contendo resinas catiônicas e aniônicas separadas. Utilizamos resinas MERCK - I e III.

Um dos problemas de ordem prática era o de sabermos qual o número de cartuchos a serem utilizados. Como a condutividade é um dos parâmetros físico-químicos mais simples de se determinar no campo, utilizamos essa medida para justificar o número de cartuchos de resina (aniônica e catiônica) a ser empregado. A figura 7 mostra a variação da condutividade em função da concentração de cálcio, uma vez que, como dissemos anteriormente, a região piloto para teste mostrava caráter tipicamente calcáreo.

A tabela 8 mostra alguns valores obtidos experimentalmente ao concentrar espécies químicas de interesse e chegar a certos limites como aqueles da SEMA para qualidade de água. No caso do mercúrio, por exemplo, para alcançarmos o limite desejado, precisamos usar 30 litros de água.

A figura 9B mostra:

J o porta-amostra de lucite (disco, anel e myler) onde é condicionada a resina após estar devidamente seca. Esta operação de acondicionamento no porta-amostra geralmente é realizada no laboratório pois a resina chega do campo acondicionada em papel de filtro. Esse porta-amostra encaixa-se no porta-amostra do aparelho de fluorescência de RX, RIGAKU, com análise por dispersão em cristal. Os tubos utilizados foram os de Cr e W.

A tabela 10 indica o ângulo Θ correspondente ao pico e os ângulos Θ_1 e Θ_2 usados para medidas de contagem de fundo. Obtivemos a contagem líquida C da amostra, considerando as contagens adjacentes ao pico B_1 e B_2 , para estimarmos a contagem de fundo B como é indicado na figura 9A.

Apesar do CETEC possuir outros equipamentos de análise como o espectrofotômetro de absorção atômica, por exemplo, o uso de um método não destrutivo que independe do uso de outros acessórios, a não ser de padrões, pareceu-nos bastante atraente, apesar de apresentar pequena sensibilidade em alguns casos, principalmente, levando-se em conta a pequena massa do elemento químico a ser trabalhado. Daí escolhermos a fluorescência X.

A tabela 10 mostra os dados obtidos para o cobre. Neste caso levamos em conta:

- o erro estatístico avaliado;
- os valores obtidos da reta ajustada;
- o desvio estatístico previsto;
- a massa calculada e o desvio percentual.

Repetimos a mesma experiência para os elementos químicos restantes: Cr, V, Zn, Co, Pb, Ni e Ag.

As quantidades mínimas dos elementos nas resinas são indicadas na tabela 11, assim como as concentrações mínimas detectáveis em água. Supomos, para determinar estes valores, retenções obtidas anteriormente com traçadores radioativos para 1g de resina e 1 litro de água destilada (pH = 5,5). Nos casos em que a retenção não foi determinada experimentalmente, consideramos a retenção de 50%, o que corresponde à média dos valores conhecidos.

Observe-se que preferimos utilizar a quantidade mínima detectável, ao invés de indicar o valor do limite mínimo de detecção (1.m.d.) definido correntemente como o valor para o qual o sinal é igual a três vezes o desvio-padrão do fundo. A título indicativo, estes valores foram determinados para as condições da experiência e são mostrados na última coluna da tabela 11. Note-se um valor empírico de ~ 7 entre as concentrações mínimas mensuráveis com um erro de 20% (coluna 4) e os limites mínimos de detecção (coluna 7). O limite, que adotamos leva em conta não só a variação estatística, como também outras fontes de incerteza experimentais relacionadas, como por exemplo, a geometria de contagem. O 1.m.d. significa, por outro lado, a aceitação de um erro superior a 47% para determinação do sinal e do fundo no mesmo tempo de contagem; este erro não é adequado à determinação quantitativa. Às vezes se utiliza como limite mínimo de quantificação (1.m.q.), um valor tomado arbitrariamente como $5 \times 1.m.d.$

FIGURA 1: RETENÇÃO DO CROMO EM FUNÇÃO DO pH

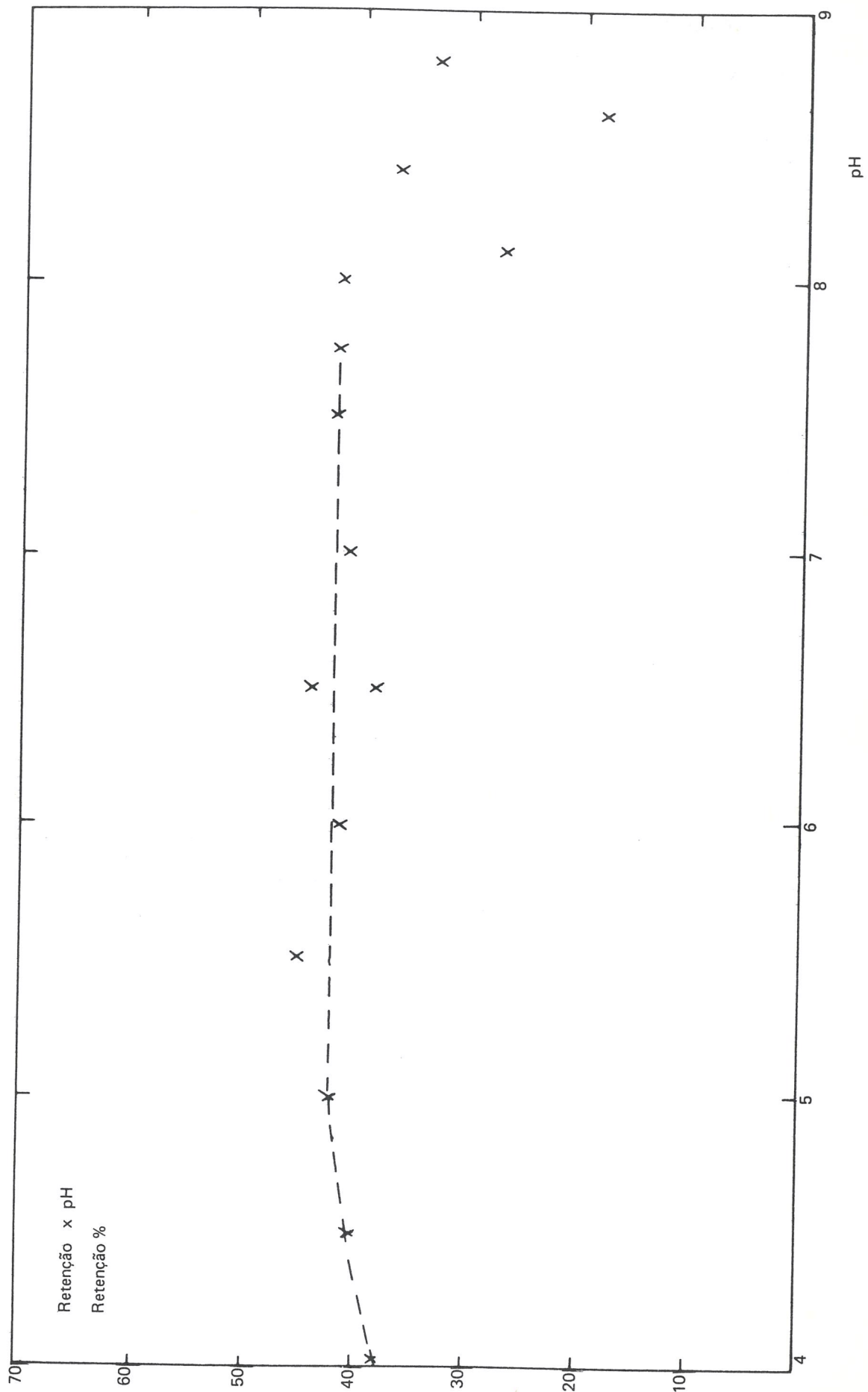


FIGURA 2: RETENÇÃO DO COBRE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

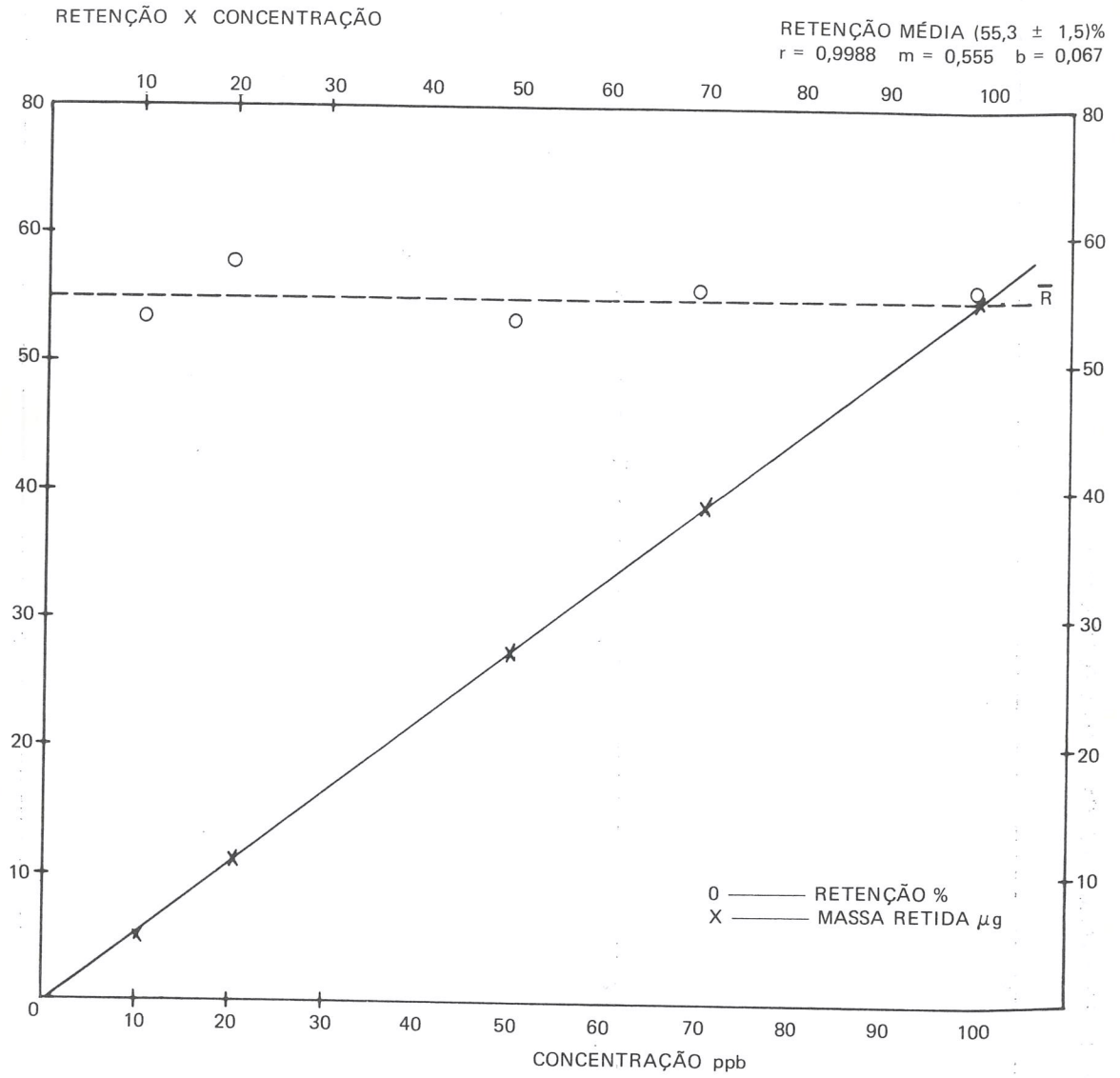


FIGURA 3: RETENÇÃO DO COBRE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PERCOLAÇÃO

RETENÇÃO X TEMPO DE PERCOLAÇÃO

$r = 0,81$

$m = 1,03$

$b = 36,8$

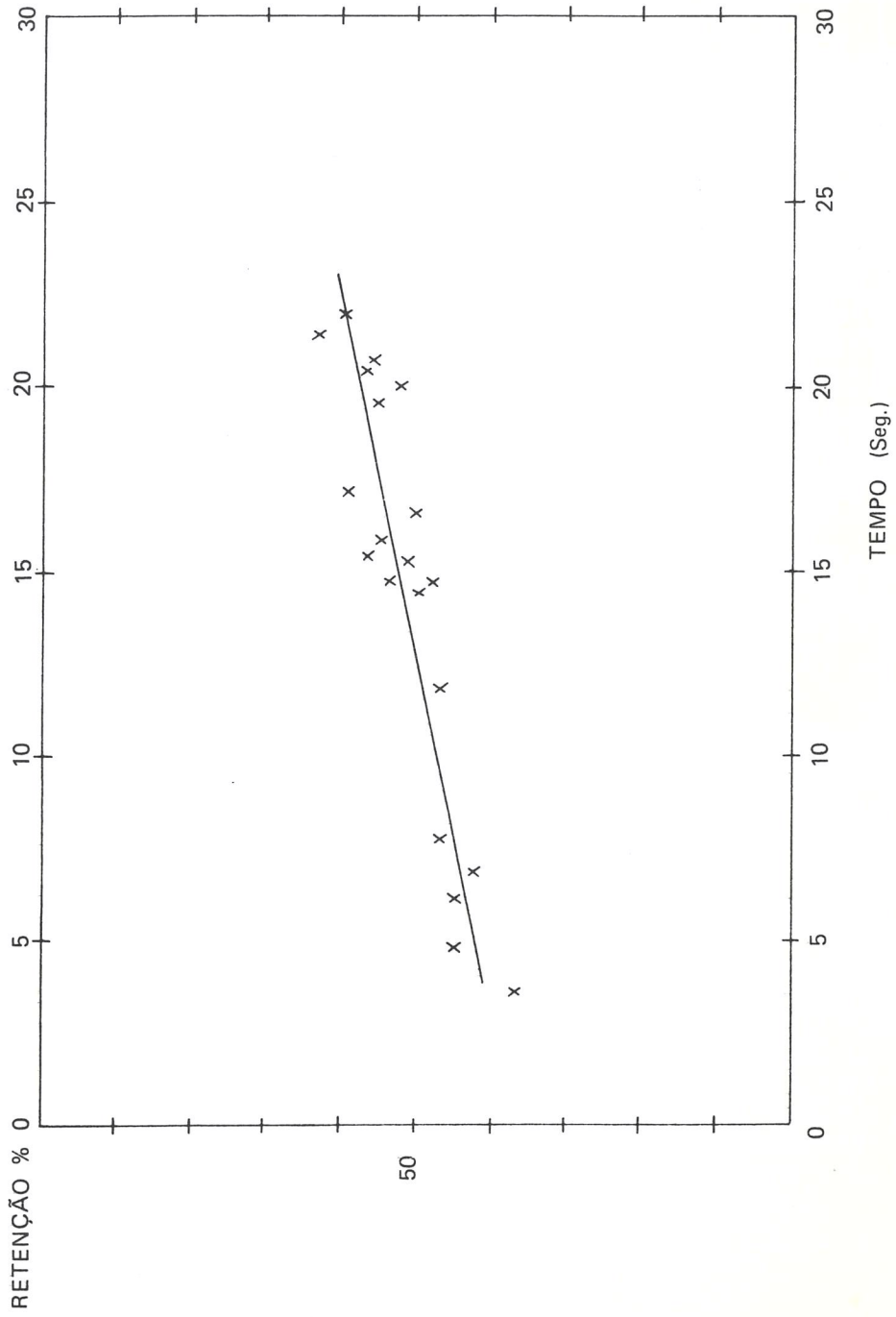


FIGURA 4: RETENÇÃO DO COBALTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO

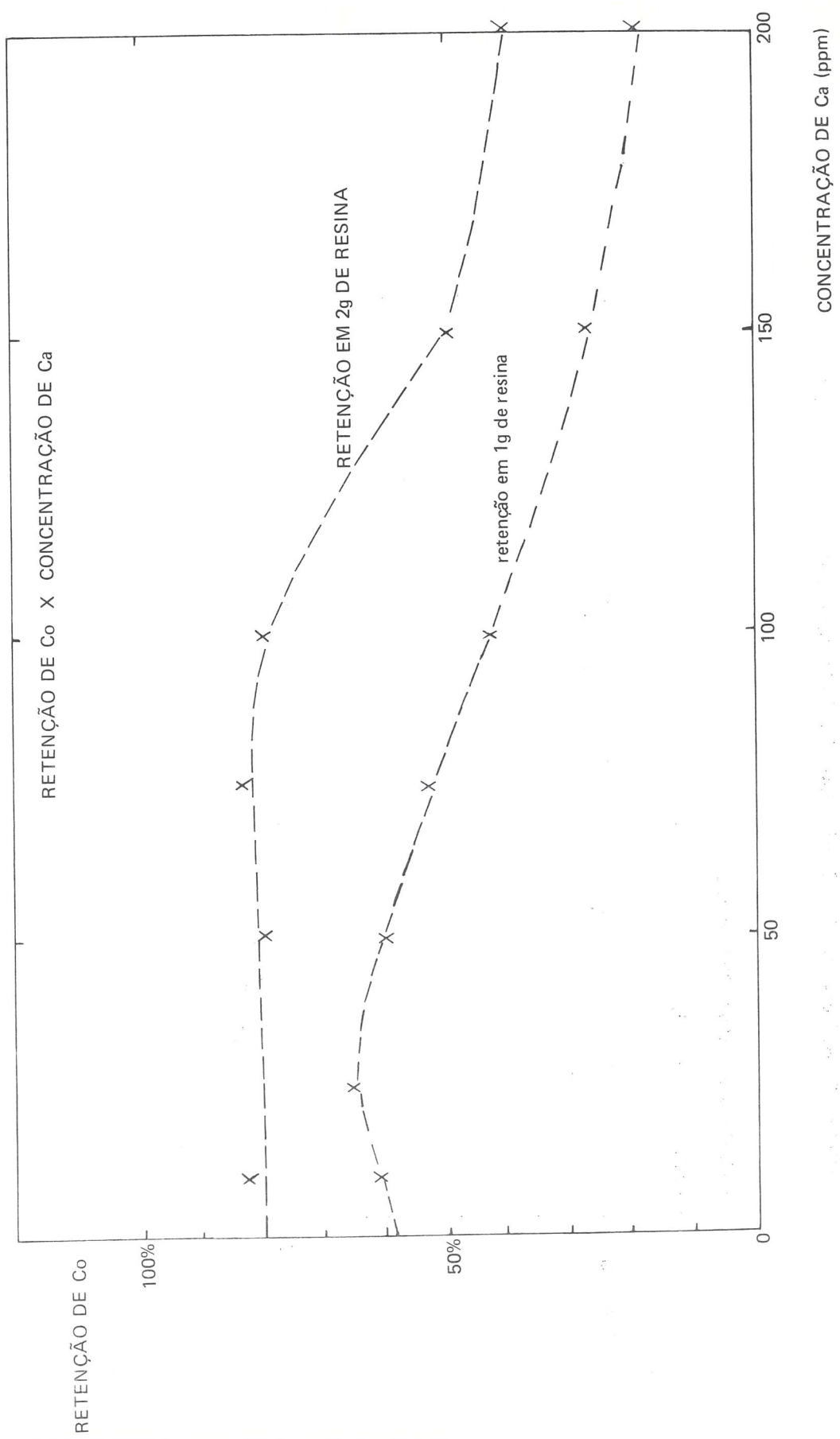


FIGURA 5: PROTÓTIPO DO APARELHO FILTRADOS

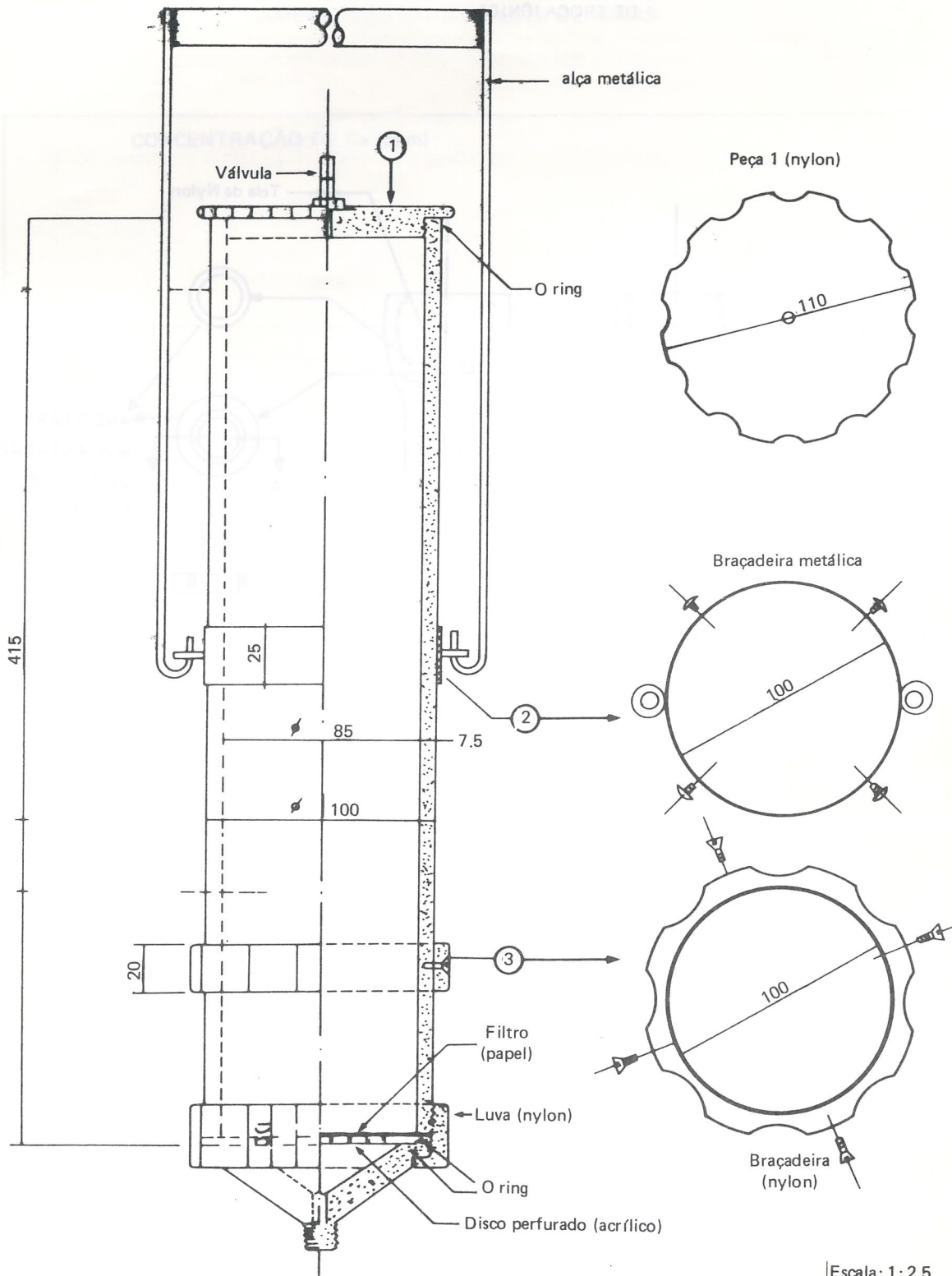


FIGURA 6: TUBOS DE NYLON PARA ACONDICIONAR AS RESINAS DE TROCA IÔNICA

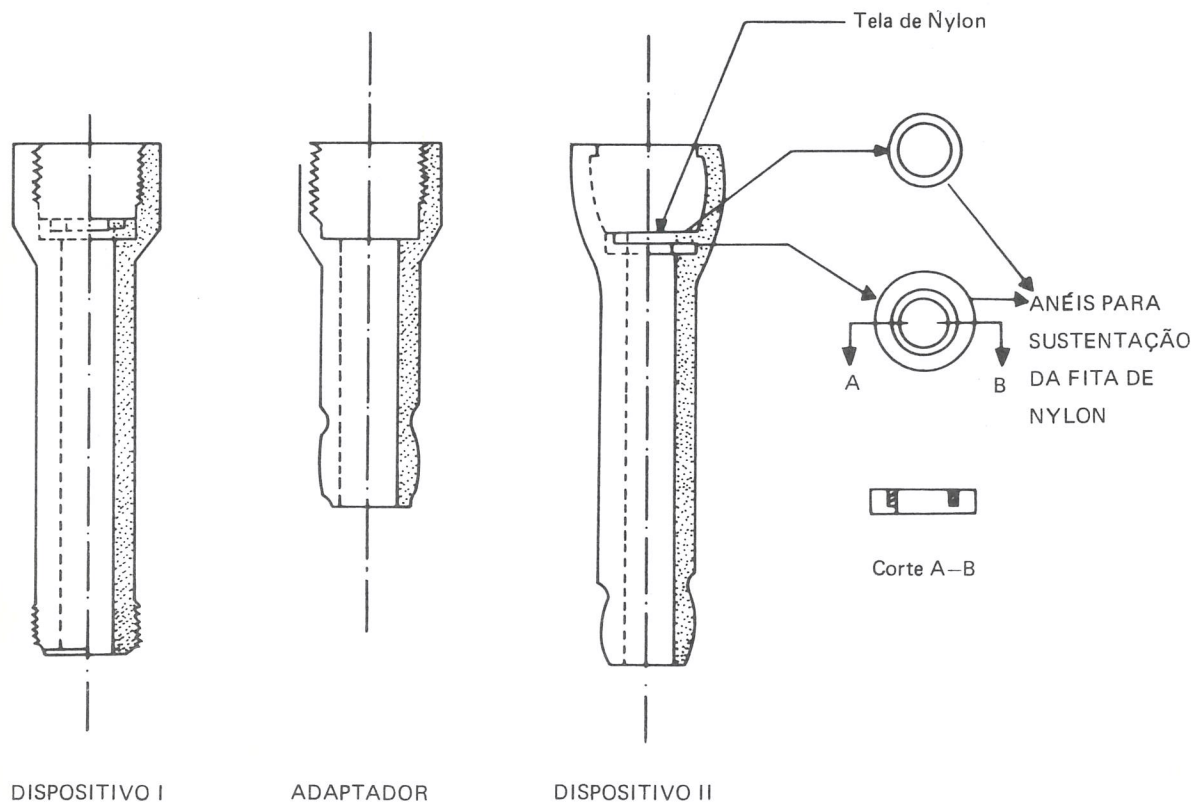
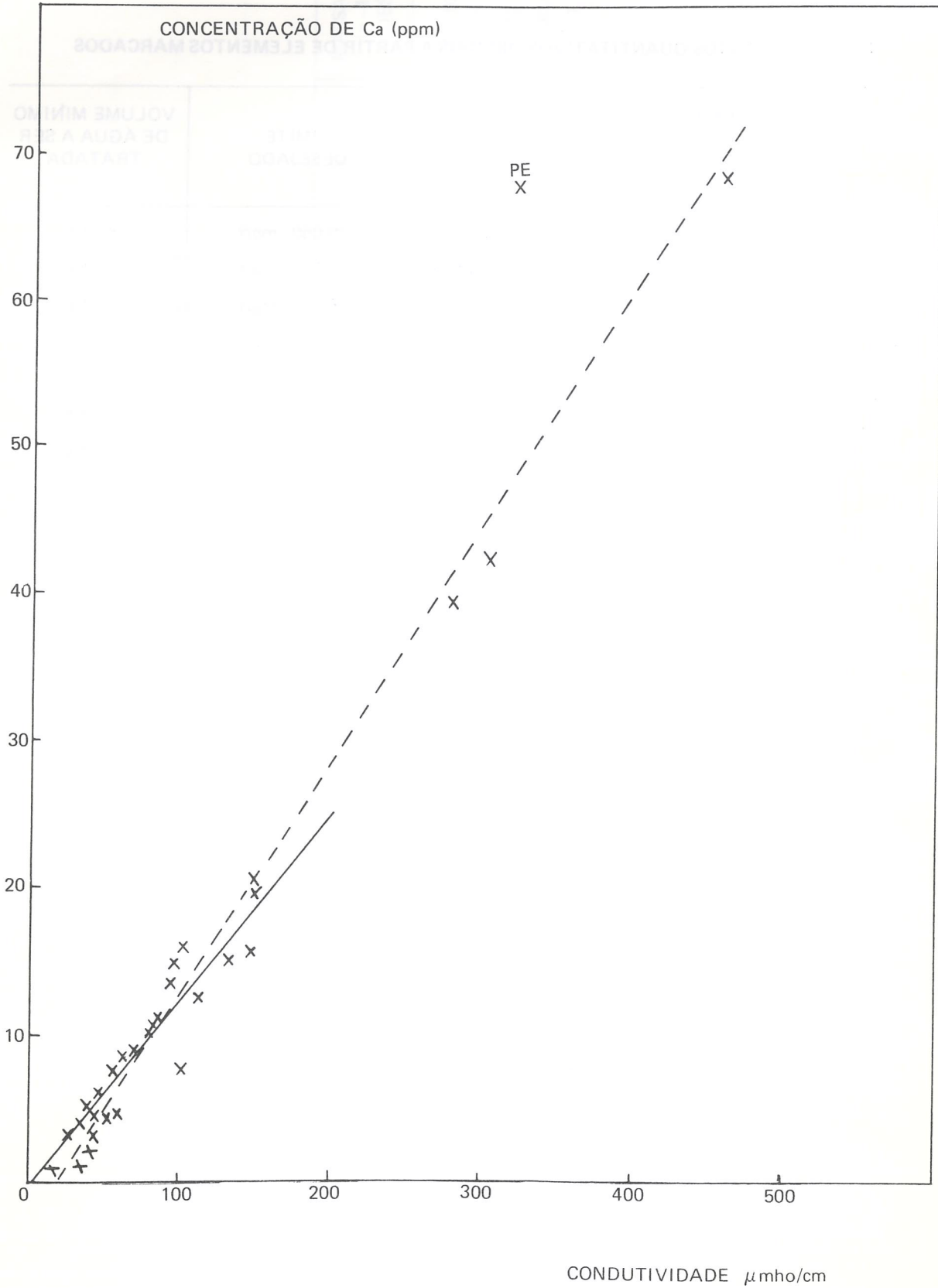


FIGURA 7: CONCENTRAÇÃO DE Ca x CONDUTIVIDADE EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO NORDESTE DE MINAS



A seguir vem uma sucessão de 8 gráficos de elementos distintos, onde estão relacionados: Contagem versus Massa do elemento (μg). Geralmente a reta passa pela origem. Nos casos onde isso não acontece, a razão disto poderia estar em alguma contaminação apresentada pela resina ou pelo porta-amostra. Após repetir as experiências em condições mais seguras, concluímos que o próprio equipamento de RX estava produzindo tais efeitos.

Eram esses os dados que tínhamos a apresentar.

TABELA 8 – DADOS QUANTITATIVOS OBTIDOS A PARTIR DE ELEMENTOS MARCADOS

ELEMENTO	LIMITE DE TECÇÃO (1 litro)	(*) LIMITE DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA (1 litro)	LIMITE DESEJADO	VOLUME MÍNIMO DE ÁGUA A SER TRATADA
24 Cr	0,004 mg/l	0,024 mg/l	0,050 mg/l	< 1 l
29 Cu	0,004 mg/l	0,020 mg/l	1,0 mg/l	< 1 l
30 Zn	0,003 mg/l	0,018 mg/l	5,0 mg/l	< 1 l
33 As		(0,020 mg/l)	0,1 mg/l	< 1 l
48 Cd	0,011 mg/l	0,040 mg/l	0,010 mg/l	4 l
50 Sn		(0,040 mg/l)	2,0 mg/l	< 1 l
56 Ba	0,035 mg/l	0,200 mg/l	1,0 mg/l	< 1 l
80 Hg		(0,060 mg/l)	0,002 mg/l	30 l
82 Pb	0,008 mg/l	0,060 mg/l	0,100 mg/l	< 1 l

(*) Os valores entre parênteses foram obtidos a partir de limites experimentais para Z vizinho.

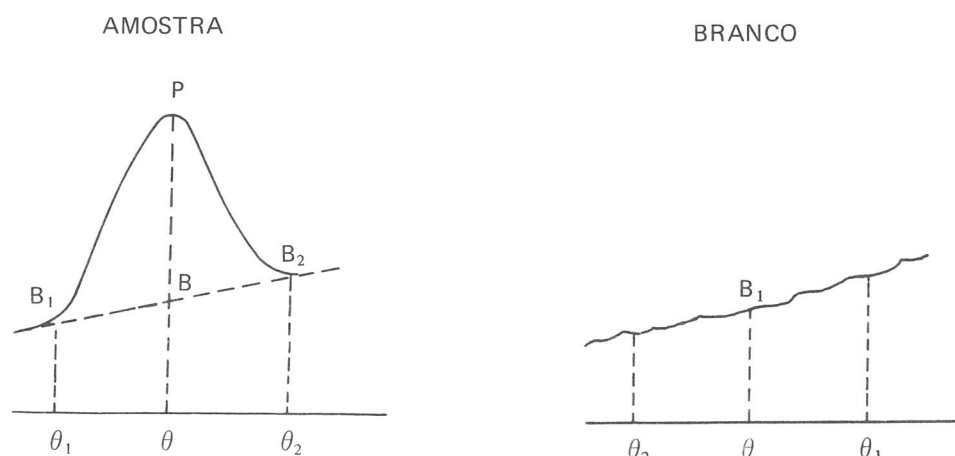


FIGURA 9A: CONTAGEM DA AMOSTRA E BRANCO NO APARELHO DE FLUORESCÊNCIA X

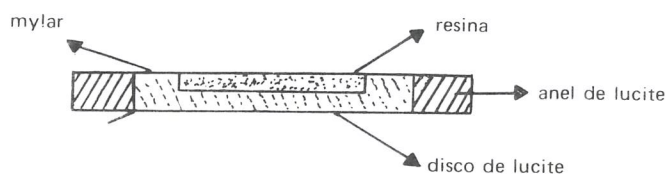


FIGURA 9B: DETALHES DO PORTA-AMOSTRA

TABELA 10 – VALORES OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE A PARTIR DE
PADRÕES DE COBRE

COBRE (0 = 45,04)

AMOSTRA	MASSA	B_1 ($\theta = 44,44$)	B_2 ($\theta_2 = 45,64$)	PICO P	C. LÍQUIDA C (II)	CONT. CALCULADA E ERRO (III) (IV)	DESVIO ES- TATÍSTICO PREVISTO	MASSA CALCULADA (n-1) PONTOS E DESVIO PREC.
Branco I	0	14170	12777	18075	$4601 \pm 157^*$	4599 + 2	—	0,02
Cu 10	10 μ g	13053	12106	19066	$6487 \pm 159^*$	6839 - 352	7%	7,72
Cu 20	20 μ g	13035	12157	22093	$9497 \pm 168^*$	9078 + 419	4%	22,34
Cu 30	30 μ g	13018	12005	23899	$11388 \pm 174^*$	11317 + 71	3%	30,42
Cu 50	50 μ g	12744	11717	27886	$15656 \pm 184^*$	15796 - 140	2%	47,79

I ... 1 g de resina

C = P - B

B = $1/2 (B_1 + B_2)$

(II) — Erro estatístico avaliado, supondo-se uma propagação quadrática nas contagens

(III) — Valores obtidos da reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados

(IV) — Diferença entre o valor experimental e o calculado

* $(\Delta C)^2 = 1/4 (B_1 + B_2) + P$

TABELA 11 – ALGUNS DADOS CONCERNENTES AOS OITO ELEMENTOS ESTUDADOS

ELEMENTO	QUANTIDADE MÍNIMA MENSURÁVEL ERRO 20%	RETEÇÃO NA RESINA	CONCENTRAÇÃO EM ÁGUA (1) CORRESPONDENTE	VOLUME DE ÁGUA A SER PASSADA P/DETER. 10ppb	SENSITIVIDADE 50 KV, 40m A cpm/ μ g	LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO
V	20 μ g	(50%)	40 ppb	4 ℓ	96	3,6 ppb
Cr	\sim 10 μ g	42%	24 ppb	3 ℓ	112	4,5 ppb
Co	< 10 μ g	55%	< 18 ppb	< 2 ℓ	120	3,5 ppb
Ni	10 μ g	56%	18 ppb	2 ℓ	154	3,5 ppb
Cu	\sim 10 μ g	50%	20 ppb	2 ℓ	224	3,6 ppb
Zn	< 18 μ g	55%	< 18 ppb	< 2 ℓ	311	2,4 ppb
Pb	30 μ g	(50%)	60 ppb	6 ℓ	167**	7,7 ppb
Ag*	30 μ g	(50%)	60 ppb	6 ℓ	326	8,7 ppb

* Dados da primeira série de experiências.

** Raia L α para chumbo.

FIGURA 12: COBALTO

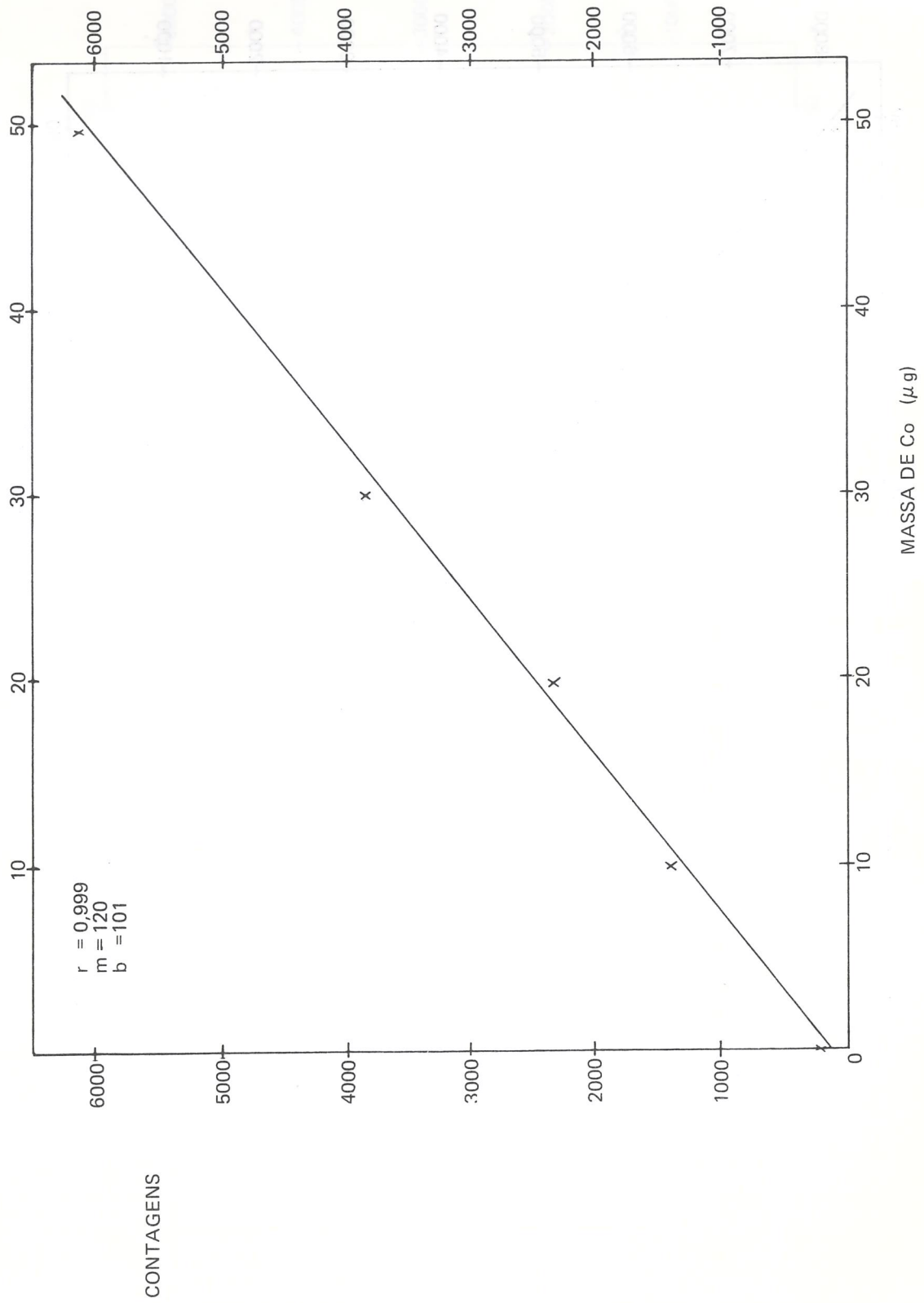


FIGURA 13: CHUMBO

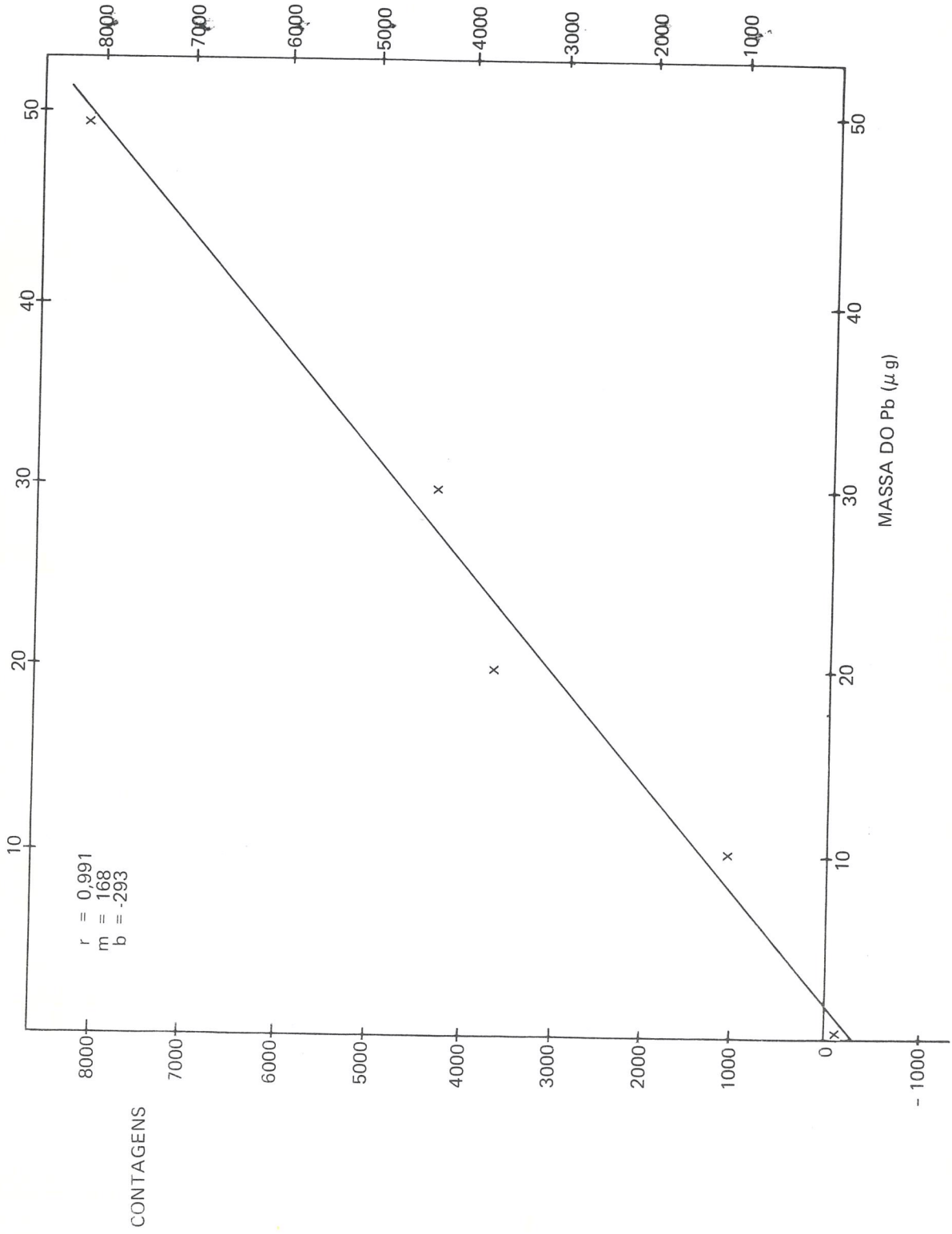


FIGURA 14* VANADIO

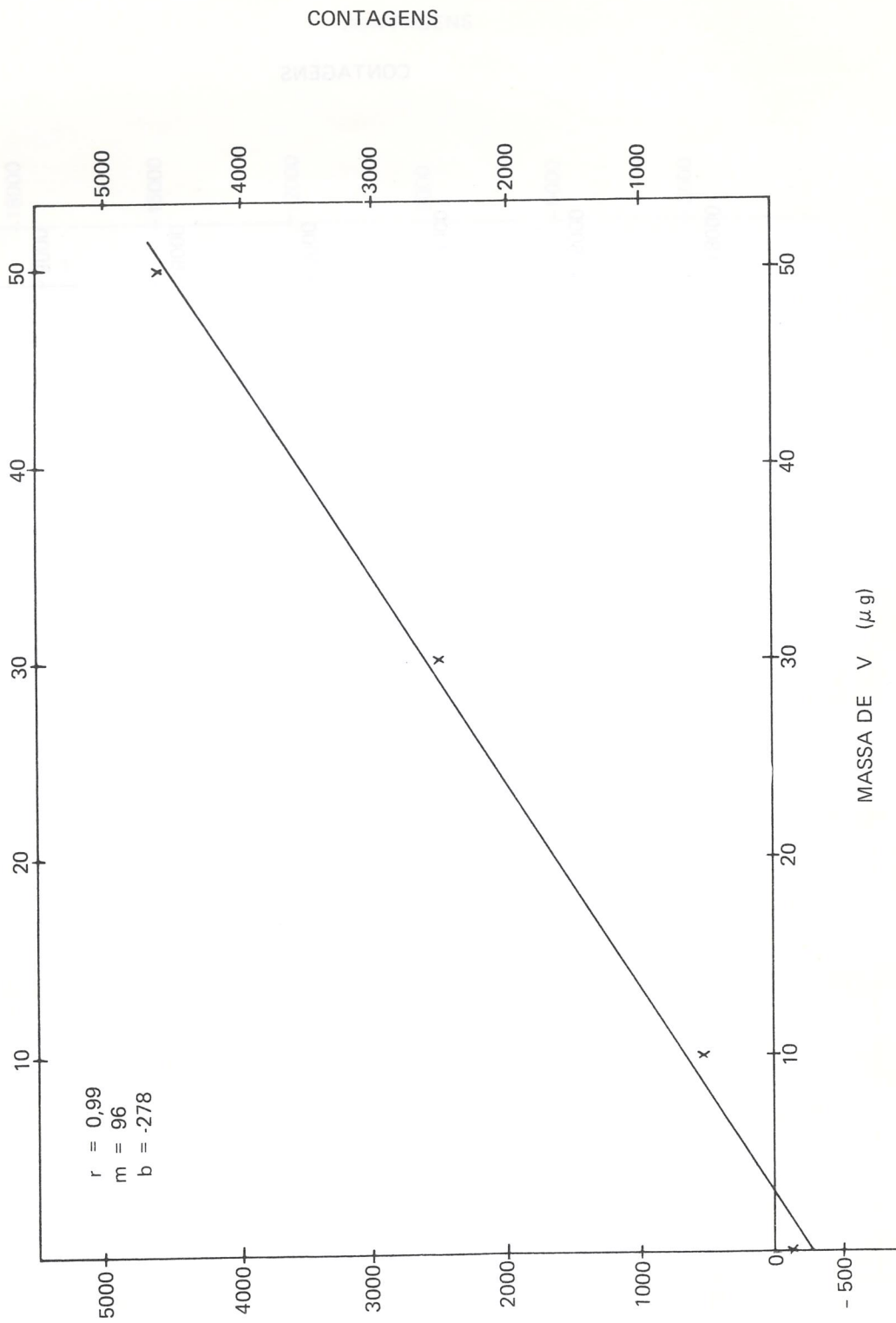
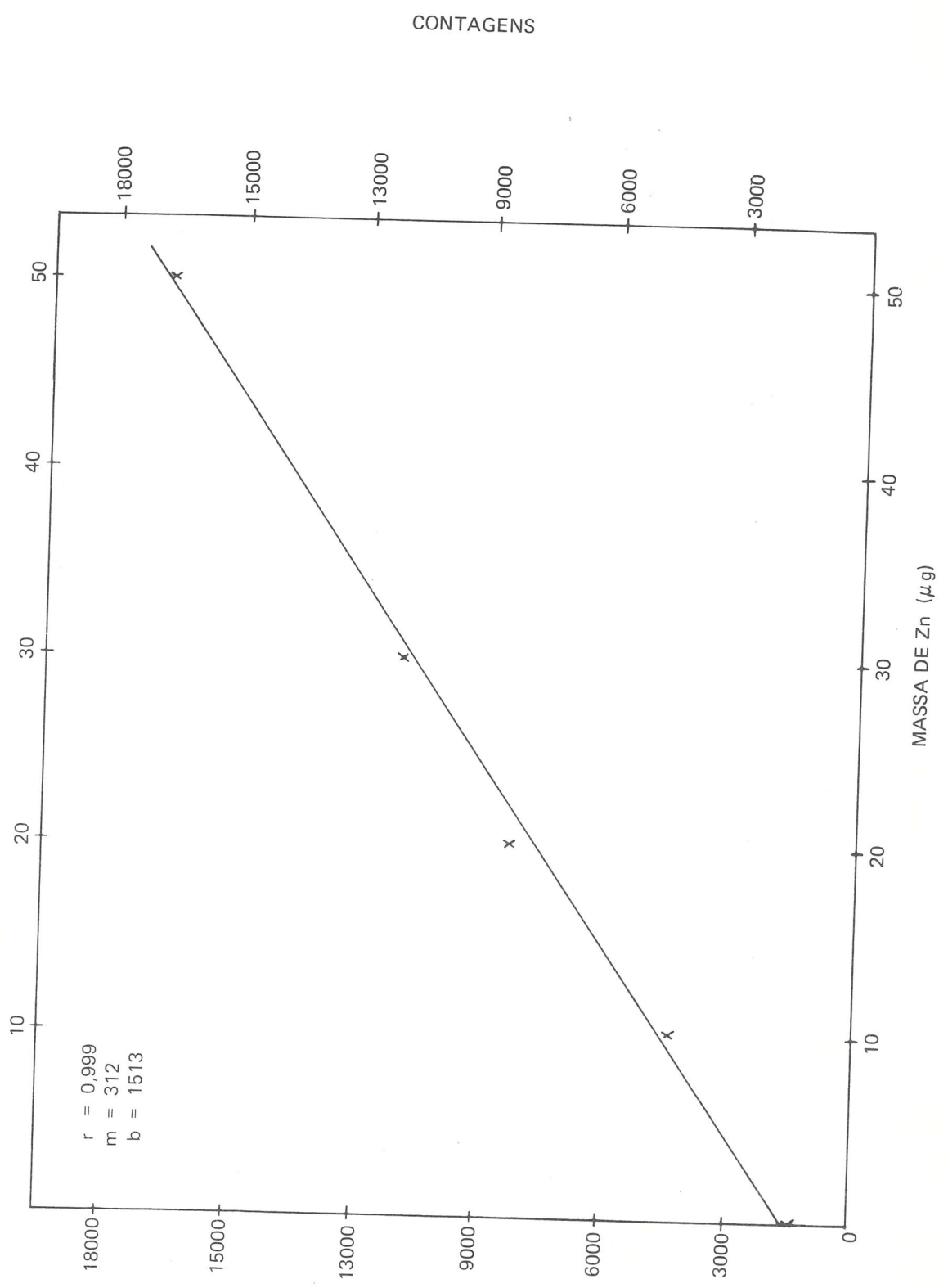


FIGURA 15: ZINCO



CONTAGENS

FIGURA 16: CÓBRE

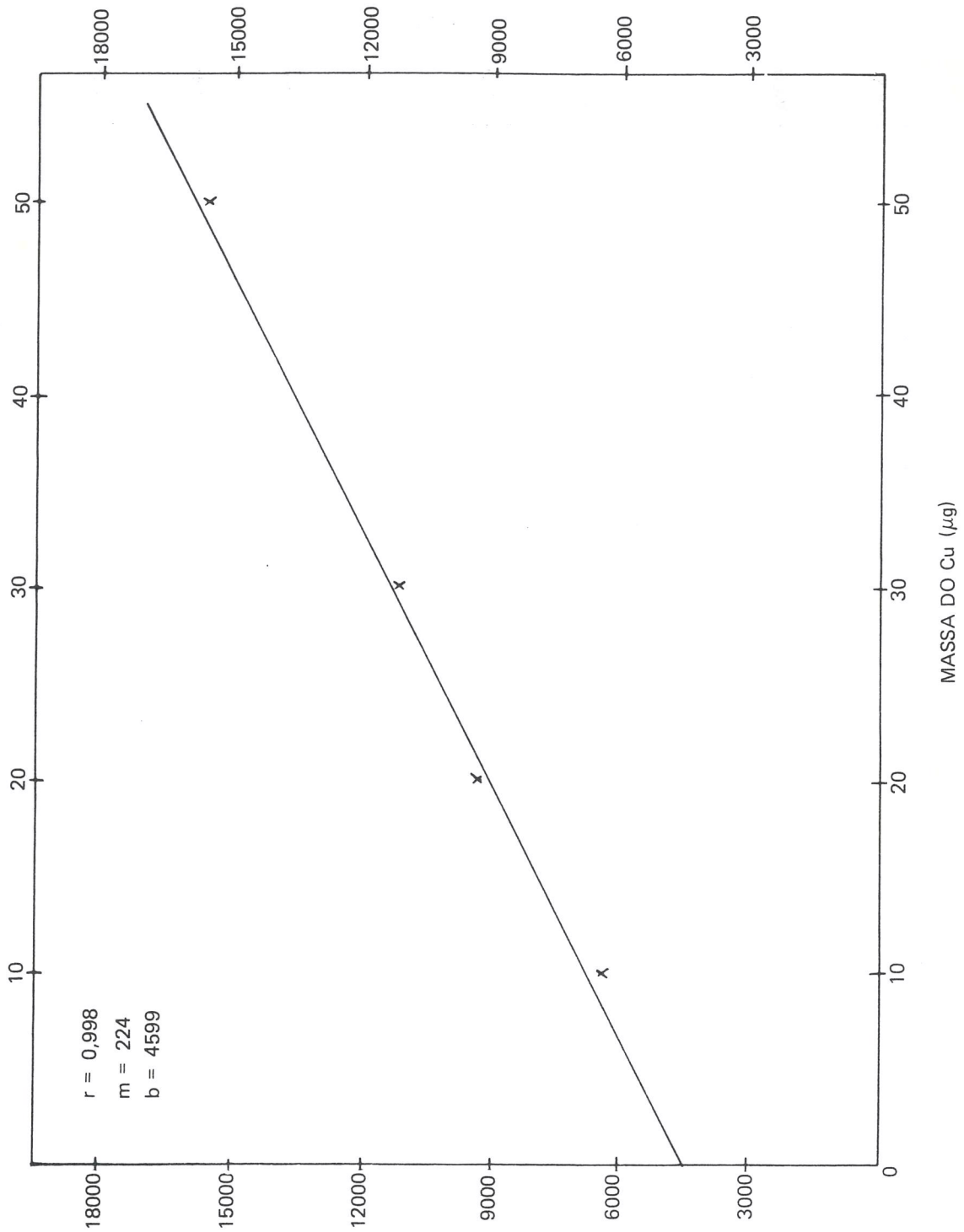


FIGURA 17: NÍQUEL

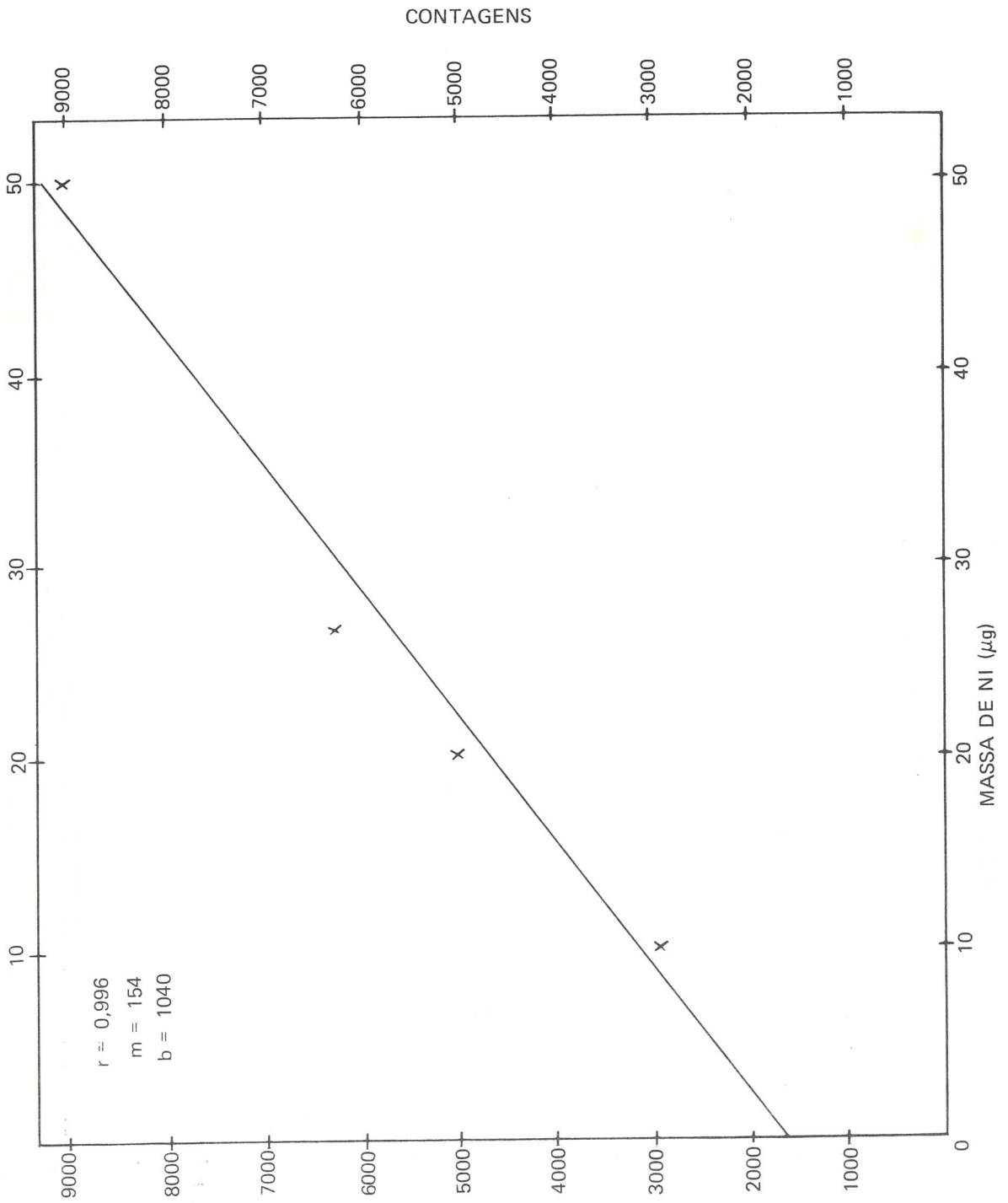


FIGURA 18: CROMO

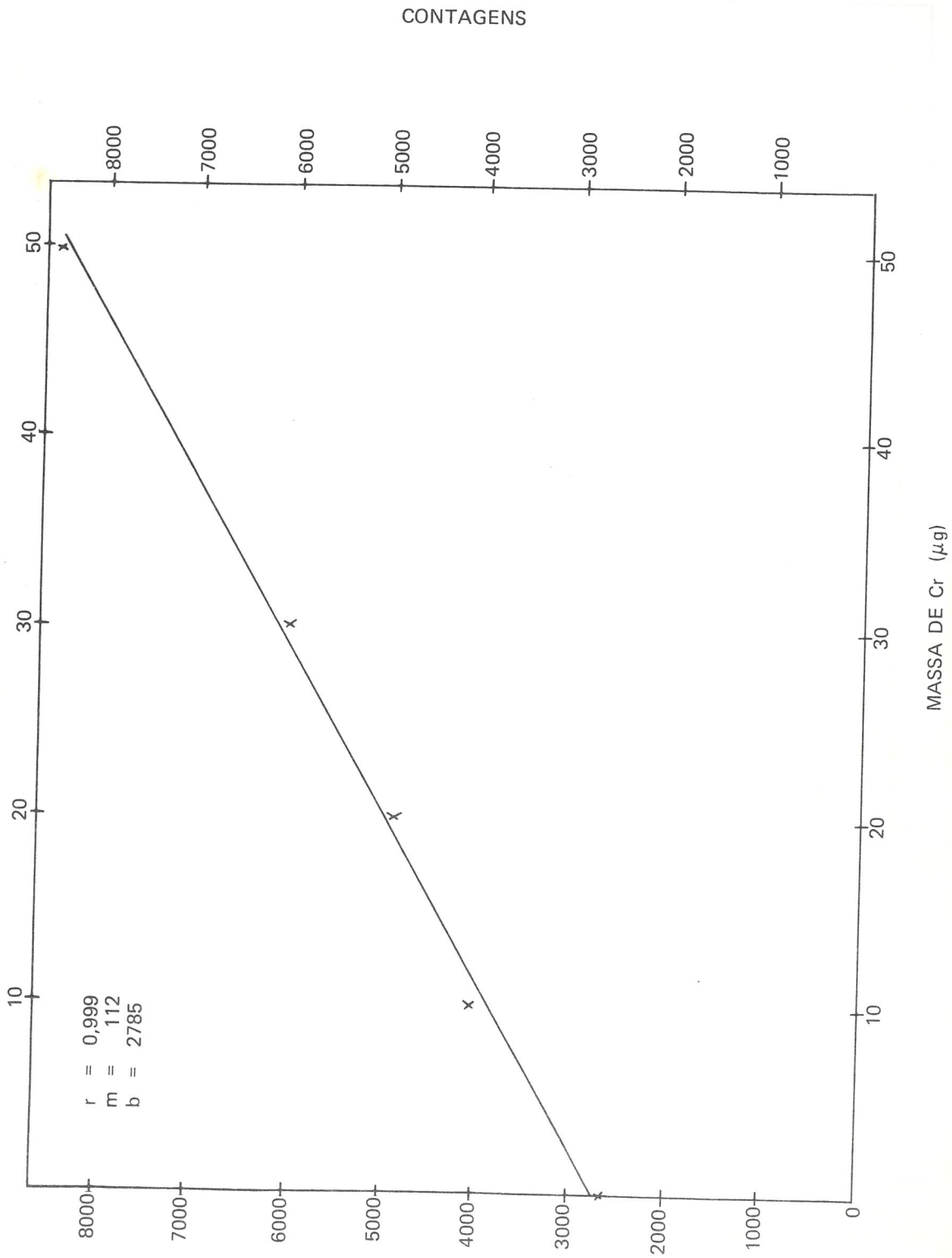
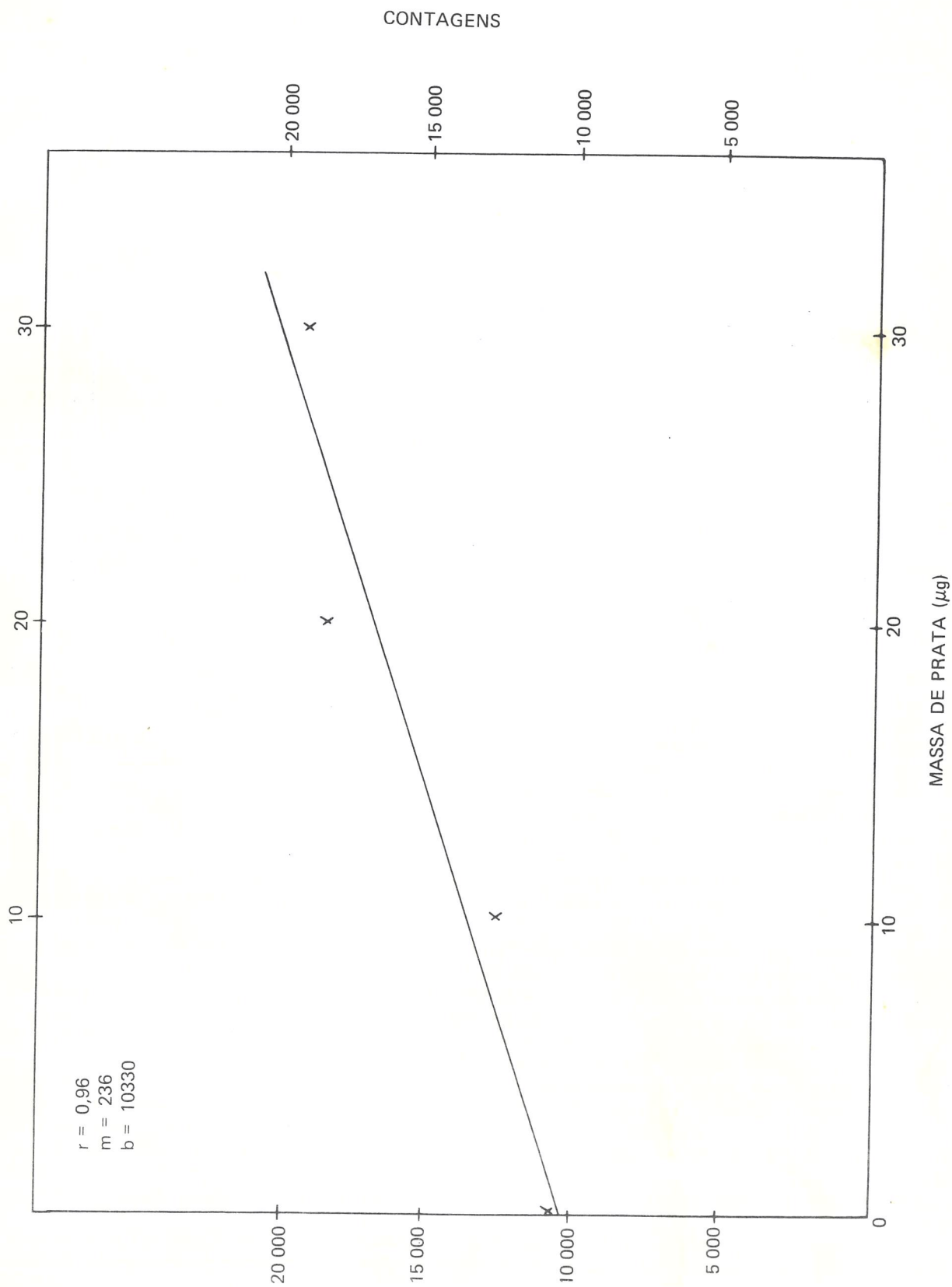


FIGURA 19: PRATA



CRITÉRIOS E PADRÕES PARA METAIS PESADOS

Carlos Celso do Amaral e Silva
Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – CETESB.

Dr. Eduardo Maia Nogueira, demais convidados presentes, senhoras, senhores:

Procuraremos dentro do tempo que nos é reservado, abordar o tema difícil do estabelecimento de padrões de qualidade e seleção de critérios aproveitando para colocar algumas informações, que esperamos sejam discutidas.

Diríamos que o atual e crescente acúmulo de metais pesados na biosfera, associado aos possíveis efeitos deletérios à saúde humana e outras formas de vida, têm preocupado sobremaneira o grupo envolvido no controle do meio ambiente. A sociedade industrial moderna utiliza grandes quantidades de recursos metálicos não renováveis. O consumo "per capita" tem sido intensificado nas últimas décadas, bem como tem havido grande aumento da população humana e, nos anos de 69/70, encontramos dados interessantes para ilustrar o aproveitamento dos recursos metálicos. Por exemplo, o incremento da utilização do minério de ferro aumentou 250%, o da bauxita 900%, o do cobre dobrou em relação aos anos anteriores. Por outro lado, o uso dos recursos minerais metálicos sempre envolveu algum prejuízo ambiental, desde a mineração, processamento industrial e descarte. Assim, se por um lado se esgotam as reservas minerais, por outro, aumentam os volumes de materiais descartados, gerando o problema da disposição de resíduos sólidos, o da poluição do ar e dos corpos d'água, com substâncias altamente tóxicas. Este problema, todos nós que trabalhamos no controle da poluição, enfrentamos com freqüência.

Analisando os riscos e benefícios, podemos classificá-los em 3 categorias:

1ª) *Riscos determinados por opção individual*, ou seja, os assumidos voluntariamente. Por exemplo o ato de fumar. A evidência científica tem demonstrado que a inalação da fumaça de cigarro é uma das maiores fontes de cádmio.

2ª) *Riscos de opção individual, mas limitados por uma ação social*: São os riscos assumidos e sujeitos à limitação imposta pela sociedade. Enquadra-se nesta categoria o problema da ingestão de drogas controladas pela medicina.

3ª) *Riscos determinados por decisões da sociedade*: São aqueles que o indivíduo normalmente não tem condições de controlar a não ser com a decisão do mecanismo de controle social.

A poluição por metais pesados encaixa-se claramente nas três categorias de risco. Vamos ilustrar os riscos e benefícios associados aos metais pesados, através de um diagrama do sistema econômico-meio ambiente (figura 1).

Temos aí, 3 tipos de fontes de metais pesados e 3 tipos de fluxos: A seta negra indica o fluxo econômico de materiais com conteúdo pretendido de metais pesados, isto é, o *conteúdo intencional*. A segunda flexa é o fluxo econômico de materiais com conteúdo não pretendido de metais pesados, ou seja, o *fluxo acidental*. Nós vimos que do meio ambiente, para as fases de indústria, agricultura, e conseqüente volta ao consumidor, temos um mecanismo bastante difícil de ser controlado, muito embora exista essa possibilidade. A 3ª é o fluxo conseqüente de metais pesados das nossas atividades econômicas e que são, na realidade, *os despejos* passíveis de controle e que desafiam os organismos de controle da poluição. Os crivos identificam, mais ou menos, as áreas onde é possível exercer um sistema de controle. Devido a persistência de certos metais pesados em nossa biosfera é que tememos por uma contaminação global.

A transparência seguinte mostra um exemplo muito conhecido do chumbo acumulado nas neves da Groelândia, um fato ilustrativo e também preocupante. É a contribuição de uma fonte muito alta de poluição, com efeito localizado e que parte para um efeito global (figura 2).

A mesma coisa pode ocorrer com outros produtos tóxicos, como é o caso dos defensivos agrícolas.

Na época da Revolução Industrial e a partir daí houve o crescimento mais do que exponencial do acúmulo de chumbo na neve da Groelândia, onde não existe atividade geradora de chumbo. Esse metal pesado foi carregado pelas correntes atmosféricas e pelos mecanismos de transporte aquático. De uma certa maneira, coincide o seu aumento com o aparecimento do motor de combustão e com a utilização do chumbo tetra-etila como anti-detonante.

O esforço moderno de redução do chumbo tetra-etila como antidetonante vai provavelmente substituí-lo por compostos de manganês. Não sabemos, ainda, qual são os efeitos ambientais dos compostos de manganês; todavia, supomos que, pelo menos em termos de agente catalizador de oxidação do dióxido de enxofre, poderá causar um problema de poluição atmosférica em grande escala, talvez maior do que o chumbo tetra-etila.

Como o tema principal de nossa palestra, após essa prévia introdução, já deve ter sido esgotado pelos colegas que nos precederam, eu gostaria de abordar, agora, o aspecto dos critérios e dos padrões de qualidade.

Tentaremos abordar o conceito de nível de qualidade ambiental em relação aos recursos hídricos, que pode também, ser adotado para os recursos naturais.

Na legislação brasileira e na legislação internacional, o conceito de poluição está intrinsecamente ligado à utilização benéfica de um recurso natural, desde que seja definida por uma autoridade administrativa. E, pode acontecer em função de um ou na soma dos poluentes.

considerando a água como um recurso natural, o seu uso vai desde o mais nobre, que é o abastecimento público, até seu aproveitamento para finalidades industriais, agrícolas, paisagísticas, recreativas, etc. O uso será garantido em função dos indicadores de qualidade, que variam de acordo com o tempo, ou ainda, em função do conhecimento científico de uma época, e que somados, vão definir, mais tarde, o fenômeno da poluição. Se admittíssemos a utilização de um corpo d'água como um meio de afastamento dos dejectos de uma comunidade, estaríamos considerando lealmente o fenômeno da poluição, o que seria absurdo. Esse é o espírito da legislação, inclusive a legislação criada pela SEMA.

Precisamos falar, também, sobre o problema da adoção desses indicadores, diferenciando o critério de qualidade do padrão de qualidade.

O *critério de qualidade* representa a soma dos conhecimentos científicos atuais, que permite a seleção de um indicador.

Um critério se transforma em *padrão* quando uma autoridade, baseada nesse conhecimento, estabelece a meta, um objetivo a ser alcançado, num prazo de tempo conhecido por um ato legal. Então, o critério é adotado e o padrão estabelecido.

Nós, que trabalhamos no controle da poluição, temos grande dificuldade, porque lidamos com indicadores mensuráveis a curto prazo e devemos concordar que realmente não são os melhores.

Há um problema nesse aspecto, que separa dois pontos de vista, de bastante analogia, mas que têm uns pontos de contraste.

O ponto de Vista do ecólogo e o ponto de vista tecnológico. Na visão do ecólogo existem, pelo menos, cinco contrastes evidentes. Por ação da tecnologia podemos variar os níveis de qualidade. Por exemplo, o caso da água que é captada para utilização e, depois de tratada, é distribuída à população como água potável. O seu nível de qualidade diminui após a utilização, e, ao chegar no corpo receptor para tratamento seqüencial e ainda por sua própria evolução, poderá atingir o nível de qualidade natural, mas nunca chegar ao nível inicial.

Portanto, dos critérios chegamos aos padrões, passando pela fase de vigilância, monitoramento, com a participação de vários tipos de especialistas científicos.

Abordaremos, agora, o problema dos padrões, que interessa muito ao pessoal que está trabalhando no controle da poluição cujas características estão ligadas, principalmente, àqueles padrões estabelecidos, de forma legal, por uma entidade de controle. Primeiro deve-se encorajar a *medição dos fatores de qualidade*. É inviável, por exemplo, tentar estabelecer como padrão um composto orgânico sintético, altamente cancerígeno, de difícil análise química, dentro de um corpo d'água ou dentro de um programa de administração de uma bacia hidrográfica. É necessário dividir os padrões mais simples e permitir o *auto-controle dos que lançam cargas poluidoras*, onde geralmente, é feito o melhor controle de poluição.

Se tivéssemos em cada indústria, em cada fonte de poluição, um sistema qualquer que pudesse auto-medir despejos, teríamos uma informação permanente *para permitir uma fiscalização justa e adequada*.

Se tivermos duas fontes de poluição em um curso d'água e se quisermos saber qual delas causou o efeito, teríamos que selecionar com muito critério o padrão, para indicar se foi A ou B o responsável pelo efeito, *permi-tindo ações futuras*, com base nos resultados de sua aplicação.

Poderemos, com o tempo, aperfeiçoar nossos padrões, de maneira que os resultados de sua aplicação permitam essas ações futuras e a *viabilização do diagnóstico dos problemas*. Ao contrário do que ouvimos na discussão anterior, que o ser humano é utilizado como um sistema a ser diagnosticado, neste caso em realidade o diagnóstico deve ser de um sistema natural, onde existe uma série desconhecida de interdependências e de mecanismos. *Aperfeiçoar os projetos do sistema de controle de qualidade*, tais como o projeto de uma estação de tratamento de águas residuais ou de uma estação de tratamento de esgotos que exigem alta tecnologia e têm custo elevado.

A última característica do padrão é a que permite uma *clara definição dos objetivos a serem atingidos*. Se estabelecermos que o padrão do oxigênio dissolvido vai ser tanto, é para que aquela água X atenda aos requisitos de abastecimento público de uma certa população.

Em seguida passaremos à discussão, que será sugestiva, em razão da presença de engenheiros e biólogos, no confronto do ponto de vista do ecólogo, com o ponto de vista do tecnólogo. Sem dúvida, são esses os contrastes de nossa profissão. O 1º aspecto é o da *garantia do uso benéfico do recurso natural*, e nós, engenheiros que trabalhamos no controle da poluição, usamos o indicador de qualidade e a Portaria 0013 da SEMA, como nossa orientação. Por isso exigimos, multamos, fiscalizamos, etc... Se adotarmos um critério mais científico, termos necessariamente que penetrar na perturbação daquele ecossistema, procurando manter seu estado de equilíbrio natural,

atingido pela alteração criada pelo homem. Isso é muito fácil de ser dito e talvez muito simples de ser estudado, se relacionado com um "aquário", contudo, muito difícil, se considerarmos uma bacia hidrográfica, o oceano, uma área metropolitana, onde existem multiplicidade de causas e efeitos, pouco conhecidos. O 2º aspecto refere-se aos *métodos de tratamento das cargas poluidoras*. A grande discussão entre ecólogos e tecnólogos nos leva ao conceito de descarga poluidora de *descarga zero*, que os americanos estão enfrentando. O americano aperfeiçoou de tal maneira os seus padrões de qualidade, que passou a fazer exigências técnica e economicamente absurdas. Quando estabelecemos na lei que a descarga de um poluente vai ser zero, estamos na realidade garantindo o estado de equilíbrio e minimizando a perturbação de um ecossistema natural. Todavia, para uma descarga zero teremos que acelerar ao máximo a recirculação desses efluentes, enfrentando dificuldades técnicas insuperáveis e problemas prioritários. A época não é oportuna, pois as prioridades são energéticas. o 3º aspecto é o da *classificação dos poluentes* que nós simplesmente dividimos em: conservativos e poluentes degradáveis.

Medindo a poluição do esgoto em função da demanda bioquímica de oxigênio, temos um problema maior; quando for o caso de uma fábrica de papel celulose, poderemos ter algo que não é biodegradável e mesmo assim a legislação classifica os poluentes dessa maneira. A forma é simplista, porém fácil de ser aplicada. Caso contrário cuidaríamos de cada aspecto particular, como por exemplo: o de nutrientes, o dos tóxicos, o dos patogênicos, etc. Não pretendemos, com isso, minimizar o problema dos tóxicos, que sabemos ser, hoje em dia, muito sério, principalmente em razão dos fatores desconhecidos e também pela introdução maciça no meio ambiente de produtos químicos sintéticos, que a nossa química analítica ainda não conseguiu detectar. Nós desconfiamos de sua presença e dos seus efeitos e, de alguma maneira, fazemos estudos exaustivos sobre um ou outro poluente, mas do aspecto global nada sabemos. O 4º aspecto é o do *monitoramento na vigilância biológica*. Os ecólogos admitem, exigem e, com muita razão, tentam a preservação de nossos recursos naturais, pela vigilância biológica nos processos de remoção dos poluentes. Não podemos simplesmente criar uma legislação para medir vazão, pH, temperatura dos efluentes, de uma fábrica que será fiscalizada, digamos, uma vez por mês, se não estivermos continuamente no corpo receptor, verificando como a comunidade biótica se altera em função daqueles poluentes.

Por mais que isso seja desejável, é difícil e muito caro. Por outro lado, o controle dos efluentes das fontes poluidoras, com indicadores, é simples e muito mais fácil. De uma certa maneira, permite a aplicação da lei.

O 5º aspecto, é o *legal*. A Portaria 0013 da SEMA representa um grande avanço, e o próprio decreto de criação da SEMA, fala na utilização da capacidade máxima de assimilação da natureza, dando uma série de indicações para quem trabalha com padrões de qualidade e com padrões de efluentes.

Se a natureza for assimilar poluentes em um trecho de rio, um trecho da atmosfera, um trecho de solo, aquelas partes vão funcionar como um sistema de tratamento. Os advogados e os legisladores que criam esta instrumentação se restringem aos aspectos de tantos miligramas por litro de oxigênio, "tantos miligramas por litro de demanda bioquímica de oxigênio, tanto de cobre, de chumbo, de mercúrio", etc... Mas não consideram, nem inseriram em nossa legislação (e nenhuma a legislação do mundo que conheçamos) o aspecto de **CAPACIDADE DE ASSIMILAÇÃO**.

Igual problema estamos enfrentando quando somos chamados a falar sobre impactos ambientais. Quando se instala uma indústria X em tal lugar e alguém pergunta: qual o impacto ambiental nessa indústria? ou ainda, qual o impacto ambiental da construção do novo aeroporto? Será que aquele impacto ambiental vai ser medido apenas pela emissão dos efluentes sanitários dos banheiros do aeroporto? Será que aquele impacto ambiental vai ser medido apenas pela emissão dos efluentes sanitários dos banheiros do aeroporto ou pelos aspectos econômicos, sociais, psicológicos, etc... da ocupação daquela área pelo aeroporto?

Apesar do "Know How" e da existência de uma grande comunidade científica, principalmente em nossa universidade, para abordar o impacto ambiental, é muito difícil enquadrá-lo sob o aspecto legal. Continuaremos trazendo alguns comentários e dizendo que, para estabelecer critérios e padrões objetivando metais pesados, nós temos que pensar no seguinte: 1º) *reconhecimento de que, em alguns casos, águas não poluídas podem ceder determinados critérios*, em razão da adaptabilidade de espécies e condições, que seriam, em outros locais, consideradas extremas. Isso nos obriga a analisar caso por caso. 2º) *certos constituintes têm efeitos múltiplos*: sais de ferro podem não ser prejudiciais, em determinadas concentrações, entretanto, se tivermos flocos de óxido de ferro, teremos o aspecto mecânico da obstrução de guelras de peixes por esses flocos, mesmo que analiticamente, estejamos medindo concentrações de sais dissolvidos. 3º) *Algumas substâncias sofrem modificações de ordem química, física, biológica nos ecossistemas*. Os compostos formados podem, muitas vezes, ser mais prejudiciais que os originariamente presentes. Esse é o caso do mercúrio que é metilado biologicamente, tornando-se extremamente tóxico e que deve ter sido exaustivamente tratado nesse evento.

4º) Alguns metais são essenciais à vida em concentrações-traço, mas tóxicos em níveis elevados. 5º) Existem possibilidade de bio-acumulação de certos metais. A bio-acumulação está associada ao tempo de retenção nos seres vivos. Para o homem o tempo de retenção do metil mercúrio, por exemplo, é de 70 dias, enquanto que para o cádmio está entre 20 e 25 anos. Esse fenômeno pode acarretar toxidez aos consumidores ao longo da cadeia alimentar, atingindo o homem, se esse for o último elo. Os conhecidos problemas de envenenamento causados por mercúrio e cádmio no Japão são exemplos clássicos, tendo originado a legislação para indenizar o cidadão japonês atingido pela poluição ambiental. Um critério de qualidade de água devem, a rigor, refletir o conhecimento da capacidade de bio-acumulação e persistência dos constituintes. No entanto, apenas recentemente conseguimos disponibilidade de dados acerca de efeitos, a longo prazo, para espécies particulares. Um exemplo típico de nosso dia-a-dia: o caso da Enseada dos Tanheiros, que motivou a criação da Portaria que esta-

belece níveis de mercúrio toleráveis no ambiente marinho e no ambiente de água doce. No ambiente de água doce pensou-se em um tratamento convencional de água e na dieta normal de água de abastecimento de uma população em função do crescimento daquela época. Em razão de toda essa informação, entidades como a CETESB estão procurando fiscalizar a indústria, tentando modificar seu processo industrial com a eliminação das antigas células de mercúrio com o processo mais moderno que usa o diafragma. É preciso de muito investimento, e quando temos que demonstrar a uma indústria a necessidade de investir para determinar e obedecer determinado padrão, ela quer a justificativa, e o nosso dever de autoridade é esclarecê-la. Vejamos, por exemplo, o caso do Estuário do rio Cubatão, para considerarmos apenas o problema do chumbo, determinando a adoção de certos critérios, modificando sistemas e adotando um tipo de tratamento, tudo porque o nível permissível é de apenas de 0,2 miligramas por litro. Não podemos esquecer, porém, que lá existem outros tipos de poluentes concentrados no sedimento. Trata-se de um estudo altamente complexo que, em sua consciência, é muito difícil de ser diagnosticado.

Nessa circunstância a autoridade sente-se temerosa de agir, e esse é um outro aspecto que separa o tecnólogo, que pensa no efluente, do ecólogo, que pensa no ecossistema global.

Normalmente, o estabelecimento de concentração de uma substância como critério, pressupõe que os demais constituintes estão em níveis aceitáveis para a manutenção da integridade do corpo d'água. Exatamente o caso ilustrado de fiscalização de um padrão, desprezando os demais. No entanto, há possibilidade de reações, de antagonismos, de sinergismo e da interação dos diversos poluentes.

Muitas dessas reações são conhecidas, como é o caso, por exemplo, do antagonismo do selênio ao mercúrio. Todavia, a definição dessas reações e seus efeitos relativos, em segmentos particulares de vida aquática, não foram identificados com precisão científica, não só no Brasil, como acredito nos países desenvolvidos do mundo. Por outro lado, pouco se sabe acerca da interação de mais de dois poluentes como por exemplo a mistura de metais pesados.

Historicamente, muitos dos dados em que os critérios se basearam, em vários países, não consideraram reações de sinergismo ou antagonismo, pois eram do tipo concentração do constituinte-resposta do organismo. Ou seja, pensamos no constituinte e na resposta do organismo receptor. Como se vê, a situação é complexa, o estabelecimento de padrões deve ser cauteloso, sempre utilizando os valores de segurança, que variam de acordo com a maior ou menor relevância dos constituintes, tendo em vista sua toxidez e o tempo de retenção nos organismos.

Em seguida, várias tabelas serão apresentadas como exemplo desses padrões. Antes, queremos fazer um pequeno comentário à respeito desse problema de sinergismo e de antagonismo. Recentemente, com o problema do disciplinamento do uso do solo como instrumento básico de controle de poluição ambiental, apareceram grandes esforços no sentido de se zonarem áreas industriais, áreas residenciais, etc... Parte das tentativas de zoneamento foram baseadas no padrão de emissão, como foi o caso do padrão de emissão do gás sulfídrico, de enxofre, de uma fonte estacionária, uma refinaria. É muito difícil usar esse critério ou aquele padrão, quando falamos de zoneamento e de disciplinamento do uso do solo, porque não temos capacidade de medi-los técnica e economicamente.

Na realidade, os padrões canadenses, os padrões britânicos, padrões alemães, escandinavos, com algumas exceções, baseiam-se na pesquisa científica feita nos Estados Unidos. Realmente, os trabalhos feitos pela EPA e sua vasta quantidade de recursos têm contribuído para a sugestão desses padrões. Os outros são feitos em instituições isoladas, com muito critério e bastante cuidado, mas que, num aspecto global, perdem, em volume e contribuição, para a EPA americana.

Os padrões brasileiros para metais pesados, saídos da Portaria da SEMA para as águas de classe 2, 3 e 4, foram baseados nos padrões americanos de 1972 e apoiados numa dieta de água normal, tratada por processos convencionais (figura 3). Tomando o exemplo de São Paulo: vocês, que conhecem São Paulo, sabem que uma certa área da cidade de São Paulo (a área Metropolitana, a área do ABC) utiliza-se das águas do sistema Billings, da represa do Rio Grande, que recebe todos os despejos industriais e domésticos da Grande São Paulo. Na Represa Billings temos uma infinidade de poluentes desconhecidos. Se pudermos fazer a análise do arsênico pelos processos mais modernos possíveis, considerando nossa capacidade analítica atual, é bem provável que estejamos obedecendo esses padrões. Se pensarmos, por exemplo, num composto orgânico solúvel, gerado pela complexa tecnologia moderna, possivelmente teremos chance de estar veiculando, no sistema de abastecimento de água, uma substância química organo-sintética, que na fase de desinfecção vai tornar-se um organo-sintético-clorado, que nessa condição, poderá constituir um dano muito sério à população.

Assim, surge um dilema para a autoridade de saúde pública, que tem de garantir ao público um abastecimento de água potável, ou seja, uma água que obedeça a uma série de padrões de potabilidade, que vão desde a inexistência de sabor, de cheiro, até os limites obedecidos por indicadores de qualidade.

É possível que a água obedeça a todos esses padrões e que tenha presente, em quantidade razoável, compostos novos não conhecidos, não detectados, pela tecnologia. Isso não é ficção científica, é um problema moderno, das grandes cidades industrializadas e que preocupa muito. Por exemplo, os Estados Unidos, na Bacia do Rio Ohio, em pesquisas recentemente feitas no Environmental Protection Agency, revelaram, pelo menos, uma dezena desses poluentes, que se tornam clorados na fase de desinfecção e mesmo assim foram distribuídos à população sem o conhecimento do efeito que poderão causar.

É uma responsabilidade tremenda colocada sobre os ombros da autoridade sanitária, que só não toma providências porque ignora o que está acontecendo. O problema se São Paulo não é o pior, o do Brasil não é o pior,

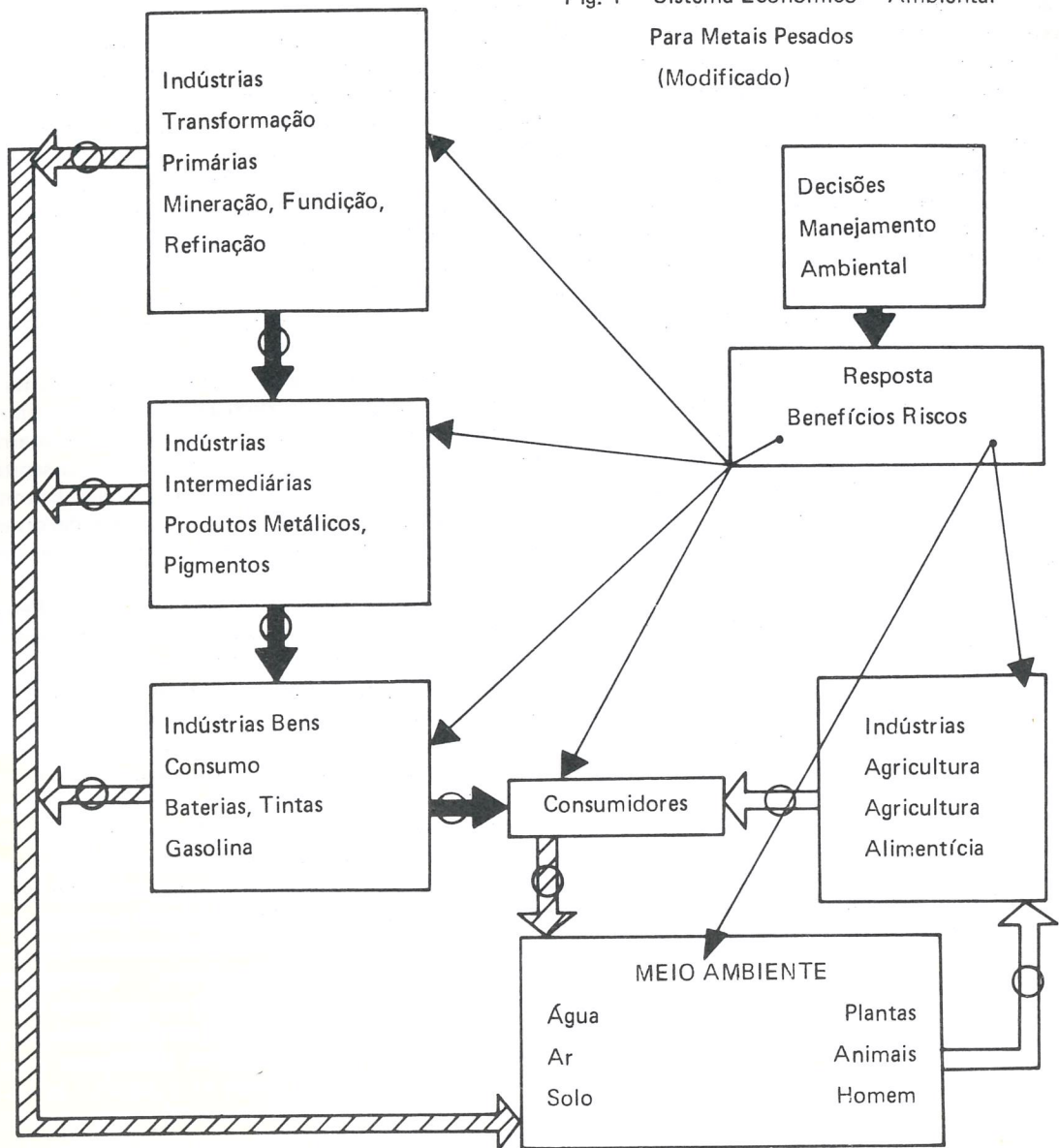
seja em Camaçari, seja no polo petroquímico do Rio Grande do Sul, na Lagoa dos Patos, na Bai de Guanabara. Se não sabemos é porque não medimos, senão medimos é porque não estamos podendo fazê-lo agora. Então pode que exista, em nosso sistema, uma série de poluentes, altamente indesejáveis e danosos, que não estamos conseguindo detectar. Por outro lado, apesar de toda a nossa briga em relação aos defensivos agrícolas, que de uma certa maneira, podemos medir, aparecem informações novas, nascidas a partir do progresso científico. Como exemplo, a que se refere à dioxina gerada por combustão de material turfoso. Daí a preocupação que temos com o Vale do Paraíba, que tem muita turfa em combustão. Estamos em cima da hora e gostaríamos apenas de abordar alguns aspectos relativos à poluição atmosférica. Vamos fornecer esse trabalho, com todas as tabelas à direção do Seminário, para que possam ser distribuídas. Estamos numa fase de alternativas energéticas e, dentre essas, surge o carvão de baixa qualidade, principalmente o de Santa Catarina que encerra uma série de metais pesados, liberados na fase de combustão e de gaseificação. Encontrados no carvão de Santa Catarina podemos citar o zinco, o berilo, o cobalto, o estrôncio, o chumbo, o gálio, manganês, titânio, cobre, cromo, mercúrio, arsênio e selênio. Estão todos analiticamente presentes no carvão, gerando um problema, que, temos a impressão, a SEMA vai enfrentar a curto prazo.

No que diz respeito ao solo, é necessário verificar o impacto da presença de metais pesados. Alguns metais podem suprir deficiências naturais da região, mas sua acumulação pode constituir risco à vida de plantas, animais e seres humanos. A escolha de locais impróprios, pode permitir a movimentação de metais nos lençóis subterrâneos com a contribuição indireta desses poluentes aos corpos d'água. Sabemos que o sistema de aterro sanitário é muito sugerido pelas autoridades sanitárias para a disposição final do lixo das pequenas comunidades. Entretanto, a variedade do lixo e os processos bioquímicos de sua transformação, mais os problemas que podem decorrer com a falta de impermeabilização, acarretam a percolação desses metais pesados que entram no lençol subterrâneo e o contaminam.

São Caetano do Sul, anos atrás, sofria um surto de gastro-enterite imputado à água distribuída. Pensou-se também, que as algas microcistis existentes na Billings e que estavam proliferando porque o nível da represa estava muito baixo, criavam toxinas resistentes ao processo convencional de tratamento de água.

Toda a população do ABC achou que não era o cloro o causador das disenterias, mas sim, a toxina das algas microcistis. Houve receio de consumir água tratada, com a população preferindo a água mineral, numa época em que o consumo de água mineral era maior do que a produção das fontes. As pessoas passaram a utilizar-se das cisternas e do poço do fundo do quintal. Em São Caetano, cada casa tinha uma cisterna. A água das torneiras era usada para a lavagem dos pisos e da pia e o consumo era feito pela água das cisternas. Pois bem, fizemos uma pesquisa em 1960 e encontramos uma grande quantidade de cromo hexavalente em todo esse lençol. Dos poços analisados, todos continham cromo hexavalente, isto porque uma indústria que trabalha com óxido de cromo mantinha o seu despejo em um tanque subterrâneo, ao invés de jogá-lo no Rio dos Meninos. Um problema de engenharia civil ou o rompimento desse tanque fez com que aquele despejo contaminasse o lençol.

Fig. 1 -- Sistema Econômico -- Ambiental
Para Metais Pesados
(Modificado)



○ Pontos Controle

➔ Fluxo Econômico de Materiais com Conteúdo Pretendido de Metais Pesados

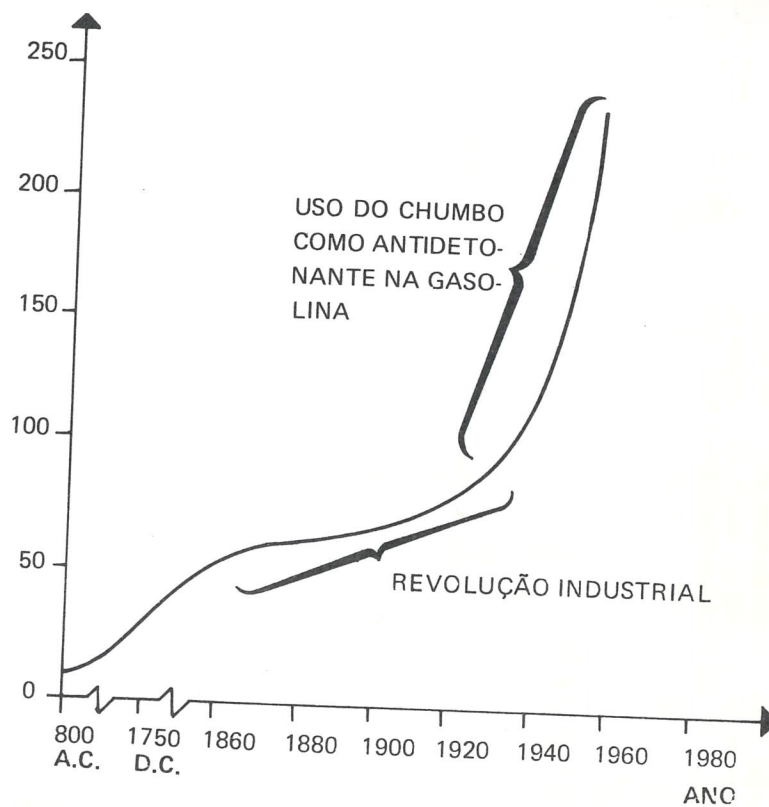
➞ Fluxo Econômico de Materiais com Conteúdo não Pretendido de Metais Pesados

➞ Fluxo Consequente de Metais Pesados das Atividades Econômicas (Despejos)

Ref. KRENKEL, P.A. Heavy Metals in the Aquatic Environment. Pergamon Press Oxford, 1975

Fig. 2 – Acumulação Chumbo na Groelândia

Concentração Chumbo na neve (partes por trilhão)



Os dados reais são uma série de pontos, e a curva representa o melhor ajuste, e projeções. Há variação sazonal considerável. Entretanto, a tendência é clara.

(Murozone et.al., 1965, 1969)

Ref. Miller, G.T., Jr. Living in the Environment Concepts, Problems and Alternatives: Wadsworth Belmont, Ca., 1975

PADRÕES BRASILEIROS PARA ÁGUAS DE CLASSE 2, 3 e 4 NO CASO DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

CONSTITUINTE	LIMITE (mg/l)
Arsênio	0,1
Bário	1
Cádmio	0,01
Cromo	0,05
Cobre	1
Chumbo	0,1
Estanho	2
Mercúrio	0,002
Selênio	0,01
Zinco	5

LIMITES MÁXIMOS DE QUALIDADE DE ÁGUA PARA PROTEÇÃO SAÚDE PÚBLICA NO JAPÃO

CONSTITUINTE	LIMITE (mg/l)
Cádmio	0,01
Chumbo	0,1
Cromo ⁶⁺	0,05
Arsênio	0,05
Mercúrio Total	0,0005
Alquil Mercúrio	Não detetável

LIMITES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES NO JAPÃO

1 — Relacionados à substâncias tóxicas
(para indústrias e outras atividades designadas por uma Ordem de Gabinete)

TIPO DE SUBSTÂNCIA TÓXICA	LIMITES PERMISSÍVEIS POR LITRO EFLUENTE	PADRÕES DE KANAGAWA (mais restritos)
cádmio e seus compostos	0,1 mg de cádmio	não detetável
Chumbo e seus compostos	1 mg de chumbo	0,1 mg/1
cromo hexavalente e seus compostos	0,5 mg de cromo hexavalente	0,05 mg/1
arsênio e seus compostos	0,5 mg de arsênio	0,05 mg/1
mercúrio, metil mercúrio e outros compostos	0,005 mg de mercúrio	não detetável

2 — Relacionado à conservação meio ambiente
(estabelecimento com vazão média de 50 m³/dia ou mais)

ITEM	LIMITES PERMISSÍVEIS	PADRÕES DE KANAGAWA (mais restritos por lei)
Cobre	3 mg/1	1 mg/1
Zinco	5 mg/1	1 mg/1
Ferro solúvel	10 mg/1	0,3 mg/1
Manganês solúvel	10 mg/1	0,3 mg/1
Cromo	2 mg/1	0,1 mg/1

SUMÁRIO CRITÉRIOS AMERICANOS PARA QUALIDADE ÁGUA (valores em mg/l)

CONSTITUINTE	AGRICULTURA		ÁGUA DOCE		
	IRRIGAÇÃO	GADO	VIDA AQUÁTICA	VIDA SELVAGEM	ABASTECIMENTO PÚBLICO
Alumínio	5 20 (20 anos)	5			
Arsênio	0,10	0,2			0,1
Bário	0,1	sem limite			1,0
Berílio	0,5 (20 anos)				
Cádmio	0,01 0,05 (20 anos)	50 µg/l	0,03 (água dura) 0,004 (água mole)		0,01
Cromo	0,1 1,0 (20 anos)	1,0	0,03		0,05
Cobalto	0,05 5,0 (20 anos)	1,0			
Cobre	0,20	0,5	1/10 (0,1) 96h LC ₅₀		1
Ferro	5,0 20,0 (20 anos)	sem limite			0,3
Chumbo	50 - 10	0,1	0,03		0,05
Lítio	2,5 0,075				
Manganês	0,20 10,0 (20 anos)	sem limite			0,05
Mercúrio Inorgânico		1,0 µg/l	0,2µg/l conc. total 0,05µg/l conc. média 0,5µg/g total cinzas	0,5µg/g em peixes	0,002mg/l total
Mercúrio Orgânico			0,2µg/l total 0,05µg/l médio 0,5µg/g cinzas total		
Molibdênio	0,01 0,05	sem limite			
Níquel	0,2 2,0 (20 anos)		1/50(0,02) 96-h LC ₅₀		
Selênio	0,02	0,05			0,01
Prata					0,05
Vanádio		0,1			
Zinco		25	3/1000 (0,003) 96-hr LC ₅₀		

**LIMITES FRANCESES PARA ÁGUA CONSUMO HUMANO
CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS PERMITIDAS**

CONSTITUINTE	CONCENTRAÇÃO (mg/1)
Chumbo (como Pb)	0,1
Selênio (como Se)	0,05
Arsênio (como As)	0,05
Cromo (como Cr ⁶⁺)	não detetável
Cobre (como Cu)	1,0
Ferro (como Fe)	0,2
Magnésio (como Mg)	0,1
Zinco (como Zn)	5,0

PADRÕES ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE PARA ÁGUA POTÁVEL

CONSTITUINTE	CRITÉRIO	
Chumbo (como Pb)	0,1 mg/1	Máxima Concentração Permitida
Selênio (como Se)	0,05 mg/1	
Arsênio (como As)	0,2 mg/1	
Cromo (como Cr ⁶⁺)	0,05 mg/1	
	Permissível (mg/1)	Excessivo (mg/1)
Ferro (Fe)	0,3	1,0
Manganês (Mn)	0,1	0,5
Cobre (Cu)	1,0	1,5
Zinco (Zn)	5,0	15,0

SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES:

- 1 – Baseado no Artigo 4.º do Decreto 73030, de 30/10/73, item a, visando o estabelecimento de normas:
 - Desenvolver técnicas relativas a poluição gasosa dos aldeídos na atmosfera decorrentes da adição do álcool à gasolina.
 - Desenvolver técnicas relativas ao controle de poluição de metais pesados na atmosfera, decorrentes da queima do carvão brasileiro.
 - Investigar se na queima dos carvões brasileiros os metais pesados se distribuem igualmente entre as cinzas sólidas e o “fly ash” expedido pelas chaminés (particulados).
 - Investigar se os metais pesados contidos nas cinzas provenientes da queima de carvões brasileiros quando colocados em aterros são absorvidos e fixados pelas argilas ou são lixiviados e vêm a contaminar o lençol freático.
- 2 – Baseado no Art. 4.º do Dec. 73030, de 30/10/73 item a, combinado com item d, em acordo com o Ministério da Agricultura:
 - Verificar a existência de produtos que substituam total e eficazmente os produtos à base de mercúrio (alkyl-mercúrio) ainda usados no Brasil para a desinfecção de sementes e toletes de cana de açúcar.
- 3 – Apoiado no Art. 4.º do Dec. 73030, de 30/10/73 sugerimos efetuar levantamento do teor de chumbo no sangue de populações urbanas, trabalhadores de postos de gasolina, refinarias e terminais que operam com chumbo tetra-etila, por métodos micrométricos, a fim de se determinar a necessidade de:
 - Complementar a Portaria 0231 do MINTER com padrões de qualidade do ar no tocante a presença de chumbo.
 - Rever a Portaria 0013 do MINTER no tocante aos limites permissíveis (teor máximo) de chumbo para as águas da classe 2.
- 4 – Baseado no Decreto nº 76389, de 3/10/75, Artigos 1.º, 2.º, 3.º e 6.º em acordo com o Ministério da Agricultura:
 - Proibir a fabricação de BHC e se possível transformar tais fábricas para produção de “Lindane”.
- 5 – Idem, idem ao item acima e baseado ainda no Art. 7.º do mesmo Decreto:
 - Incrementar os trabalhos da FEEMA no tocante a fiscalização das indústrias que trabalham em cromo, hexavalente, que descartem seus resíduos na Baía da Guanabara.
 - Incrementar os trabalhos da CETESB no tocante a fiscalização das indústrias que trabalham com mercúrio na baixada santista.
- 6 – Que a SEMA organize um programa de distribuição de bolsas de estudos a nível de *mestrado e doutorado* a fim do capacitamento de recursos humanos de alto nível para o equacionamento e solução do problema advindo da poluição ambiental brasileira.
- 7 – Que a SEMA comece a fazer convênios com universidades e ou instituições brasileiras para o estudo da contaminação ambiental brasileira para futura criação de legislação baseada em dados “exclusivamente” nacionais.
- 8 – Recomenda-se que a SEMA estimule e assuma a coordenação de pesquisas sobre níveis orgânicos de chumbo e mercúrio na população infantil de regiões selecionadas. O conhecimento dos seus resultados irá permitir, não apenas um posicionamento adequado das autoridades competentes frente aos padrões internacionais, como a realização de medidas preventivas e/ou corretivas eficientes.
- 9 – Baseado em critérios científicos da “Environmental Protection Agency” dos Estados Unidos, que serve mundialmente como guia para o estabelecimento de normas, estabelecer normas e padrões de concentração no ar e na água para o asbesto e, no ar, para as seguintes substâncias:
 - Hidrocarbonetos
 - Benzeno
- 10 – É indispensável que os técnicos, nas várias unidades cooperadoras da SEMA, recebam informações melhores e mais completas sobre os aspectos de química, de saúde pública, de epidemiologia e de ecologia humana em relação aos metais pesados que estão sendo monitorados em suas respectivas unidades. Durante o Seminário ficou claro que, em certas unidades, alguns técnicos dispunham apenas de informações imprecisas, forne-

cidas por uma única fonte pessoal, levando-os a formar um conceito obscuro e errôneo sobre o assunto (o caso particular foi referente à poluição ambiental por mercúrio).

11 – Seria de todo conveniente uma central de ações na SEMA, através da formação de uma equipe multiprofissional (talvez a nível de consultoria) para *coordenar* a nível federal, a linha de atividades e o plano de trabalho para o estabelecimento das normas já mencionadas.

12 – Implementar junto aos órgãos estaduais responsáveis pela Proteção ao Meio-Ambiente medidas que estimulem a avaliação da qualidade de recursos hídricos “virgens” com o objetivo de se obter o perfil dessas águas regionais e o cadastramento nacional dos recursos hídricos. Esses dados seriam utilizados pela Comissão de adoção de critérios de qualidade.

13 – Estabelecimento de intercâmbio com outros Ministérios como Indústria e Comércio, Agricultura, Saúde, para tomada conjunta de uma só e coerente posição frente à problemática e à solucionática Metais Pesados, no que se refere a monitoramento.

14 – Devemos estar conscientes da dificuldade e talvez impossibilidade de as indústrias terem residual zero de certos metais pesados em seus efluentes, motivo pelo qual a legislação precisa não esquecer a necessidade de recuperação dos ecossistemas em especial dos aquáticos, e nessa etapa seria preciso um programa para avaliação do estado das águas, com programação de recuperação com as prioridades necessárias.

15 – Durante o Seminário, a parte de “Impactos dos Metais Pesados na Saúde” foi bem desenvolvida quanto ao mercúrio. Entretanto, não houve tempo para discutir, com a mesma intensidade, os problemas dos demais metais pesados. Por exemplo, quanto ao cádmio pouco foi discutido sobre os problemas ambientais e de saúde pública relacionados a este metal, no Brasil.

16 – De um modo geral, não se questionou, ou avaliou, no seminário, a qualidade dos dados e informações apresentados.

Parece-nos agora que o próximo passo a ser dado deveria ser o de proceder-se a um *levantamento geral* dos dados, e informações disponíveis (para os três casos; água, solo e ar), com os respectivos métodos ou técnicas de obtenção, acompanhados ainda de avaliações das qualidades tanto dos dados quanto dos métodos usados. Um tal levantamento poderia certamente ser realizado por um pequeno grupo de trabalho.

Os resultados desse levantamento permitiram ao nosso ver, a fixação de orientação geral para que grupos de pesquisas, já numa segunda etapa, pudessem, de forma eficiente e conjugada, proceder a levantamentos mais completos e confiáveis das qualidades do nosso meio ambiente, bem como acompanhar as evoluções dessas qualidades com o correr do tempo, com relação aos metais pesados.

Consideradas as características de pesquisas científicas envolvidas nesses levantamentos parece-nos da mais alta relevância para o País aproveitar-se aqui o enorme potencial de desenvolvimento científico-tecnológico contidas nessas atividades.

A melhor forma de explorar esse potencial parece-nos ser a de *estimular o envolvimento de grupos de pesquisas universitários* na matéria. Esse envolvimento teria que se dar dentro de alguma orientação geral, de forma a satisfazer-se tanto aos interesses acadêmicos como aos interesses urgentes da preservação – do nosso meio ambiente.

Estamos absolutamente convencidos da conveniência, necessidade e da viabilidade dessa união e esforços.

17 – Além do *monitoramento* para metais pesados, efetuar também a *Vigilância Sanitária* (Health Surveillance”), que consiste na avaliação e na interpretação dos dados obtidos pelo monitoramento.

18 – No caso específico do *mercúrio*, é indispensável dar grande ênfase às análises de peixes, situados no fim da cadeia alimentar, a fim de melhor observar a possível concentração do mercúrio metálico em uma região ou em um local determinado. Esta avaliação tem maior valor do que a simples análise de mercúrio na água ou no lodo, por indicar mais claramente a magnitude e a intensidade do problema.

19 – Considerando a importância das repercussões dos problemas ecológicos sobre a saúde humana, é indispensável a presença do médico nos grupos de estudo e grupos de decisão sobre o assunto.

20 – Considerando as características peculiares do organismo em desenvolvimento frente aos agravos ambientais, é indispensável a inclusão do pediatra entre os profissionais da saúde que intervêm no problema.

21 – O organismo infantil apresenta um comportamento diferente do adulto quanto a absorção, distribuição, metabolismo e excreção dos metais pesados, com conseqüente maior suscetibilidade aos seus efeitos tóxicos. Os estudos a respeito devem ser estimulados em nosso meio.

22 – As conseqüências da exposição aos metais pesados, particularmente chumbo e mercúrio, sobre o crescimento e desenvolvimento neuro-psicomotor da criança, são significativas. Recomenda-se que os estudos sobre este assunto sejam estimulados em nosso meio.

23 – Faz-se importante estabelecer uniformidade de metodologias de pesquisa não apenas quanto a equipamentos mas também quanto às técnicas de levantamento e tratamento de dados, se possível quanto quais representantes da flora e fauna deveriam ser objeto de estudo, de padronização de referências numéricas em um só dos sistemas de medidas e de confecção de tabelas, gráficos, uma vez que existem normas para tanto, normas que não vêm sendo observadas quando da redação de trabalhos.

24 – Ao sugerir especialmente equipamentos e metodologias o grupo não pode esquecer a realidade brasileira.

25 – Além do controle dos efluentes industriais e do tratamento das águas residuárias, seria conveniente que se fizesse o controle dos defensivos agrícolas que contenham metais pesados, através de Receituário a exemplo dos medicamentos que possuem venda controlada.

26 – Estimular a execução de análises, em peixes, do mercúrio total e do mercúrio metílico. Até o presente, todas as análises efetuadas no Brasil têm sido de mercúrio total. Com o doseamento também do mercúrio metílico é possível formar uma idéia bem clara da importância do problema em foco, pois é sob a forma metílica que o mercúrio apresenta grande tropismo para o sistema nervoso central, lesando-o de modo irreparável. Em todos os países europeus onde o problema de mercúrio é estudado, as análises incluem, invariavelmente, o doseamento quantitativo do mercúrio metílico. A "dose máxima tolerável semanal provisória", proposta pela O.M. S., estabelece limites para o mercúrio metílico e para o total.

27 – Criação de um Fundo de Amparo às Pesquisas Biológicas para financiamento de estudo e pesquisas que tenham como objetivo padronizar um sistema biológico de avaliação e controle de qualidade das águas continentais e marinhas, ou o controle ambiental.

28 – Implementação de estudos de bioensaio para avaliação da toxicidade aguda das substâncias de caráter tóxico e acumulativo e de substâncias tóxicas não persistentes no ambiente aquático sobre espécies isoladas dos sistemas hídricos regionais.

29 – estudo da toxicidade indireta de poluentes tóxicos e da ação de sinergismo sobre os componentes de uma cadeia trófica, avaliando-se a possibilidade de translocação dessas substâncias através dos diversos elos da cadeia.

30 – Estudos de avaliação do potencial de toxicidade dos efluentes industriais sobre microflora, microfauna e macrofauna nativas do corpo receptor.

31 – Criação de uma Comissão para racionalização e adoção de padrões e critérios de qualidade das águas continentais e marinhas segundo avaliação regional.

32 – Estudos e pesquisas que tenham como objetivo a obtenção de controles biológicos de pragas da agricultura nacional.

33 – Como trabalho inicial a equipe multiprofissional deveria informar sobre todas as possíveis formas – naturais e artificiais – de contaminação por metais ditos pesados para que, de posse de um levantamento das prováveis fontes de poluição, fosse viável um levantamento cadastral dos centros de contaminação.

34 – Esse levantamento deve ser feito qualitativamente mas, sempre que possível, também a nível quantitativo. Fonte alguma de poluição deve ser desprezada, mas uma avaliação quantitativa das fontes poluidoras é importante para o estabelecimento de prioridades, isto é, há que se tomar posição de ataque às grandes contaminadoras do meio ambiente.

35 – Poderá ser de grande valia para a equipe todo levantamento ou cadastramento existente (IBGE, FIESP, PREFEITURAS, SESI de São Paulo e similares de outros estados, CETESB de São Paulo e similares de outros estados) bem como as referências bibliográficas disponíveis, porém a equipe precisaria fazer também um *efetivo trabalho de campo*.

36 – Os estudos e pesquisas sobre os papéis dos metais-traços nas poluições ambientais no nosso País, de um modo geral, encontram-se ainda em fase incipiente, principalmente nos casos do solo e da atmosfera. A situação é bem melhor no caso da água, sobretudo quanto à contaminação por mercúrio;

37 – Estabelecer um maior contato com as universidades, visando efetuar estudos específicos em maior profundidade, bem como, o treinamento de técnicos de alto nível, especializados na área.

38 – Fomentar uma maior participação de indústrias e centros de tecnologia, no sentido de possibilitar o fornecimento de equipamentos nacionais menos onerosos, adequados à coleta de materiais e análise de metais pesados.

39 – Procurar determinar a trajetória crítica dos metais pesados em ecossistemas específicos.

40 – Parece-me que seria muito oportuno também que todos os que estejam envolvidos nessas pesquisas sobre meio ambiente e metais pesados sejam informados a respeito dos riscos e danos, bem como dos efeitos que todos os metais pesados podem causar seja ao homem seja a qualquer outra forma de vida.

41 – Como os centros de pesquisa em especial os universitários – embora possuam potencial humano ou de equipamento, carecem de recursos financeiros para seus trabalhos, seria conveniente duas atitudes simultâneas:

- que as universidades fornecessem sugestões e orientação para trabalhos técnicos e científicos sobre metais pesados.

- que fossem canalizados recursos financeiros para que as Universidades pudessem *efetivamente* colaborar nas pesquisas sobre metais pesados.

42 – Criação ou incremento de um Centro de Informações (semelhante ao que existia ou existe no IBDD) para divulgação das pesquisas no ramo, com a criação de um periódico que informasse sobre todos os trabalhos em andamento no Brasil, em geral sobre preservação do meio ambiente em particular a respeito de metais pesados.

43 – Através desse periódico não só toda a comunidade científica estaria informada do problema como suas atividades seriam dadas a conhecer aos órgãos que legislam ou fiscalizam.

44 – Faz-se necessária e urgente a criação de uma comissão encarregada de *toda e qualquer divulgação a nível populacional* porque como vêm sendo feitas as comunicações pelos órgãos da imprensa falada e escrita, a população está sendo apenas sensibilizada e freqüentemente alarmada sem necessidade. É preciso que os técnicos cheguem à população para que o assunto não seja apenas divulgado (freqüentemente errado, deturpado e talvez maldosamente) pelos leigos. Sensibilizar um povo sem educá-lo para atitudes, mostrar problemas sem lhes dar as soluções, não conduz à coisa alguma a não ser à insatisfação e angústia. Deixar de informá-lo é omissão. É preciso

26 – Estimular a execução de análises, em peixes, do mercúrio total e do mercúrio metálico. Até o presente, todas as análises efetuadas no Brasil têm sido de mercúrio total. Com o doseamento também do mercúrio metálico é possível formar uma idéia bem clara da importância do problema em foco, pois é sob a forma metálica que o mercúrio apresenta grande tropismo para o sistema nervoso central, lesando-o de modo irreparável. Em todos os países europeus onde o problema de mercúrio é estudado, as análises incluem, invariavelmente, o doseamento quantitativo do mercúrio metálico. A "dose máxima tolerável semanal provisória", proposta pela O.M. S., estabelece limites para o mercúrio metálico e para o total.

27 – Criação de um Fundo de Amparo às Pesquisas Biológicas para financiamento de estudo e pesquisas que tenham como objetivo padronizar um sistema biológico de avaliação e controle de qualidade das águas continentais e marinhas, ou o controle ambiental.

28 – Implementação de estudos de bioensaio para avaliação da toxicidade aguda das substâncias de caráter tóxico e acumulativo e de substâncias tóxicas não persistentes no ambiente aquático sobre espécies isoladas dos sistemas hídricos regionais.

29 – estudo da toxicidade indireta de poluentes tóxicos e da ação de sinergismo sobre os componentes de uma cadeia trófica, avaliando-se a possibilidade de translocação dessas substâncias através dos diversos elos da cadeia.

30 – Estudos de avaliação do potencial de toxicidade dos efluentes industriais sobre microflora, microfauna e macrofauna nativas do corpo receptor.

31 – Criação de uma Comissão para racionalização e adoção de padrões e critérios de qualidade das águas continentais e marinhas segundo avaliação regional.

32 – Estudos e pesquisas que tenham como objetivo a obtenção de controles biológicos de pragas da agricultura nacional.

33 – Como trabalho inicial a equipe multiprofissional deveria informar sobre todas as possíveis formas – naturais e artificiais – de contaminação por metais ditos pesados para que, de posse de um levantamento das prováveis fontes de poluição, fosse viável um levantamento cadastral dos centros de contaminação.

34 – Esse levantamento deve ser feito qualitativamente mas, sempre que possível, também a nível quantitativo. Fonte alguma de poluição deve ser desprezada, mas uma avaliação quantitativa das fontes poluidoras é importante para o estabelecimento de prioridades, isto é, há que se tomar posição de ataque às grandes contaminadoras do meio ambiente.

35 – Poderá ser de grande valia para a equipe todo levantamento ou cadastramento existente (IBGE, FIESP, PREFEITURAS, SESI de São Paulo e similares de outros estados, CETESB de São Paulo e similares de outros estados) bem como as referências bibliográficas disponíveis, porém a equipe precisaria fazer também um *efetivo trabalho de campo*.

36 – Os estudos e pesquisas sobre os papéis dos metais-traços nas poluições ambientais no nosso País, de um modo geral, encontram-se ainda em fase incipiente, principalmente nos casos do solo e da atmosfera. A situação é bem melhor no caso da água, sobretudo quanto à contaminação por mercúrio;

37 – Estabelecer um maior contato com as universidades, visando efetuar estudos específicos em maior profundidade, bem como, o treinamento de técnicos de alto nível, especializados na área.

38 – Fomentar uma maior participação de indústrias e centros de tecnologia, no sentido de possibilitar o fornecimento de equipamentos nacionais menos onerosos, adequados à coleta de materiais e análise de metais pesados.

39 – Procurar determinar a trajetória crítica dos metais pesados em ecossistemas específicos.

40 – Parece-me que seria muito oportuno também que todos os que estejam envolvidos nessas pesquisas sobre meio ambiente e metais pesados sejam informados a respeito dos riscos e danos, bem como dos efeitos que todos os metais pesados podem causar seja ao homem seja a qualquer outra forma de vida.

41 – Como os centros de pesquisa em especial os universitários – embora possuam potencial humano ou de equipamento, carecem de recursos financeiros para seus trabalhos, seria conveniente duas atitudes simultâneas:
– que as universidades fornecessem sugestões e orientação para trabalhos técnicos e científicos sobre metais pesados.

– que fossem canalizados recursos financeiros para que as Universidades pudessem *efetivamente* colaborar nas pesquisas sobre metais pesados.

42 – Criação ou incremento de um Centro de Informações (semelhante ao que existia ou existe no IBDD) para divulgação das pesquisas no ramo, com a criação de um periódico que informasse sobre todos os trabalhos em andamento no Brasil, em geral sobre preservação do meio ambiente em particular a respeito de metais pesados.

43 – Através desse periódico não só toda a comunidade científica estaria informada do problema como suas atividades seriam dadas a conhecer aos órgãos que legislam ou fiscalizam.

44 – Faz-se necessária e urgente a criação de uma comissão encarregada de *toda e qualquer divulgação a nível populacional* porque como vêm sendo feitas as comunicações pelos órgãos da imprensa falada e escrita, a população está sendo apenas sensibilizada e freqüentemente alarmada sem necessidade. É preciso que os técnicos cheguem à população para que o assunto não seja apenas divulgado (freqüentemente errado, deturpado e talvez maldosamente) pelos leigos. Sensibilizar um povo sem educá-lo para atitudes, mostrar problemas sem lhes dar as soluções, não conduz à coisa alguma a não ser à insatisfação e angústia. Deixar de informá-lo é omissão. É preciso

que não sejamos omissos e que consciente e didaticamente conscientizemos as pessoas dos riscos que correm, e principalmente da necessidade de proteção dos ecossistemas e de proteção dos indivíduos.

46 – No próximo Seminário ser destinado uma tarde para trabalhos de grupos para listar as sugestões e recomendações que seriam discutidas em plenário. Essa atividade fomentaria uma maior interação entre participantes e uma maior dinâmica no plenário.

47 – Estimular novos encontros entre os vários estudiosos do tema para apresentação de trabalhos e debates a nível mais detalhado de, por exemplo, problemática de análise, coleta, critérios e padrões pouco debatidos ainda.

48 – Que não só membros do governo e universidades sejam convidados a participarem, mas também aqueles cientistas ligados à indústria.

49 – Que seja também instituído um encontro versando sobre pesticidas e também com a regularidade de um por ano em âmbito nacional.

50 – Que os encontros sobre metais pesados sejam realizados com a regularidade de pelo menos um por ano em âmbito nacional.

ENCERRAMENTO:

Eduardo Maia Nogueira
Secretaria Adjunta de Ciência e Tecnologia

É para mim muito gratificante agradecer em nome do Secretário do Meio Ambiente a participação e a colaboração de cada um dos senhores neste Seminário. O objetivo de promover o intercâmbio de informações entre técnicos e instituições que desenvolvem trabalhos relacionados com Metais Pesados, foi plenamente alcançado. Não foi possível reunir o universo das pesquisas e informações existentes no País mas acredito que aqui estava representada a maioria, pelo menos os trabalhos mais importantes que vêm sendo desenvolvidos. De modo que eu agradeço, mais uma vez, a cada um dos senhores pela contribuição e participação neste Seminário.

Data Início:
Processo: 1.00 - Decisão
Data Término: 29-7-82