

Série  
Cadernos de Referência  
Ambiental  
v. 1

# Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos

*Elizabeth S. Nascimento*  
Doutor

*Alice A. M. Chasin*  
Doutor



Salvador  
2001

**Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 1**

**Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**

Copyright © 2001 Centro de Recursos Ambientais - CRA

Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 5988 de 14/12/73.

Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida ou transmitida sem autorização prévia por escrito da Editora, sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos, gravações ou quaisquer outros.

**GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA  
CÉSAR BORGES**

**SECRETARIA DO PLANEJAMENTO,  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
LUIZ CARREIRA**

**CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA  
FAUSTO AZEVEDO**



**Catalogação na Fonte do Departamento Nacional do Livro**

N194e

Nascimento, Elisabeth de Souza.

Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos /  
Elisabeth S. Nascimento, Alice A. M. Chasin. -  
Salvador : CRA, 2001.

176 p. ; 15 x 21cm. - (Cadernos de referência  
ambiental ; v. 1)

ISBN 85-88595-07-9

1. Mercúrio - Aspectos ambientais. 2. Mercúrio -  
Toxicologia. I. Chasin, Alice Aparecida da Matta. II.  
Centro de Recursos Ambientais (BA) III. Título. IV.  
Série.

CDD - 363.738

**CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA**

Rua São Francisco, 1 - Monte Serrat

42425-060 – Salvador - BA - Brasil

Tel.: (0\*\*71) 310-1400 - Fax: (0\*\*71) 314-1414

cra@cra.ba.gov.br / www.cra.ba.gov.br

**O** Estado da Bahia vem buscando, ao longo do tempo, evoluir nas suas propostas de conciliar crescimento econômico e respeito à ecologia, consciente de que essa evolução é pautada no avanço dos conhecimentos científicos e tecnológicos sobre a complexidade que permeia o uso e a conservação dos recursos naturais.

Continuando nessa linha, o Governo do Estado, através da Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia - SEPLANTEC e do Centro de Recursos Ambientais - CRA, coloca à disposição da sociedade a publicação deste importante conjunto de monografias sobre a ecotoxicologia dos principais metais e seus compostos, numa série de sete volumes, certo de que será de grande valia para o planejamento das ações e tomada de decisões relacionadas à proteção e ao controle ambientais.

Ademais, com esta publicação o CRA consolida, através do NEAMA, um núcleo de geração de idéias e organização do conhecimento para a formação de capacidade técnico-científica em gestão ambiental, dando um passo fundamental na melhoria permanente das políticas públicas, com vistas à conservação do patrimônio ambiental da população baiana.

*Governo do Estado da Bahia*

*César Borges*

Governador

**O**s desafios enfrentados para a conservação dos recursos naturais requerem uma nova visão ética, alicerçada na concepção do meio ambiente em sua totalidade, considerando a inter-relação dos elementos naturais, os elementos construídos e todos os aspectos envolvidos na questão ambiental, sob o enfoque da sustentabilidade.

A sociedade vem exigindo, a cada dia, soluções inovadoras pautadas no conhecimento técnico-científico da complexidade que envolve o uso e a conservação dos recursos ambientais e a manutenção da vida no nosso planeta.

Disseminando conhecimentos sobre a questão ambiental, o Centro de Recursos Ambientais, autarquia vinculada à Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, coloca à disposição da sociedade baiana esta publicação do Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente - NEAMA, reunindo um conjunto de informações de alto conteúdo científico, como contribuição ao avanço tecnológico para a melhoria dos processos produtivos, visando à redução contínua dos impactos no ambiente.

Ao lançar esta publicação, a primeira de uma série, nosso propósito é oferecer à sociedade informações que contribuam para a transformação humana e social voltada para a construção da sociedade sustentável.

*Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia*

*Luiz Carreira*  
Secretário

**O**s metais apresentam uma longa e remota intimidade com a história da humanidade. Não fossem eles, seja por uma beleza encantadora, seja por características imediatamente úteis em cada momento próprio, e, por óbvio, não teríamos chegado até aqui, pelo menos na forma como hoje nos conhecemos.

Presentes nas ferramentas que permitiram grandes saltos evolutivos, presentes em processos de magia, nas artes também, e depois nas ciências, eles são, indubitavelmente, parceiros na grande escalada humana.

Mas apesar de tanta e tão extensa convivência, nem todos os registros são positivos. Isto é, muitos dos metais, ao lado de seus indiscutíveis benefícios, também se mostram associados a um legado de injúrias e dores, no plano coletivo e no individual. A bem da verdade, esses fatos negativos não derivaram de malignidades inerentes aos metais, porém de usos inadequados que, por várias vezes, deles foram feitos.

A pergunta que então se explicita é se podem eles, além de suas vantagens, muitas já bem conhecidas e dominadas, trazer embutidas quantidades de perigo e de ameaça. A resposta é sim. A pergunta subsequente automática fica sendo: e como tirar cada proveito de seu uso impedindo simultaneamente qualquer possibilidade ameaçadora?

Aí a resposta é uma só: conhecimento, o qual precisa ser permanentemente buscado e atualizado.

Eis o propósito desses sete volumes que inauguram a série *Cadernos de Referência Ambiental*, publicação do Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente (NEAMA), do CRA, cobrindo mercúrio, cobre, chumbo, ferro, cromo, cádmio e manganês.

Construir e estimular inteligência de gestão ambiental é o propósito do NEAMA. Tal missão se coaduna com o que acabamos de antes escrever. Destarte, poderíamos resumir assim: essa é uma modesta

contribuição para melhor virmos a entender, no ambiente local, a ecocinética e a ecodinâmica de alguns metais de nosso interesse imediato. Esses textos, ora entregues à comunidade, todos de alta qualidade científica, fazem parte de um grande esforço para planejar as ações de gerenciamento de suas presenças em nossos compartimentos ambientais. As revisões monográficas devem-se seguir medidas concretas de determinação e vigilância ambientais e de inventário do uso corrente.

É motivo de múltiplo júbilo poder redigir esta singela nota. Primeiro, por um dia haver tido a pretensão de ser um profissional dessa especialidade: ecotoxicólogo. Segundo, por estar vivendo a honrosa oportunidade de liderar o CRA, quando a instituição lança ousados projetos de aprimoramento da gestão ambiental, inclusive no que concerne à produção, sistematização e circulação de informações técnico-científicas.

E, em terceiro lugar, por apresentar aos leitores um conjunto de textos produzidos por oito especialistas, de respeitáveis currículos em toxicologia e comprovadas experiências profissionais, e que nos têm distinguido com suas amizades.

Poucas vezes na história dos órgãos ambientais do país houve a feliz reunião dos fatores que levaram a este importante produto agora lançado pelo CRA. Que seu valor e sua utilidade atinjam a todos quanto estão empenhados em construir e garantir um ambiente melhor.

*Centro de Recursos Ambientais*

*Fausto Azevedo*

Diretor Geral



O Centro de Recursos Ambientais - CRA, ao criar o Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente - NEAMA, dá um passo significativo na busca da excelência técnico-científica sobre as questões ambientais e do desenvolvimento sustentável no Estado da Bahia.

As monografias sobre a ecotoxicologia dos metais Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês e Mercúrio marcam o início da publicação, pelo NEAMA, da Série Cadernos de Referência Ambiental, que divulgará o conhecimento técnico-científico de interesse das universidades, institutos de pesquisas, empresas, organizações governamentais e não governamentais como subsídio às ações e programas governamentais e privados e da sociedade, cujo desenvolvimento interfere na conservação e na qualidade ambientais.

Esta publicação fornece uma base sólida sobre a identificação de cada metal e seus compostos; as propriedades físico-químicas; a ocorrência, o uso e as fontes de exposição; o transporte, a distribuição e a transformação no meio ambiente; os padrões de contaminação ambiental e da exposição humana; as formas tóxicas e os efeitos à saúde; a avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Ao disponibilizar as investigações desenvolvidas por especialistas das diversas áreas do conhecimento, cumpre o NEAMA o seu papel de promover e apoiar o desenvolvimento de pesquisas em ciências ambientais, proporcionando a qualificação do capital humano e institucional em práticas aplicadas à gestão dos recursos naturais, inserindo a temática ambiental no âmbito da sociedade.

***Centro de Recursos Ambientais***

*Teresa Lúcia Muricy de Abreu*

Diretora de Recursos Ambientais

## *SOBRE OS AUTORES*

### *Elizabeth de Souza Nascimento*

Farmacêutica-bioquímica pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Mestre em Análises Clínicas e Toxicológicas (FCF/USP). Doutor em Ciência dos Alimentos, área de Bromatologia (FCF/USP). Professor Assistente Doutor do Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas e Coordenadora dos Cursos de Toxicologia Básica e Sistemas de Garantia de Qualidade da Graduação (FCF/USP). Ministra os cursos de Pós-Graduação “Fundamentos da Avaliação da Toxicidade e Gerenciamento de Risco” e “Toxicologia e Análises Toxicológicas” da FCF/USP; “Toxicologia Ambiental” e “Metodologia da Investigação Científica” da Universidade Mackenzie. Ministra o curso de Especialização “Toxicologia Básica e Ocupacional” da Faculdade de Medicina/USP, da Escola Paulista de Medicina e da Universidade Mackenzie.

### *Alice Aparecida da Matta Chasin*

Farmacêutica-bioquímica pela Universidade Estadual Paulista. Mestre em Análises Toxicológicas pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Desenvolveu parte de seu programa de doutorado no *Center for Human Toxicology* da *University of Utah* (USA), com bolsa de estudos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Doutor em Toxicologia (FCF/USP). Perito Criminal Toxicologista no Núcleo de Toxicologia Forense do Instituto Médico Legal do Estado de São Paulo. Professor Titular de Toxicologia no Curso de Farmácia e Bioquímica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas e Bioquímicas “Oswaldo Cruz”, responsável pelas disciplinas Toxicologia Geral, Toxicologia Industrial e Gestão da Qualidade; membro da *The International Association of Forensic Toxicologists* (TIAFT) e representante da entidade no Brasil. Orientadora do Curso de Pós-Graduação (FCF/USP).

*PRODUÇÃO DE MONOGRAFIA*

# InterTox

www.intertox.com.br  
intertox@uol.com.br

*COORDENAÇÃO TÉCNICA*

Alice A. M. Chasin

*COORDENAÇÃO ADMINISTRATIVA*

Moysés Chasin

*TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO*

Marcus E. M. da Matta

*PRODUÇÃO EDITORIAL*



alquimed@svn.com.br

*COORDENAÇÃO EDITORIAL*

*E PROJETO GRÁFICO*

Ricardo Baroud

*REVISÃO DE TEXTOS*

Ana Maria S. F. Teles

*PRODUÇÃO ARTÍSTICA*

lynunesmaia@bol.com.br

*CONCEPÇÃO, COORDENAÇÃO*

*E CAPA*

Magaly Nunesmaia

*CAPA E ILUSTRAÇÕES*

Antonello L'Abbate

*PRODUÇÃO GRÁFICA*



*COORDENAÇÃO E IMPRESSÃO GRÁFICA*

Jeffrey Bittencourt Ordine

*EDITORAÇÃO ELETRÔNICA*

Patrícia Chastinet

# *Índice*

---

<b>1 Identificação do metal e seus compostos.....</b>	<b>17</b>
1.1 Sinônimos e nomes comerciais.....	18
1.2 Identificadores.....	18
1.3 Aspecto e forma.....	19
<b>2 Propriedades físico-químicas.....</b>	<b>23</b>
<b>3 Ocorrência, uso e fontes de exposição.....</b>	<b>29</b>
3.1 Ciclo e ocorrência na natureza.....	30
3.2 Produção.....	31
3.3 Uso industrial.....	33
3.4 Fontes de contaminação ambiental.....	35
3.4.1 Naturais.....	35
3.4.2 Antropogênicas.....	38
3.5 Contaminação ambiental.....	41
3.5.1 Ar.....	41
3.5.2 Água.....	42
3.5.3 Solo.....	46
<b>4 Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente.....</b>	<b>47</b>
4.1 Transporte ambiental e distribuição.....	48
4.1.1 Ar.....	48
4.1.2 Água e sedimento.....	50
4.1.3 Solo.....	58
4.1.4 Efluentes e lodo de esgoto.....	59

4.1.5 Biodegradação e degradação abiótica.....	60
4.2 Bioacumulação.....	60
4.2.1 Microrganismos.....	61
4.2.2 Plantas e animais aquáticos.....	62
4.2.3 Plantas e animais terrestres.....	69
4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados.....	72
<b>5 Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana.....</b>	<b>77</b>
5.1 Exposição ambiental.....	78
5.1.1 Ar.....	78
5.1.2 Solo, água e sedimento.....	79
5.1.3 Biota aquática e terrestre.....	80
5.2 Exposição da população em geral.....	81
5.2.1 Ar.....	81
5.2.2 Alimentos e bebidas.....	83
5.2.3 Níveis de mercúrio encontrados na população.....	86
5.3 Exposição ocupacional.....	86
5.4 Ingresso corpóreo humano total.....	93
<b>6 Formas tóxicas e efeitos à saúde.....</b>	<b>97</b>
6.1 Trato gastrintestinal.....	104
6.2 Sistema nervoso central.....	104
6.3 Sistema nervoso periférico.....	105
6.4 Sistema cardiovascular.....	105
6.5 Pulmões.....	106
6.6 Sistema renal.....	106
6.7 Sistema hematopoético.....	107
6.8 Pele.....	107
6.9 Sistema imunológico.....	108
6.10 Sistema reprodutor e teratogênese.....	109
6.11 Mutagenicidade.....	110
6.12 Efeito carcinogênico.....	110
6.13 Efeitos oculares.....	111
<b>7 Toxicocinética.....</b>	<b>113</b>
7.1 Absorção.....	114

7.2 Distribuição e armazenamento.....	115
7.3 Transporte através da placenta.....	117
7.4 Biotransformação.....	119
7.5 Eliminação.....	120
<b>8 Toxicodinâmica.....</b>	<b>123</b>
<b>9 Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.....</b>	<b>127</b>
<b>10 Metodologia analítica.....</b>	<b>135</b>
<b>11 Gestão de resíduos.....</b>	<b>145</b>
<b>12 Conclusões e recomendações.....</b>	<b>153</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>157</b>



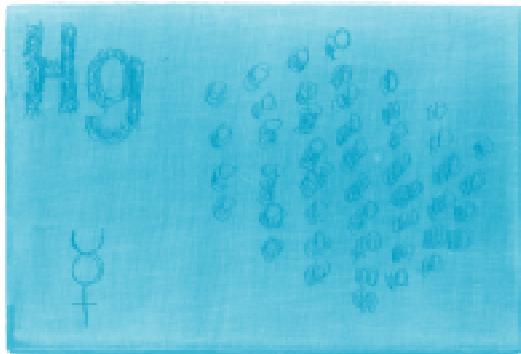
## ***Lista de Tabelas***

---

TABELA 1 – Formas orgânicas e inorgânicas do mercúrio .....	21
TABELA 2 – Alguns exemplos de abundância do Hg em diversos substratos.....	30
TABELA 3 – Produção de mercúrio e os países que o produzem .....	32
TABELA 4 – Potenciais incrementos na concentração de metais no solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura .....	60
TABELA 5 – Concentrações de mercúrio nas dietas totais e nos diversos grupos de alimentos ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ peso seco) .....	85
TABELA 6 – Exposição humana ao mercúrio - IBE total no cabelo ( $\mu\text{g}/\text{g} = \text{ppm}$ ).....	87
TABELA 7 – Valores de referência de mercúrio em pessoas não expostas.....	88
TABELA 8 – Limites de Exposição Ocupacional (LEO) para o mercúrio e seus compostos em $\text{mg}/\text{m}^3$ .....	88
TABELA 9 – Indicadores Biológicos de Exposição (IBEs) e Indicadores Biológicos Máximos Permitidos (IBMPs) para os compostos de mercúrio.....	92
TABELA 10 – Relação entre as concentrações de Hg no ar, na urina e no sangue e os efeitos associados à exposição ambiental em populações.....	96

TABELA 11 – Métodos usados nas determinações de espécies de Hg.....	143
TABELA 12 – Tratamento de pequenas quantidades de resíduos contendo diferentes sais de mercúrio e seu respectivo custo.....	147

O mercúrio é o único metal líquido existente. Conhecido desde a antigüidade, sua designação em latim, *hydrargyrum*, significa prata líquida, com a qual se assemelha



*Esboço da estrutura cristalina*

---

*gravação em metal*

# 1

## *Identificação do metal e seus compostos*

## **1.1 Sinônimos e nomes comerciais**

- Mercúrio coloidal
- Mercúrio elementar
- Mercúrio metálico
- Hidrargírio
- Prata líquida
- *Hidrargyrum ou argentum vivum* (latim)
- *Mercury* (inglês)
- *Kwik ou quecksilber* (alemão)
- *Mercure* (francês)
- *Mercurio* (italiano)

## **1.2 Identificadores**

- Nome químico: Mercúrio
- Fórmula molecular: Hg
- Nº CAS - 7439-97-6 (mercúrio elementar)
- Nº NIOSH RTECS - OV4550000
- Nº DOT - 2809
- Nº HSDB - 1208
- Números e nomes de expedição:
  - UN 2024 (compostos mercuriais, líquidos)
  - UN 2025 (mercúrio, sólido)
- IMO 6.1 (compostos mercuriais, líquidos ou sólidos)
- Nº CAS de outros compostos mercuriais:
  - 7487-94-7 bicloreto de mercúrio
  - 3823-63-2 azida mercurial
  - 7783-30-4 iodeto de mercúrio
  - 592-04-1 cianeto de mercúrio

- 12136-15-1 nitrito de mercúrio
- 1191-80-6 oleato de mercúrio

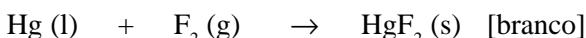
### **1.3 Aspecto e forma**

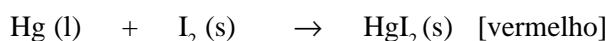
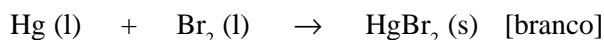
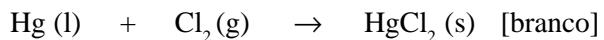
O mercúrio é um metal pesado de aspecto argênteo, inodoro, cujo símbolo Hg deriva do latim *hydrargyrum*, que, normalmente, é encontrado em dois estados de oxidação. Na sua forma elementar é um líquido denso, prateado, nas condições normais de temperatura e pressão. Pertence à família química dos metais do grupo IIb, da Tabela Periódica, juntamente com o cádmio e o zinco. Apresenta os seguintes isótopos naturais com as respectivas abundâncias: 202 (29,80%), 200 (23,13%), 199 (16,84%), 201 (13,22%), 198 (10,02%), 204 (6, 85%) e 196 (0,14%) (HSDB, 2000).

As formas nas quais pode ser encontrado são: mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ), mercúrio (I) e mercúrio (II), nas quais os átomos perdem um ou dois elétrons, respectivamente, formando o mercúrio mercuroso ( $\text{Hg}_2^{++}$ ) e o mercúrio mercúrico ( $\text{Hg}^{++}$ ). Estes dois últimos, mercuroso e mercúrico, formam diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os compostos formados a partir do mercúrio (II) são mais abundantes que aqueles formados a partir do (I) e são encontrados na forma de cloreto, nitratos e sulfatos, como os representados a seguir:

- Fluoretos:  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{F}_2$
- Cloreto:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- Brometos:  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$
- Iodetos:  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$
- Hidretos:  $\text{HgH}_2$
- Óxidos:  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$
- Sulfetos:  $\text{HgS}$
- Selenitos:  $\text{HgSe}$
- Teluritos:  $\text{HgTe}$
- Nitratos:  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Esses compostos podem ser formados por meio das seguintes reações químicas:





Os sais mais importantes são cloreto de mercúrio  $\text{HgCl}_2$ , um sublimado corrosivo muito tóxico, cloreto mercuroso  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , calomelano, ocasionalmente ainda usado na medicina, fulminato de mercúrio  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , detonador usado em explosivos, e sulfeto de mercúrio  $\text{HgS}$ , de cor vermelha, usado como pigmento em tintas (HSDB, 2000).

Formam, também, uma classe de inegável importância que é a dos organomercuriais, ligados a pelo menos um átomo de carbono originando compostos do tipo  $\text{RHgX}$  e  $\text{RHgR}'$ , onde R e R' representam radicais orgânicos e X uma variedade de ânions. A ligação Hg-C é quimicamente estável e não se rompe em meio aquoso contendo ácidos e bases fracos. Os R e R' são, freqüentemente, radicais alquila, fenila e metoxietila. Os compostos contendo radicais X, na forma de sulfato e nitratos, tendem a ser solúveis na água, enquanto o cloreto forma compostos de maior lipossolubilidade, como será visto a seguir. É importante ressaltar que os compostos organomercuriais são os mais considerados, do ponto de vista toxicológico, por sua toxicidade. Os que causam maior preocupação são os ligados aos radicais alquila de cadeia curta, onde o mercúrio se liga aos grupos metila, etila e propila (WHO, 1989). Os compostos organomercuriais têm aparências distintas e os odores que emitem variam de acordo com os radicais alquilas aos quais estão ligados (NIOSH, 1997).

Algumas vezes, o termo genérico metilmercúrio (metilmercúrio) é usado para representar os compostos monometilmecuriais. Em alguns casos, a identidade exata destes compostos não é conhecida, exceto que contêm o cátion metilmercúrio,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , associado tanto a um simples ânion como o cloreto, ou a moléculas de alto peso molecular, tais como proteínas, com cargas negativas ou positivas (WHO, 1990).

A TABELA 1 apresenta as formas de mercúrio mais comumente encontradas na natureza e as geradas por meio da atividade antropogênica.

**TABELA 1** – Formas orgânicas e inorgânicas do mercúrio

<b>Inorgânicas</b>	
- Metálico	Hgº
- Sais mercurosos	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
- Sais mercúricos	HgCl <sub>2</sub>
<b>Orgânicas</b>	
- Compostos de alquilmercúrio	CH <sub>3</sub> HgCl
- Compostos de arilmmercúrio	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCl
- Compostos de alcoxiarilmmercúrio	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> HgCl

FONTE – CLARKSON, 1976, apud QUEIROZ, 1995



*Utilizado na fabricação de termômetros,*



*tem a propriedade de não aderir às paredes do tubo*

---

## 2

# *Propriedades físico-químicas*

As seguintes especiações foram propostas por LINDQVIST et al. (1984), apud WHO (1991), que dividiram os compostos mercuriais em:

- voláteis: mercúrio elementar,  $\text{Hg}^{\circ}$  e metilmercúrio,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ;
- espécies reativas particuladas solúveis em água:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgX}_2^-$ ,  $\text{HgX}_3^-$ ,  $\text{HgX}_4^{2-}$  (onde X =  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ ),  $\text{HgO}$  em partículas aerossóis, complexos de  $\text{Hg}^{2+}$  com ácidos orgânicos;
- espécies não reativas:  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  e outros compostos organomercuriais,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgS}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  ligado ao enxofre em fragmentos de matéria húmica.

O mercúrio elementar, é a forma mais volátil dos compostos mercuriais, porém, o dimetilmercúrio também pode volatilizar-se. Alguns complexos como o  $\text{HgCl}_2$  e o  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  podem apresentar-se na forma gasosa, sendo relativamente estáveis em água de chuva ou na neve, além de águas de rios. A forma mais freqüentemente encontrada na água do mar é o  $\text{HgCl}_4^{2-}$ .

Os compostos mercuriais tendem a apresentar solubilidade em água bastante variada. Por exemplo, o mercúrio elementar a 30°C apresenta uma solubilidade de 2  $\mu\text{g/L}$ ; o cloreto mercuroso a 25°C, 2 mg/L; o cloreto mercúrico a 20°C, 69 g/L. A solubilidade do cloreto de metilmercúrio em água é maior que a do cloreto mercuroso em aproximadamente três ordens de grandeza, devido à alta solubilidade do cátion metilmercúrio em água (HSDB, 2000; WEBELEMENTS™, 2001; WHO, 1978; WHO, 1991; WHO, 1989). O íon mercuroso tem baixa estabilidade em soluções aquosas, dissociando-se rapidamente em íon mercúrico e mercúrio elementar. A solubilidade em água aumenta na seguinte ordem: mercúrio elementar < cloreto mercuroso < cloreto de metilmercúrio e cloreto mercúrico.

As propriedades físico-químicas dos compostos mercuriais inorgânicos estão intimamente relacionadas ao ânion ao qual o metal se liga: assim, o nitrato e sulfato de mercúrio, por exemplo, possuem elevada hidrossolubilidade, enquanto o cloreto de mercúrio é bastante solúvel em solventes orgânicos.

Algumas espécies de mercúrio são solúveis em solventes apolares, entre eles o mercúrio elementar e os alquilmercuriais.

O Hg é solúvel em solução de ácido nítrico, é insolúvel em ácido clorídrico diluído, bem como em brometo e iodeto de hidrogênio e ácido sulfúrico (HSDB, 2000). Ressalta-se que o metal, ao reagir com ácido nítrico ou ácido sulfúrico a quente e soluções de amônia, forma uma base de Millon –  $\text{Hg}_2\text{NOH}$ . A solubilidade do Hg em pentano é de 2,7 mg/L.

HURSH (1985), apud WHO (1991), demonstrou que os vapores de mercúrio são mais solúveis no plasma, sangue total e hemoglobina do que em água destilada ou solução salina isotônica.

O Hg causa graves problemas de corrosão, devido a alta mobilidade, a tendência à dispersão e a facilidade com que forma amálgamas ou ligas com a maioria dos metais, exceto o ferro. Cuidados especiais devem ser tomados em relação ao cobre, pois o Hg apresenta alta reatividade com este metal e suas ligas. Forma uma massa maleável que pode ser cortada com faca (HSDB, 2000; WHO, 1978; WHO, 1991; WHO, 1989).

#### • Estabilidade e reatividade

O mercúrio é perigoso quando aquecido, pois emite fumos altamente tóxicos.

Em relação à capacidade reativa do metal, incompatibilidades e eventuais produtos de combustão, sabe-se que o Hg na presença de cálcio forma amálgama na temperatura de 390°C e reage com acetileno, amônia, dióxido de cloro, azidas, carbeto de sódio, cobre, lítio e rubídio. Com estes últimos, produz reações exotérmicas violentas com possibilidade de explosões. No solo, as misturas de carbeto de sódio e mercúrio, alumínio, chumbo e ferro podem produzir vigorosas reações. O Hg líquido em contato com dióxido de cloro explode violentamente e pode causar reações perigosas quando aquecido (HSDB, 2000).

É incompatível com diiodofosfeto de boro, óxido de etileno, metilazida, metilsilano, oxigênio, oxidantes e tetracarbonila de níquel. Embora a amônia pura não reaja com o Hg mesmo em pressões de 340 kbar a 200°C, a simples presença de traços de água pode acarretar a formação de compostos explosivos, que podem explodir

durante a despressurização do sistema (CHEMINFO-CCOHS, 2000; HSDB, 2000).

Os átomos de mercúrio ligados ao carbono variam em termos de estabilidade; geralmente, as ligações em compostos alifáticos são mais estáveis que em compostos aromáticos (CHEMINFO-CCOHS, 2000; HSDB, 2000).

Atualmente, são conhecidos mais de 400 fenóis mercuriais e derivados alquilados de mercúrio. Os três grupos importantes mais comumente usados industrialmente são os álcalis, os hidrocarbonetos aromáticos ou arilas e os alcoxialquilas. Os radicais acetato, nitrato, oleato, propionato e benzoato podem ligar-se ao fenilmercúrio, exemplificando os compostos arilmerculários (HSDB, 2000).

No armazenamento de recipientes que contenham Hg e seus compostos deve-se considerar a proteção contra danos físicos, a ventilação do local e a distância de compostos azidas, além dos metais reativos acima descritos. É importante lembrar que o Hg é levemente volátil em condições normais de temperatura e pressão e que, com a umidade do ar, pode oxidar-se lentamente formando óxido mercuroso (HSDB, 2000).

Os compostos mercuriais apresentam a volatilidade como característica a ser considerada. Assim, os seguintes valores estão associados à volatilidade a 24°C *versus* a concentração de Hg encontrada na atmosfera:

- sulfeto de Hg em ar seco: 0,10 µg/m<sup>3</sup>
- sulfeto de Hg em ar úmido: 5,0 µg/m<sup>3</sup>
- óxido de Hg: 2,0 µg/m<sup>3</sup>
- iodeto de Hg em ar seco: 150 µg/m<sup>3</sup>
- cianeto de Hg: 15,0 µg/m<sup>3</sup>
- fluoreto de Hg: 20,0 µg/m<sup>3</sup>
- acetato de fenilmercúrio sólido: 140 µg/m<sup>3</sup>
- nitrato de fenilmercúrio: 27 µg/m<sup>3</sup>

A pressão de vapor de  $2 \times 10^{-3}$  mmHg a 25°C é suficientemente alta para produzir concentrações perigosas na atmosfera, à temperatura ambiente (HSDB, 2000). A atmosfera saturada a 20°C contém aproximadamente 15 mg/m<sup>3</sup>, que é 300 vezes maior do que o valor recomendado como limite de exposição ocupacional de 0,05 mg/m<sup>3</sup> (WHO,

1980). A 24°C a atmosfera saturada contém aproximadamente 18 mg/m<sup>3</sup> de Hg. O vapores apresentam-se no estado monoatômico. O calor de vaporização é de 14,652 kcal/mol a 25°C (HSDB, 2000).

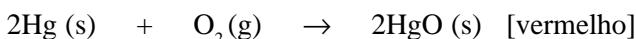
A seguir, são apresentadas outras propriedades físico-químicas relevantes do mercúrio:

- Número atômico: 80
- Massa atômica relativa: 200,61
- Ponto de fusão: -38,9°C
- Ponto de ebulação: 356,9°C
- Densidade relativa: 13,6 (água = 1)
- Gravidade específica: 13,456 (20°C)
- Pressão de vapor: 9,16 Pa (0,0012 mmHg)
- Fator de conversão: 1 ppm = 1 mg/kg = 5 µmol/kg
- Absorção à luz ultravioleta: 2.537 Å
- Volume molar: 14,09/cm<sup>3</sup>
- Velocidade do som: 1.407/ms<sup>-1</sup>
- Propriedades de elasticidade: módulo Bulk = 25/Gpa
- Dureza do mineral: 1,5
- Resistência elétrica: 96 µΩ
- Índice de refração: 1,000933
- Viscosidade dinâmica: 1,55 Pa.s a 20°C
- Moche OBS: unidade de viscosidade dinâmica = Pa.s
- Tensão superficial: 484 dines/cm (25°C)
- Temperatura e pressão críticas: 1.462°C e 1.587 atm
- Resistividade elétrica: 95,76 µΩ.cm (20°C)

(HSDB, 2000; WEBELEMENTS™, 2001; WHO, 1978; WHO, 1989; WHO, 1990; WHO, 1991)

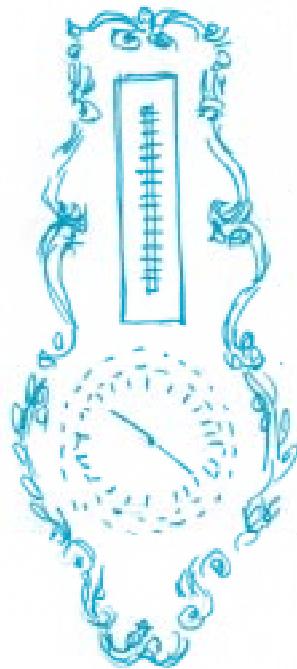
O Hg forma amalgamas com ouro, prata, cádmio (1Cd:4Hg) e latão, sendo que esta característica é a responsável por uma das causas de contaminação ambiental desse composto (HSDB, 2000).

O mercúrio metálico reage com o ar na temperatura de 350°C formando óxido de Hg (II):





*O s  
barômetros  
indicam a  
pressão  
atmosférica  
pela altura  
de uma  
coluna de  
mercúrio  
neles  
contida*



---

## **3**

### *Ocorrência, uso e fontes de exposição*

### **3.1 Ciclo e ocorrência na natureza**

O Hg raramente é encontrado como elemento livre na natureza. Encontra-se amplamente distribuído, porém em baixas concentrações, por toda a crosta terrestre. Na forma de mercúrio elementar ( $Hg^0$ ), encontra-se na 16<sup>a</sup> posição em relação à sua abundância na natureza e suas reservas são avaliadas em cerca de 30 bilhões de toneladas.

As fontes mais importantes são as do minério cinábrio ( $HgS$ ), encontrado em rochas próximas de atividades vulcânicas recentes, em veios ou fraturas minerais e em áreas próximas de fontes de águas termais. As minas de Almadén, na Espanha, estão em operação desde 400 d.C. Além destas, existem outras minas de considerável expressão em Monte Amianta na Itália, Ídria na Iugoslávia, várias minas na Rússia, no México, na América do Norte, no Japão, nas Filipinas, no Canadá, na China, na Turquia, na Irlanda etc (BIESTER et al., 1999). A TABELA 2 apresenta alguns exemplos de abundância do Hg em diferentes substratos.

**TABELA 2** – Alguns exemplos de abundância do Hg em diversos substratos

<b>Abundância</b>	<b>ppb/peso</b>	<b>ppb/átomo</b>
Universo	1	0,006
Sol	20	0,12
Meteorito (carbonáceo)	250	20
Rochas da crosta terrestre	67	7
Água do mar	0,05	0,0015

**FONTE** – WEBELEMENTS<sup>TM</sup>, 2001

O metal mercúrio tem um correspondente símbolo alquímico, ilustrado na FIGURA 1. Vale lembrar que a alquimia é um processo antigo, no qual se buscava a transformação de outros metais em ouro.



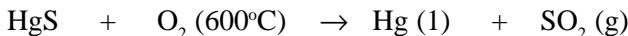
**FIGURA 1** – Símbolo alquímico do Mercúrio

As fontes naturais mais significativas de mercúrio são a gaseificação da crosta terrestre, as emissões de vulcões e a evaporação de corpos aquáticos (WHO, 1991). Admite-se que as emissões naturais sejam da ordem de 25.000 a 125.000 toneladas por ano. As indústrias de cloro-álcali, as de equipamentos elétricos e as de pinturas à base de mercuriais são apontadas como contribuintes em cerca de 55% da produção total de Hg (WHO, 1989). A crosta terrestre é fonte importante para a contaminação de corpos aquáticos naturais. Uma parcela do mercúrio encontrado na água é de origem natural, embora possa parcialmente ser de origem atmosférica e ter sido gerada, também, por atividade antropogênica. Portanto, é difícil avaliar quantitativamente as contribuições relativas à atividade antropogênica e à natural em relação aos mercuriais que sofrem lixiviação do solo para a água.

### **3.2 Produção**

As ligas de mercúrio são extraídas por processos de mineração de depósitos subterrâneos de baixa profundidade, normalmente inferiores a 800 metros, a partir de sulfeto de mercúrio, HgS, minério denominado cinábrio. Após a extração, o mercúrio metálico é separado do minério, através do aquecimento em forno rotatório a temperaturas que podem variar entre 500 e 600°C, na presença de ar ou óxido de ferro, onde o enxofre é removido como dióxido de enxofre ou na forma de sulfato ferroso. O Hg metálico é liberado na forma de vapor, o qual é resfriado em condensadores ou pode ser extraído a baixas temperaturas com solução alcalina de sulfito de sódio. Posteriormente, o metal é precipitado adicionando-se alumínio e, através da destilação em sistema fechado, o Hg é finalmente purificado. Este processo diminui bastante as emissões de Hg para o meio ambiente (BERLIN, 1986; VIEIRA, 1994).

A extração comercial do Hg pode, também, ser realizada da seguinte forma: o cinábrio (HgS) é aquecido no ambiente e os vapores de Hg se condensam:



O Hg bruto é lavado com ácido nítrico e tratado com ar, para a remoção das impurezas, na forma de óxidos, presentes na solução. É realizada uma purificação posterior através de destilação a pressão reduzida (WEBELEMENTS™, 2001).

A TABELA 3 apresenta dados sobre a produção de Hg, no ano de 1983, nos diversos países produtores.

**TABELA 3 – Produção de mercúrio e os países que o produzem**

<b>País</b>	<b>Produção de Hg (toneladas)</b>
Espanha	50.000
China	17.200
Rússia	17.200
Iugoslávia	17.200
Itália	12.100
EUA	12.100

Dados relativos a produção até o ano de 1983

**FONTE** – SIMON et al., 1990, apud VIEIRA, 1994

KORRINGA, HAGEL (1974), apud WHO (1978), constataram que a produção mundial de Hg era de 4.000 toneladas anuais entre os anos de 1900 e 1940. Em 1968, a produção foi de 8.000 toneladas e, em 1973, atingiu 10.000 toneladas/ano. Estes dados sugerem que a taxa média de aumento a partir dos anos 50 foi de 2% ao ano. No final dos anos 70, os problemas ambientais relacionados ao uso do Hg começaram a ficar mais evidentes, iniciando um processo de conscientização e preocupação em diversos locais do globo terrestre, e propiciando uma estabilização nas taxas de produção desse metal que, atualmente, tendem a diminuir. O valor comercial do Hg também diminuiu, pois em 1966, o preço de um frasco contendo 34,5 kg de Hg era de US\$ 452, enquanto, em 1969, esse valor subiu para US\$ 510, decrescendo drasticamente para US\$ 202 em 1972 (WHO, 1978; WHO, 1989).

THORNTON (1996) ao avaliar dados do *Bureau of Mines*, dos EUA, observou que a produção mundial de Hg vem sofrendo modificações constantes desde a década de 30, quando apresentava um resultado de 3.800 toneladas. Em 1950, 1980, 1985 e 1990 as produções foram de 4.900, 7.100, 6.800 e 5.100 toneladas por ano, respectivamente. Estes dados estão em relativa concordância com os acima citados.

Os depósitos de cinábrio em Guizhou, na China, de aproximadamente 80.000 toneladas, vêm produzindo Hg há mais de 600 anos, sendo que o total extraído entre 1949 e 1981 foi de 26.000 toneladas (TAN et al., 2000).

### **3.3 Uso industrial**

O mercúrio é usado principalmente como catalisador na produção eletrolítica do cloro e da soda cáustica na indústria de cloro-álcali. É também usado em baterias domésticas, em vários tipos de lâmpadas elétricas, incluindo as fluorescentes e as de descarga de alta densidade, em interruptores, retificadores e termostatos elétricos, em bombas de difusão a vapor de mercúrio, manômetros, barômetros, e outros tipos de instrumentos de pressão, medição e calibração usados, inclusive, em laboratórios analíticos, de pesquisas químicas, físicas e biológicas, tubos de raios X, válvulas de rádio, dispositivos de navegação, em amálgamas dentários, em pigmentos, como catalisador em reações poliméricas, em explosivos, em medicamentos e aplicações químicas, no tratamento de minérios de ouro e prata e para refino de metais, na produção de ácido acético e acetaldeído a partir do acetileno, na taxidermia, em fotografia, na pintura e na produção de seda artificial (CHEMINFO, 2000).

O mercúrio deixou de ser usado, ou teve seu uso banido, como desinfetante em sementes de alimentos, como biocida, em pinturas como antidesfolhante, em camada de revestimento em espelhos, na produção de alguns tipos de vidros, no tratamento de feltro e como fungicida em papéis, devido aos seus efeitos nocivos em trabalhadores expostos e à população passível de exposição (SIMON, et al., 1990; DE VITO, 1995; CHEMINFO, 2000).

São vários os mercuriais usados em formulações farmacêuticas (entre eles os sais à base de nitrato, iodeto, cloreto, cianeto, sulfato, tiocianato,

brometo, acetato), e perfazem cerca de 200 produtos registrados nos EUA. São usados, principalmente, como conservantes em soluções nasais, oftálmicas, vacinas e produtos injetáveis. As concentrações normalmente encontradas são da ordem de 0,01% como timerosal e 0,002% como acetato de fenilmercúrico. O FDA - *Food and Drug Administration* estima que cerca de 80 kg desses compostos mercuriais sejam usados como princípio ativo em formulações farmacêuticas anualmente. Entretanto, esse uso tende a diminuir com a substituição por outros conservantes (FDA, 1997) e com o banimento dos mercuriais em vários países. No início de 2001, vários medicamentos desse tipo foram banidos do mercado brasileiro e substituídos por outros mais eficazes e que não contêm mercuriais.

Os mercuriais orgânicos e inorgânicos foram usados como fungicidas, inseticidas e herbicidas, em sementes, bulbos, plantas, frutas e verduras. O consumo de Hg nesta atividade era relativamente pequeno se comparado aos outros usos industriais. Em 1965, o consumo mundial para tais propósitos foi de 2.100 toneladas. Deste total, o Japão consumia 1.600 toneladas, enquanto os outros países o usavam em menor quantidade (CHAPHEKAR, 1982, apud QUEIROZ, 1995).

O uso do mercúrio no Brasil, em processos de mineração, pode ser estimado por meio de dados do Ministério de Minas e Energia, DNPM-DEM, de 2000, que demonstram que a produção nacional de ouro em 1999, foi de cerca de 41 toneladas, 17,4% menor que a verificada em 1998. Nos anos de 1995, 1996, 1997 e 1998, as produções oficiais foram de 63.100, 60.200, 57.900 e 49.567 kg, respectivamente. A produção originária dos garimpos, repetiu o fraco desempenho dos últimos anos e representou 21,7% da produção garimpeira de 1998. Estes dados são interessantes e dão uma estimativa do consumo de Hg, pois admite-se que, para cada kg de ouro produzido, utilizam-se 2 kg de Hg.

Outras fontes admitem que, no Brasil, no processo de produção de amálgama de ouro, o uso do mercúrio é grande, estimando-se que, no mínimo 50 a 70 toneladas de mercúrio metálico sejam lançadas no ambiente garimpeiro anualmente, nos diversos locais de mineração do território brasileiro (PFEIFER et al., 1990; QUEIROZ, 1995).

Vários dos compostos orgânicos foram, ou em pequena escala ainda o são, utilizados na prática médica devido à atividade biológica

dessas substâncias. Assim, os compostos mercuriais orgânicos foram usados como antissépticos, germicidas, diuréticos e contraceptivos; como praguicidas foram usados em algicidas, herbicidas, antitraças; como conservantes em pinturas, ceras e pastas; como antimofos em tintas, em pinturas à base de látex; como fungicidas em tecidos, papel, cortiça, borracha e madeira, em países de clima úmido; como catalizadores na indústria química em várias reações, sendo que os mercuriais alquilados são ainda usados como agentes alquilantes em sínteses orgânicas (WHO, 1991).

Também foram usados, terapeuticamente, como laxantes e catárticos em medicina veterinária e como agentes antimicrobianos (HSDB, 2000).

### **3.4 Fontes de contaminação ambiental**

#### **3.4.1 Naturais**

O Hg é encontrado em todos os tipos de rochas, sendo mais freqüente em calcário, arenito, serpentina, andesita, basalto e riolita (*alkaline feldspar* e quartzo). Como já mencionado, é obtido quase que exclusivamente do HgS, onde se encontram cerca de 86,2% de mercúrio, embora possa ser encontrado em outros minérios na forma de mercúrio elementar (CLAYTON, 1982).

Um grupo de especialistas da FAO (*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*), em 1972, admitiu que a maior fonte de Hg seja a desgaseificação natural da crosta terrestre, o que ocorre na faixa de 25.000-150.000 toneladas de Hg/ano (WHO, 1976).

O conteúdo de Hg nos minérios mais comuns, resultante da coexistência em depósitos com cinabar, metacinnabar ou outros minerais à base de Hg, é: tetraedrita ( $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ) - 17,6-21%; minérios de cobre cinzas (Cu, As, SB) - 14%; spalerite (ZnS) - 1%; wurtzite (ZnS) - 0,03%; stibnite ( $Sb_2S_3$ ) - 1,3%; realgar (AsS) - 2,2%; piritita ( $FeS_2$ ) - 2%; galena ( $PbS$ ) - 0,02%; marcassita - 0,07%; ouro bruto (Au) - 60%; prata (Ag) - 30%; barita ( $BaSO_4$ ) - 0,5%; cerussita ( $PbCO_3$ ) - 0,1%; fluorita ( $CaF_2$ ) - 0,01%; calcita ( $CaCO_3$ ) - 0,03%; aragonita ( $CaCO_3$ ) - 3,7%; siderita ( $FeCO_3$ ) 0,01%; pirolusita ( $MnO_2$ ) 2%; óxidos hidratados de ferro

( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ) - 0,2%; grafite (carbono) - 0,01%; carvão - 2% (JONASSON, BOYLE, 1979).

Em relação aos combustíveis fósseis, foram constatadas no carvão variações de 10 a 8.530 ppb de Hg; em carvão de locais onde o solo naturalmente continha teores mais elevados de Hg, encontraram-se variações de 20 a 300.000 ppb; no petróleo bruto, 20 a 2.000 ppb; no petróleo não refinado de locais onde o solo naturalmente continha teores mais elevados de mercúrio, 1.900 a 21.000 ppb; no betume, em hidrocarbonetos sólidos, e em asfalto, 200 a 900.000 ppb (JONASSON, BOYLE, 1979).

TOOLE-O'NEIL et al. (1999) consideram que a concentração média de Hg, encontrada em pesquisas geológicas nos EUA, no carvão, é de aproximadamente 0,2  $\mu\text{g/g}$ , podendo variar de 0,8 a 0,22  $\mu\text{g/g}$ , em locais onde estejam naturalmente presentes com teores elevados.

Os combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, tendem a ser uma das causas mais significativas da contaminação ambiental, principalmente do ar, que, posteriormente, leva à contaminação de outros meios como o solo e a água (SAHA, 1972, apud QUEIROZ, 1995).

De acordo com WILHELM, BLOOM (2000), pode-se conhecer melhor a química do mercúrio geológico devido às técnicas analíticas e de amostragem sofisticadas e precisas que permitem uma diferenciação das várias formas químicas do mercúrio em matrizes hidrocarbonílicas. As espécies mercuriais presentes no petróleo bruto e nos condensados gasosos são variadas e raramente incluídas em análises de rotina. Assim, os dados sobre presença, distribuição e quantidades desses compostos, em diferentes amostras de petróleo, são limitados. Admite-se, porém, que sua distribuição varie bastante e, dependendo da fonte e do histórico do local, inclua classes de compostos nocivos aos indivíduos, prejudicando equipamentos e catalisadores.

Pode-se constatar que o petróleo e seus gases brutos apresentam considerável quantidade de compostos mercuriais em suspensão, em sua maioria na forma de sulfeto de mercúrio. As espécies dominantes dissolvidas no petróleo são o mercúrio elementar e os haletos iônicos. Estes últimos vêm sendo encontrados em porcentagens significativas em líquidos; porém, não se sabe se estão naturalmente presentes ou se são

formados posteriormente à coleta das amostras. Além disso, pouco se sabe sobre a prevalência dos organomercuriais em hidrocarbonetos líquidos e petróleo bruto.

CANADY et al. (1997), baseando-se em discussões e análises realizadas num painel de ciências da ATSDR - *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, da Georgia, EUA, sobre a disponibilidade do Hg em solos, admitiram que, considerar como 100% a disponibilidade relativa de Hg em solos contaminados, é uma abordagem excessivamente conservadora. Entretanto, os conhecimentos atuais ainda não permitem o desenvolvimento de assertivas ou diretrizes que, definitivamente, determinem a relativa disponibilidade do Hg em solos. Assim, até que isto esteja estabelecido, é necessário que os ensaios de disponibilidade em locais específicos, preferencialmente usando animais de experimentação ou técnicas *in vitro* validadas, forneçam a melhor abordagem ao se avaliar a disponibilidade de mercúrio em solos.

Em 1998, na Sibéria, VASILIEV et al. estimaram as emissões de Hg antropogênicas e naturais, admitindo que a primeira é da ordem de 340 toneladas/ano, enquanto a segunda fica em torno de 70 toneladas/ano, com uma deposição no solo em torno de 40-70 toneladas/ano.

De acordo com ALLAN (1997), a proporção anual de emissões naturais e antropogênicas de Hg para a atmosfera é uma questão crucial. As estimativas de emissão natural de Hg nos anos 70 baseiam-se em análises de geleiras na Groenlândia, além de outros locais no mundo. As novas técnicas de coletas de amostras e análises de metal em água e gelo foram implementadas nos anos 80. Assim, as estimativas mais recentes admitem uma proporção de 50/50 para as emissões globais naturais/antropogênicas. Os processos de mineração e refino de metais vêm se desenvolvendo em operações sofisticadas, embora as causas básicas para qualquer poluição por metais devido a esses processos se mantenham inalteradas. A mineração é um processo que, pela própria natureza, envolve a remoção, o processamento e a disposição de grandes volumes de pedras e de dejetos. Uma típica mina usa mais água por peso na produção do concentrado metálico do que o peso do próprio minério. As perdas dos metais através da água, na mineração, ocorrem principalmente na liberação direta do metal no processo de extração e polimento, e das emissões no estágio de beneficiamento.

### **3.4.2 Antropogênicas**

A estimativa de 272 toneladas de emissões de Hg, a partir de diversas fontes antropogênicas na América, é comparável com os achados em inventários globais (faixa de 240 a 333 toneladas) (PRASAD, et al., 2000). Essas fontes foram já identificadas nos itens 3.2 e 3.3, nos quais se apresentam os diversos usos do mercúrio em processos de produção industrial, produtos processados e mineração. Vale a pena lembrar a importância da contribuição de emissões na queima de carvão, óleo e gases naturais, na produção de cimento, no tratamento de minérios de enxofre, na incineração de lixo e na disposição de rejeitos de processos metalúrgicos. Apesar de sua alta densidade, o mercúrio líquido tem uma elevada pressão de vapor. Assim, atividades que envolvam o manuseio e o transporte desta substância, automaticamente implicam numa perda para o ambiente. Esta contaminação é observada em ambientes distantes das fontes de emissão, tais como no gelo da Antártica e da Groenlândia e nos oceanos, onde podem ser encontradas concentrações de mercúrio acima dos níveis considerados normais. Estas constatações comprovam a importância dos processos de transporte do mercúrio no ambiente (WHO, 1991; QUEIROZ, 1995).

Estima-se que as atividades de mineração mundial de mercúrio gerem de 7.000 a 10.000 toneladas por ano, acarretando danos ao ambiente e emissões diretas para a atmosfera. Em indústrias de cloro-álcali as emissões são de 450 g de Hg/tonelada de soda cáustica produzida. O total de liberação de Hg devido às atividades antropogênicas, embora difícil de ser avaliado com precisão, é estimado em torno de 3.000 toneladas/ano (WHO, 1991).

#### **• Uso do mercúrio na mineração do ouro**

O Hg vem sendo usado na mineração do ouro há muitos anos, formando amálgamas que auxiliam na separação do metal nobre de outros minerais. A atual corrida do ouro na Amazônia acarretou a contaminação por Hg na região em cerca de 1.000 toneladas, apenas no lado brasileiro, nos últimos 10 anos. Aproximadamente 2 g de mercúrio são usados na produção de 1 g de ouro, dos quais 50% são introduzidos nos rios por meio de suspensões em efluentes. Alguns estudos de pesquisadores brasileiros demonstram que ocorre grave contaminação dos sedimentos

dos rios e águas próximos de zonas de mineração, além da evidência de contaminação dos peixes carnívoros da região, que são consumidos pela população ribeirinha. Também se observa, nessa região, elevada exposição humana a Hg inorgânico, entre os mineiros e comerciantes de ouro, resultante da queima do amálgama de Au/Hg (PFEIFFER et al., 1990).

A seguir, para ilustrar esse grave problema, serão individualizados alguns estudos realizados na região amazônica.

VILLAS BÔAS (1997) considera que não existam alternativas para a extração do ouro de minérios de aluvião diferentes da amalgamação do ouro com Hg – forma usada pelos garimpeiros em toda a região amazônica. As outras possibilidades – como o processo do tipo cianização (um perigo *per se*), o uso de ceras e a extração com haletos –, ou são inviáveis economicamente ou inadequadas para os tipos de operação e técnicas normalmente empregadas em depósitos secundários de minérios. A alternativa viável é, então, a amalgamação. Neste processo são três os momentos de liberação do Hg para o ambiente. O primeiro se dá imediatamente após a fase de concentração, quando o Hg adicionado ao minério, passa através do processo denominado “cobra fumando” – dispositivo de madeira que remove as partículas de ouro na passagem do sedimento em fluxo de água –, ou após a formação do amálgama por adição do Hg. Em ambos os processos forma-se uma piscina que retém o material descartado. O segundo momento de liberação pode ocorrer quando o amálgama é aquecido e se volatiliza em sistema aberto ou fechado. O terceiro e último pode ocorrer em lojas de venda de ouro, onde o metal é comprado dos garimpeiros.

Um estudo realizado simultaneamente por pesquisadores europeus e brasileiros, subvencionados pela Comissão Européia, investigou os níveis de Hg de diversos substratos relacionados com a mineração e a contaminação no rio Tapajós. Amostras de poeiras domésticas evidenciaram contaminação por Hg em casas dos mercadores de ouro, algumas vezes excedendo 1%, com visível presença de Hg na poeira de dois dos locais observados. Os níveis de mercúrio em peixes de três localidades apresentaram uma média de 0,84, 0,47 e 0,30 mg/kg peso seco, com valores de até 2,6 mg/kg. Vinte e uma das 53 amostras de peixe excediam os padrões de qualidade da Comunidade Européia, equivalentes a 0,3 mg/kg. Os dados encontrados demonstram exposição

excessiva, por uma significativa parte da população, resultante tanto do consumo de peixe como da queima do amálgama.

De acordo com MEECH et al. (1997), a poluição da Amazônia em termos de mercúrio representa um grave problema ambiental, pois 70 a 170 toneladas de Hg são lançadas anualmente no meio ambiente devido às atividades informais de mineração de ouro, além dos incêndios em que a vegetação queimada constitui igualmente uma fonte primária de emissões de Hg. Essa grande quantidade do metal sofre metilação, acumulando-se em peixes da cadeia alimentar. O processo de oxidação do metal, que permite sua melhor dissolução para posterior metilação de espécies solúveis do mercúrio garantido sua estabilidade em ambientes aquáticos, foi avaliado através de análises termodinâmicas e eletroquímicas. Evidenciou-se que, na presença de ácidos orgânicos, existe a formação de complexo orgânico-Hg. Embora a metilação dessas espécies solúveis do Hg não tenha sido totalmente elucidada, a formação de tais complexos em águas de rios deve contribuir para aumentar a disponibilidade do Hg ali presente como contaminante.

Fontes antropogênicas de Hg no ar podem, também, estar relacionadas à produção de cimento e de ligas do metal. As contaminações na água estão associadas a operações de refino de metais, lixo e, principalmente, a indústrias de cloro-álcali. Admite-se que, locais que concentrem dejetos associados à atividade industrial e ao descarte de lixo, apresentem maiores teores de Hg enquanto as descargas difusas geralmente estão associadas com a queima de combustíveis contendo mercúrio como impureza. O descarte inadequado de Hg industrial aumenta os níveis de mercuriais na água e na atmosfera. A maior fonte poluidora de metilmercúrio são os dejetos industriais lançados no sedimento de rios e lagos.

O lixo urbano contém Hg proveniente de várias fontes, que contamina o composto orgânico, produto da reciclagem da parte orgânica do lixo, e o chorume, líquido gerado no lixo e que é lançado em corpos receptores (rios) ou penetra no solo alcançando águas subterrâneas (TEVES, 2001). Tende a agravar esta situação a recomendação do governo, devido à crise energética, para que se substituam as lâmpadas tradicionais (incandescentes) pelas fluorescentes, que consomem menos

energia, a qual está, efetivamente, sendo seguida pelo consumidor sem a devida informação de que o manuseio e o descarte indevidos do produto podem causar danos à saúde e ao meio ambiente. Estas lâmpadas, ao se romperem, liberam 20 a 30 miligramas sob a forma de vapor de mercúrio. Existem diversas marcas de baixa qualidade disponíveis no mercado que queimam e quebram com facilidade, significando aumento do risco de exposição (RODRIGUES, SILVA, 2001).

### **3.5 Contaminação ambiental**

#### **3.5.1 Ar**

Estudos realizados nas minas de mercúrio em Almadén, Espanha, indicam que o vapor de mercúrio é também emitido por solos ricos neste metal e que a taxa de emissão é dependente da temperatura e influenciada pela vegetação. As plantas que crescem nesses solos acumulam o mercúrio por duas vias diferentes: pelas raízes, através do solo, e pelas folhas, por absorção direta do vapor de mercúrio emitido (WHO, 1991; SCHLUTER, 2000).

NAKAGAWA (1999) estudou as emissões de mercúrio de vulcões ativos no sentido de avaliar a contribuição dessa forma de emissão às concentrações de Hg na atmosfera. Os valores encontrados em locais mais ativos que liberam fumaças sulfurosas variaram de 1,8 a 781 µg/m<sup>3</sup>, sendo que a média geométrica foi estabelecida em 39,7 µg/m<sup>3</sup>. Este tipo de análise permite estimar que 1,4 tonelada de Hg foi lançada no ambiente, sendo que a contribuição dessas fontes no Japão é de 2%.

LACERDA, MARIN (1997) estimaram as emissões de Hg para a atmosfera no Brasil utilizando parâmetros de consumo e de produção para cada setor e tecnologias de fato utilizadas no país. O mercúrio total em termos de emissão atmosférica foi de cerca de 116 toneladas/ano. As indústrias de cloro-álcali contribuem com apenas 12 toneladas por ano de Hg, o que representa somente 10,1% do total, embora, no passado, tenham sido a mais importante fonte de contaminação ambiental no Brasil até os anos 70. As indústrias de tintas e eletro-eletrônicas e a produção de energia a partir do petróleo correspondem a menos de 0,5% do total. A pirometalurgia de chumbo, zinco e, principalmente, cádmio corresponde a 3,9% do total de 4,6 toneladas/ano, enquanto as

produções de aço e ferro emitem 12 toneladas/ano, correspondentes a 10,4% do total. A queima de vegetação natural, para formar pastos ou fazendas agrícolas, pode representar uma fonte difusa de Hg em torno de 8,7 toneladas/ano, 7,5% do total. As minas de ouro representam a maior fonte de contaminação do Hg para a atmosfera, com emissões de 77,9 toneladas/ano, sendo que este valor representa 67,3% do total de emissões. Esta última é praticamente restrita à região amazônica e resulta em, aproximadamente, 16 g/km<sup>2</sup> e deposição atmosférica maior que em regiões industriais.

O pico de emissões anuais de Hg nos depósitos de Cinábrio em Guizhou, China, a partir da mineração e do refino, atingiu 11 toneladas/ano. A concentração de Hg em carvão dessa região é de 0,255 mg/kg (TAN et al., 2000). Os teores de Hg total e de metilmercúrio foram avaliados por um analisador GARDIS 1<sup>A</sup> portátil, com detector de vapores de Hg, e por digestão alcalina/extrAÇÃO com solvente, e detecção/quantificação por CG e analisador CVAFS, respectivamente. Os valores de deposição de Hg total, nas diversas cidades analisadas, variaram de 28 a 195 µg/m<sup>2</sup>/mês e o de metilmercúrio, de 0,47 a 1,15 µg/m<sup>2</sup>/mês.

### **3.5.2 Água**

Uma considerável parcela do mercúrio usado nas atividades antropogênicas acaba atingindo os sistemas aquáticos e parte dela retorna à atmosfera, sendo uma importante fonte de mercúrio atmosférico (WHO, 1976).

Admite-se que as emissões de Hg por fontes antropogênicas, entre 1800 e 1995, tenham sido de 115 a 259 toneladas, somente para a atmosfera, e de 327 a 448 toneladas quando se considera a liberação em esgotos e efluentes. Assumindo que apenas 0,2% desses descartes se tornem parte da fração reciclada das correntes, estima-se que entre 570 a 900 kg/ano se depositam nos mares, apenas no Canadá, devido à prévia atividade antropogênica. As fontes de emissão atuais contribuem em, pelo menos, 405 kg/ano para a deposição de 1,71 tonelada em províncias como a Nova Escócia, sendo que 735 kg/ano em fontes naturais e contaminações. Estas são estimativas que deverão ser comprovadas em estudos mais apurados (HSDB, 2000).

A presença de mercúrio, com um valor médio de 0,03 µg/L, na água do mar, foi comprovada, em 1934, nos arredores de Helgoland, no Canadá. Em estudos realizados no Oceano Pacífico, verificou-se que a concentração do mercúrio na água do mar aumenta de acordo com a profundidade. Assim, a concentração na água superficial era de 0,11 µg/L, enquanto a 3.000 m de profundidade, de 0,15 a 0,27 µg/L. Para efeito de comparação, vale a pena mencionar que a concentração de mercúrio na água da baía de Minamata, no Japão, quando recebia os rejeitos da fábrica que causou a doença de Minamata, variou de 1,6 a 3,6 µg/L (QUEIROZ, 1995).

O fluxo de mercúrio dos continentes para os oceanos, pelos rios e degelo ( $3,8 \times 10^3$  t/ano), é muito menor que a contribuição daquele dos continentes para a atmosfera ( $2,5$  a  $15 \times 10^4$  t/ano). Estes valores dependem da composição do meio aquático e do sedimento, além do potencial de oxi-redução, pH, temperatura, presença de quelantes, quantidade de sedimento em suspensão, existência de biota aquática, etc. Assim sendo, foi estimado um valor médio de 0,03 µg/L (QUEIROZ, 1995).

A seguir, são apresentadas concentrações em águas naturais de diversas procedências (WHO, 1976; EPA 1984; HSDB, 2000):

- chuva e neve, 0,01-0,48 ppb;
- rios e águas de lago, 0,01-0,1 ppb;
- águas de minas de carvão (Donets Basin, USSR), 1-10 ppb;
- águas de riachos e rios próximos de depósitos de Hg, 0,5-100 ppb;
- oceanos e mares, 0,005-5,0 ppb;
- águas termais e algumas águas minerais, 0,01-2,5 ppb;
- águas subterrâneas normais, 0,01-0,10 ppb;
- águas subterrâneas próximas de minas ou depósitos de sulfetos polimetálicos, 1-1.000 ppb;
- águas salinas ou de campos de petróleo, 0,1-230;
- águas de poços, 0,001 ppm Hg;
- água potável, entre 5 a 100 ng Hg/L;
- água de superfície, com qualidade potável, < 30 ng/L, em mais de 700 amostras coletadas de reservatórios de águas potáveis da Alemanha;

- águas do rio Danúbio e locais como o *Boden Sea*, apresentaram valores em torno de 50 ng/L com base nos resultados de 152 amostras analisadas;
- água potável da Alemanha, as concentrações de Hg foram de aproximadamente 600 ng/L;
- águas em alto mar, 0,5 a 3,0 ng/L;
- águas oceânicas costeiras, 2 a 15 ng/L;
- água doce de rios e lagos, 1 a 3 ng/L.

MEYER et al. (1998) relataram que uma fábrica de cloro-álcali lançou grandes quantidades de Hg no rio Botafogo, um dos principais tributários do canal de Santa Cruz, Recife, Pernambuco, até o ano de 1991. As avaliações foram realizadas entre 1993 e 1994, nos períodos de seca e de chuva. Constataram que o Hg estava distribuído de forma relativamente uniforme com valores maiores no rio Botafogo.

PFEIFFER et al. (1989) observaram que, na região de mineração de Rondônia, as concentrações nas águas de rios tributários de florestas variavam de 0,1 a 8,6 µg/L, enquanto, no sedimento, atingiam concentrações de até 19.800 µg/L. Nas partes comestíveis de peixes desses rios a concentração de mercúrio atingia até 2.700 µg/g de peso seco, cinco vezes o recomendado pela legislação brasileira para consumo humano.

As regiões de mineração bolivianas, da bacia do rio Madeira, também foram estudadas. As concentrações medidas nas águas superficiais da bacia do rio Madeira variaram de 2,24 a 2,57 ng/L nas águas glaciais do rio Zongo, passando para a faixa de 2,25 a 6,99ng/L em Porto Velho, na região de exploração de ouro aluvial, até 9,49 a 10,86 ng/L na sua confluência com o rio Amazonas (MAURICE-BOURGOIN et al., 2000).

O Hg se deposita no sedimento dos oceanos na forma de sulfeto mercúrico, altamente insolúvel (WHO, 1991).

SUNDERLAND, CHMURA (2000) relataram que o Hg é um metal que preocupa há vários anos o Canadá, devido à contaminação marinha de peixes e aves, e admitem que esse Hg está associado consideravelmente à liberação antropogênica. No passado, as fontes de contaminação mais

significativas recaíam nas indústrias de cloro-álcali, tintas e produtos farmacêuticos. Atualmente, o uso de fontes de petróleo e a disposição do lixo permanecem como as fontes mais relevantes. As emissões atmosféricas nas regiões marítimas do Canadá atingiram picos em 1945, 1965 e 1970, com teores superiores a 1.750 e 2.600 kg/ano.

MARINS et al. (1998), ao analisar a presença de Hg no sedimento da baía de Sepetiba, observaram um aumento 10 vezes maior do que os valores encontrados como níveis normais no ambiente, e admitiram que o potencial de disponibilidade do Hg em sedimentos da costa é dependente dos processos biogeoquímicos que afetam o metal após a sua deposição.

A concentração de mercúrio em sedimentos foi medida por volta dos anos 60, antes de ser identificada como um problema ambiental, e estes dados servem de referências básicas para muitas matrizes. Dependendo da localização, esta concentração tem variado de 10 a 200 µg/kg. A grande maioria das análises contemporâneas, indicam que os sedimentos dos sistemas aquáticos têm sido contaminados pelo Hg e sua taxa vem aumentando a partir do século passado. Em alguns locais, onde posteriormente se realizaram novas medições, a concentração de mercúrio aumentou de 5 a 10 vezes.

Nos sedimentos da baía de Minamata, no Japão, onde ocorreu a doença de Minamata, a concentração de mercúrio, naquela época, alcançou níveis de até 2.010 mg Hg/kg (peso seco), na confluência do canal de descarga da fábrica Chisso, que liberava CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995).

Nem sempre as atividades de mineração, aparentemente, levam a elevada contaminação. IKIGURA, AKAGI (1999) avaliaram os níveis de exposição ambiental em regiões de mineração de ouro no lago Vitória, na região da baía de Nungwe na Tanzânia. Porém, as concentrações de Hg encontradas em peixes eram baixas, variando entre 1,8-16,9 ppb, sendo a média de 7 ppb. Os teores de Hg no cabelo de moradores da região foram de 156-5.433 ppb, média de 947 ppb que representa os níveis de referência normalmente encontrados na população em geral. Os autores comentam que, nessa região, a atividade de mineração não causou aumento de metilmercúrio disponível para bioacumulação em organismos aquáticos da cadeia alimentar.

### **3.5.3 Solo**

A concentração aproximada de todas as formas de Hg na crosta terrestre é de 80 ppb. A seguir, são apresentados alguns dados relacionados à concentração de mercuriais no solo e no ar ambiental:

- em precipitados e condensados vulcânicos: condensados fumarólicos de 0,3 a 6 ppb de Hg, ácidos sulfúrico e hidroclorídrico de 0,2 a 72 ppb de Hg;
- precipitados de hidróxidos de ferro: até 0,1% de Hg;
- 50 ppm de Hg no solo comprometem o crescimento de plantas e, solos que apresentam concentrações superiores a 1.000 ppm, são considerados tóxicos;
- em emissões vulcânicas observa-se, no solo e no ar desses depósitos de Hg, concentrações que variam de 0 a 2.000 ng/m<sup>3</sup>;
- no solo e depósitos glaciais: solos normais, areia, etc - 20 a 150 ppb;
- no solo, próximo a depósitos de Hg ou de sulfetos, até 250 ppm;
- solos normais e húmicos: 60-200 ppb, 30-140 ppb, 25-150 ppb. (HSDB, 2000).

*No arte da  
iluminação,*

*“vapores de  
mercúrio”*



---

# 4

## *Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente*

## **4.1 Transporte ambiental e distribuição**

### **4.1.1 Ar**

Os dados históricos e os contemporâneos indicam que os teores atmosféricos de Hg aumentaram de duas a cinco vezes a partir da era industrial. Assim, devido ao fato de ter um longo período de residência na atmosfera, e por ser a contaminação do Hg das cadeias alimentares lacustres bastante difundida geograficamente, o Hg é visto como um problema global que desafia esforços nacionais, estaduais e municipais.

Como o Hg natural deriva da desgasificação da crosta terrestre, através de vulcões e provavelmente da evaporação dos oceanos, mesmo havendo a diminuição da atividade antropogênica desse metal, admite-se que a contaminação do ambiente, das águas e do solo continue a ocorrer através de processos de mineração de chumbo, cobre e zinco, que emitem Hg para a atmosfera em quantidades estimadas em 100 toneladas/ano (4% da emissão total) das quais, cerca de nove toneladas apenas nos EUA (3% do total) (WHO, 1990).

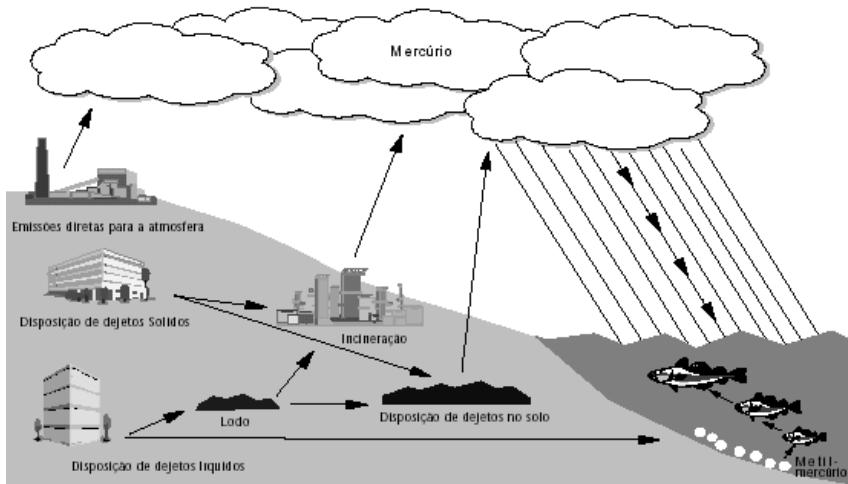
A FIGURA 2 ilustra o transporte e distribuição do Hg no ambiente.

Existem na atmosfera várias formas de vapor de mercúrio, nem todas identificadas, pois o seu ciclo global é complexo. A forma química do mercúrio influencia drasticamente o seu transporte, uma vez que o mercúrio elementar na forma de vapor pode percorrer grandes distâncias, enquanto as outras formas podem ligar-se a partículas mais pesadas e aí se depositarem. Acredita-se que a principal forma de mercúrio no ar seja o vapor de mercúrio elementar, contudo, a presença de metilmercúrio também é ali observada (WHO, 1991).

Os dados obtidos nas vizinhanças de Toronto, Canadá, mostraram a seguinte composição média de mercúrio, com porcentagem

de mercúrio total:  $\text{Hg}^0$ , 75%;  $\text{Hg}^{++}$ , 5% e  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , 20%. A fração do mercúrio associada às partículas em suspensão no ar é geralmente inferior a 4%. A concentração média de mercúrio na atmosfera do hemisfério norte foi estimada em 2 ng/m<sup>3</sup>, enquanto no hemisfério sul esse valor é inferior a 1 ng/m<sup>3</sup> (WHO, 1990).

## Transporte e Bioacumulação do Mercúrio



**FIGURA 2 – Transporte e distribuição do Hg no ambiente**  
FONTE – WISCONSIN MERCURY SOURCEBOOK, 1997

Devido à distribuição do metal entre as formas particulada e gasosa, o mercúrio liberado simultaneamente aos efluentes gasosos deposita-se por dois mecanismos diferentes. No primeiro há a deposição padrão característica para as partículas sedimentáveis, que se depositam próximo a fontes, numa distância determinada principalmente pela altura da chaminé, dos ventos e da temperatura do efluente. Cerca de 4% das emissões são sedimentadas desta maneira. O outro mecanismo de transporte, para a fração que se encontra na forma de vapor, é o de difusão, depositando-se menos eficientemente. O tempo médio de residência do mercúrio na forma de vapor na atmosfera é estimado entre quatro meses e quatro anos; consequentemente, o vapor de mercúrio apresenta distribuição global. Para as formas solúveis, entretanto, este

tempo é de algumas semanas, apresentando portanto pouca capacidade de dispersão (WHO, 1991).

O mercúrio pode ser liberado a partir da extração de minérios de cobre, ouro, chumbo, prata e zinco por conterem traços daquele metal. As emissões médias de perdas de Hg nos processos de aquecimento do cinábrio (HgS) americano são de 2-3% (HSDB, 2000).

As emissões de Hg, no Canadá, relacionadas ao consumo de combustível, além de outras fontes, foram de aproximadamente 12 toneladas, em 1974. Praticamente 90% deste total foram lançados no ar na forma de vapor, 9% adsorvidos por material particulado (em equipamentos de controle de emissão de partículas) e 1% permaneceu na forma de cinzas (HSDB, 2000).

As regiões leste e nordeste do Canadá são as mais impactadas em relação a concentrações de Hg no ar. Anualmente, as emissões nessas regiões são de aproximadamente 19 toneladas, o que corresponde a 12% das emissões antropogênicas do Hg no Canadá e nos EUA, que são de 155 toneladas/ano. As avaliações feitas com chumbo marcado ( $^{210}\text{Pb}$ ) nos sedimentos mostram um aumento de Hg de 2,5 vezes, observando-se um aumento desse metal a partir de 1860. A deposição de Hg na região é de 7 a 11  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$  (PILGRIM et al., 2000).

A compreensão do movimento do Hg no ambiente é motivo de preocupação para pesquisadores que se dedicam ao estudo do composto e sua dispersão no ambiente. A transferência de Hg do ar para a água e vice-versa, segue a lei de Henry, sendo da ordem de  $H \sim 0,3$  para os vapores de Hgº e para mercúrio orgânico, e da ordem de  $H \sim 10^{-4}$ , ou menos, para compostos inorgânicos do tipo Inorg-Hg-Inorg e Org-Hg-Inorg (BROSSET, 1987, apud VILLAS BOAS, 1997).

#### **4.1.2 Água e sedimento**

Os fatores morfológicos e químicos têm um importante papel na determinação da taxa de adsorção e sedimentação do Hg no sistema aquático. A distribuição do mercúrio é fortemente correlacionável com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo e enxofre dos sedimentos. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podem quelar as espécies solúveis e insolúveis

na água; os últimos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento. Grande quantidade de mercúrio é adsorvida no húmus, em pH muito baixo. Em valores de pH alto, maior proporção de mercúrio é adsorvida pela fração mineral. Os complexos solúveis de mercúrio são adsorvidos pelo material particulado orgânico e inorgânico e removidos pela sedimentação, em recursos hídricos aeróbicos, enquanto, nos sedimentos anaeróbicos, os compostos de mercúrio precipitados geralmente são convertidos a sulfeto mercúrico ( $HgS$ ), o que, pela sua elevada insolubilidade, reduz a possibilidade de serem reciclados para a coluna d'água (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995).

Em ambiente aeróbico a matéria orgânica pode oxidar o  $Hg^0$  para  $Hg^{2+}$ , enquanto o processo inverso é observado em ambientes anaeróbicos e especialmente na presença de ácido húmico (QUEIROZ, 1995).

A matéria fina em suspensão tem grande capacidade de adsorver o mercúrio dissolvido. Concentração de 34 mg/kg de peso seco foi detectada, ligada ao material particulado. A capacidade de adsorção do mercúrio é exponencialmente proporcional à média da área superficial específica das partículas em suspensão com tamanho menor que 60  $\mu m$  (QUEIROZ, 1995).

Em condições aeróbicas, parte do  $HgS$  presente no sedimento pode ser oxidado a sulfato, muito mais solúvel, mas este processo é muito lento e depende do potencial redox. Uma oxidação enzimática pode levar a uma liberação mais rápida dos íons  $Hg^{2+}$  (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995).

A absorção do mercúrio presente na água por organismos aquáticos, é influenciada pela concentração deste elemento, pela taxa metabólica e pela eficiência de absorção (disponibilidade), determinada pelas características do ambiente aquático. Este último fator é o menos entendido e talvez seja a condição mais importante que governa a absorção do mercúrio pelos peixes em condições naturais (STONES, WREN, 1987, apud QUEIROZ, 1995).

Os sedimentos de rios, lagos e do mar, poluídos com mercúrio, são perigosos porque o mercúrio confinado pode permanecer ativo para a metilação por cerca de 100 anos, mesmo quando a fonte de poluição é eliminada. A persistência do metilmercúrio nos peixes é

relativamente alta porque ele é metabolizado muito lentamente. A meia-vida do metilmercúrio em peixes ocorre em função da espécie, variando geralmente de um a três anos. A forte ligação do metilmercúrio com o peixe não é destruída pelo cozimento ou fritura. A meia-vida dos compostos fenilmercúricos e a do mercúrio inorgânico, são geralmente menores que a do metilmercúrio (KAISER, 1980, apud QUEIROZ, 1995).

Até o final dos anos 60, considerava-se que os compostos de mercúrio e, especialmente, o mercúrio elementar liberado eram simplesmente assimilados pelo ambiente sem causar problemas. Em 1967, JENSEN, JERNELOV demonstraram que o mercúrio inorgânico podia ser metilado no sedimento de água doce, formando mono e dimetilmercúrio. Esta metilação era favorecida por certos organismos vivos. Aqueles experimentos forneceram a primeira evidência de que a conversão dos compostos de mercúrio podia envolver microrganismos aeróbicos. Este mecanismo contudo, foi proposto originalmente por FUJIKI, em 1960, para explicar a presença de tiometilmercúrio nos mariscos da baía de Minamata, onde ele sugeriu que o mercúrio poderia ser alquilado por plâncton ou outros organismos aquáticos. Esta hipótese foi rejeitada após a descoberta de que era a indústria química a responsável pelo lançamento do metilmercúrio naquele local. Um ano depois, pesquisadores americanos usaram extratos de células de uma bactéria metalogênica para demonstrar que, compostos do tipo alquil-B12 tais como alquilcobalamina, servem como agentes alquilantes e convertem o mercúrio inorgânico em mono e dimetilmercúrio (D'ITRI, 1972; GOYER, 1991; CLARKSON, 1997).

É importante notar que as espécies de mercúrio inorgânico bivalentes ou íons mercúricos são necessários na metilação biológica. Freqüentemente, contudo, os compostos de mercúrio lançados no ambiente não estão nesta forma (D'ITRI, 1972).

O mercúrio inorgânico pode ser metilado, principalmente, por dois mecanismos (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995):

- biológico, por microrganismos e fungos;
- químico ou abiótico, por meio de diferentes processos:
- pela reação com a metilcobalamina;

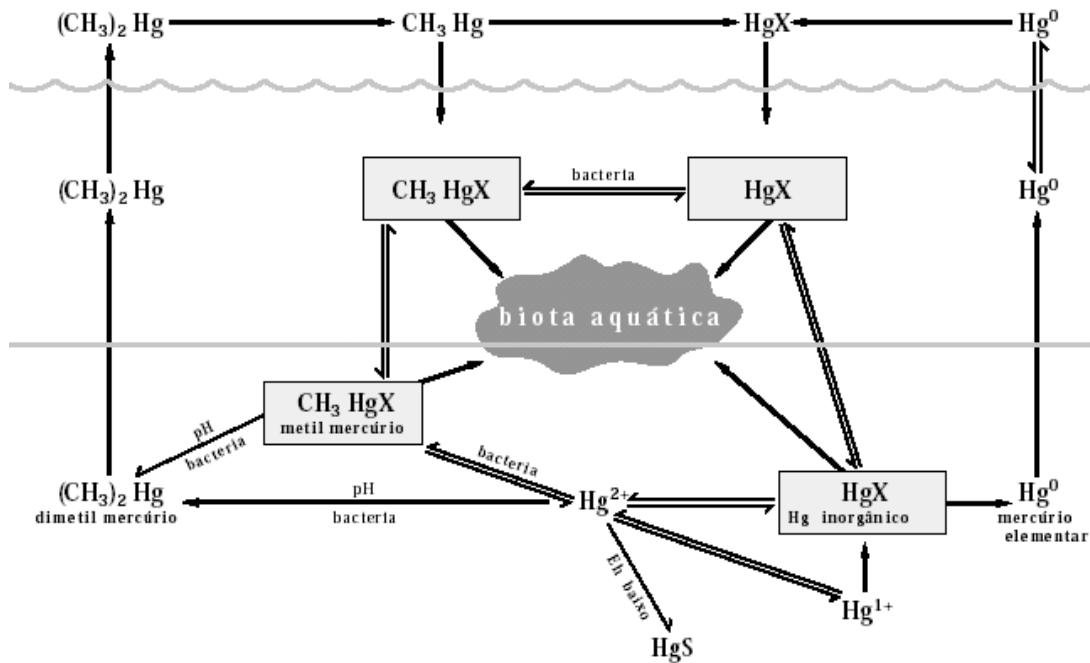
- via reação de transmetilação se outros compostos de metal metilado, tais como estanho ou espécies de  $(CH_3)_4Pb$  estiverem presentes, o que pode ocorrer por meio da radiação ultravioleta na presença destes ou outros compostos orgânicos doadores do grupo metila;
- pela reação com os ácidos fúlvico e húmico, doadores do grupo metila;
- numa mistura de acetaldeído,  $Hg^{2+}$  e NaCl.

A formação biológica enzimática do  $CH_3Hg^+$  foi inicialmente descrita como ocorrendo em sedimento orgânico anaeróbico. Os estudos iniciais indicavam que o  $CH_3Hg^+$  era formado a partir de  $Hg^{2+}$  por microrganismos anaeróbicos dependendo da disponibilidade da metilcobalamina. A metilcobalamina é capaz de transferir o grupo metila para o íon  $Hg^{2+}$ . Ela transfere o grupo metila como um íon carbânio e um radical metila, para produzir o  $CH_3Hg^+$  e o  $(CH_3)_2Hg$  em condições tanto aeróbicas quanto anaeróbicas. A metilcobalamina pode estar disponível em quantidades significativas no ambiente, porque é uma coenzima produzida pelas bactérias tanto aeróbicas quanto anaeróbicas. Contudo, estudos mais recentes demonstram que a metilação do mercúrio ocorre principalmente como processo microbiano aeróbico. A taxa de metilação do sistema aeróbico aquoso é maior que a do correspondente sistema anaeróbico (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995; BALDI, 1997).

O mercúrio também pode ser metilado no intestino, no muco e limo dos peixes, nos lodos de esgoto, no intestino de ratos e de humanos, mas não no rúmen de gado. Certos microrganismos do solo também metilam o mercúrio (QUEIROZ, 1995).

A taxa de síntese biológica do  $CH_3Hg^+$  é determinada, principalmente, pela concentração e forma química de Hg disponível no ecossistema aquático, assim como pela composição das espécies microbianas e o tamanho e atividade da população natural capaz de metilar. Esta capacidade pode ser observada em muitas espécies de bactérias. Entre elas citam-se *Pseudomonas* sp., *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Clostridium hermoaceticum* e *Clostridium sticklandii* (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995). A FIGURA 3 ilustra as transformações do metal no ambiente aquático.

SEDIMENTO      AGUA DO MAR      AR



$X = \text{Cl}_n, (\text{OH})_n, (\text{SH}^-), \text{ácidos húmicos e fúlvicos, aminoácidos}$

**FIGURA 3 – Transformações do mercúrio no ambiente aquático (NOAA, 96)**

O Hg está naturalmente presente no ambiente através da desgaseificação da crosta terrestre por meio dos gases vulcânicos e, provavelmente, pela evaporação dos oceanos. Em locais onde existem minérios, os níveis de Hg são altos (até 80 µg/L) (WHO, 1989). Em qualquer ambiente aquático, somente uma pequena porção do mercúrio total existe como  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , geralmente, menos que 0,1%. A metilação ocorre, principalmente, nos dois centímetros superiores do sedimento, porque a maioria da população microbiana responsável pela síntese do  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  está localizada nessa camada (D'ITRI, 1972).

A metilação é influenciada por fatores tais como temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de solo ou sedimento, concentração de sulfito e condições de óxi-redução do meio e de variações sazonais (CHEN YAN et al., 1994, apud VILLAS BOAS, 1997). A metilação máxima acontece na faixa de Eh de +0,1 a 0,2 V, sendo o  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  mais estável em condições neutras a ácidas e o  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  em condições básicas (FERGUSSON, 1990, apud VILLAS BOAS, 1997). Este tipo de reação não é exclusivo de ambientes tropicais, podendo ocorrer em todos os tipos de climas (PARKS et al., 1984, apud VILLAS BOAS, 1997).

A concentração nos sedimentos é, geralmente, muito menor que em algumas espécies de peixes. A concentração do  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  nos sedimentos, raramente excede 100 µg/kg e é, geralmente, muito menor no ambiente marinho. Em algumas áreas, o  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  não foi detectado no sedimento, mas a metilação foi demonstrada pelo alto conteúdo deste composto nos organismos aquáticos (QUEIROZ, 1995).

VIEIRA (1994), analisando amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão do mesmo local, encontrou os valores compreendidos entre < 0,08 a 1,4 µgHg/L, < 0,008 a 3,4 µgHg/g e < 0,008 a 0,9 µgHg/g, respectivamente.

A capacidade de converter os compostos de Hg inorgânico em  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , não é restrita às bactérias aeróbicas e anaeróbicas. Por exemplo, um fungo não dependente da metilcobalamina, *Neurospora crassa*, é capaz de sintetizar aerobicamente o  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a partir de íons  $\text{Hg}^{2+}$ , por um ou mais passos da biossíntese da metionina (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995).

A metilação abiótica pode ser realizada de várias maneiras:

- *metilcobalamina não enzimática* - o mercúrio em solução aquosa pode ser metilado abioticamente. Em extratos livres de células de bactéria estritamente anaeróbica, *Methanobacterium omelianskii*, foi observada uma transferência não enzimática dos grupos metila da metilcobalamina para os íons Hg<sup>2+</sup>. A metilação não enzimática dos íons Hg<sup>2+</sup> demonstrada em laboratório não é comprovada em condições ambientais;
- *material húmico* - o mercúrio inorgânico depositado no solo pode ser metilado abioticamente. Os ácidos fúlvico e húmico podem também doar grupos metila para o Hg<sup>2+</sup> e, portanto, ser uma fonte adicional de CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> no ecossistema;
- *reação de transmetilação* - o CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> pode ser formado quimicamente através de uma reação de transmetilação, envolvendo derivados metílicos de estanho. Pode, também, ser produzido quimicamente no sedimento pela reação de transalquilação, entre mercúrio inorgânico e compostos etílicos e metílicos de chumbo lançados no mesmo corpo d'água.

O CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> não se liga tão fortemente com a matéria orgânica do sedimento como os íons Hg<sup>2+</sup>, portanto, o CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> pode ser dessorvido das partículas do sedimento numa proporção relativamente elevada. A taxa de remobilização influencia a bioacumulação nos organismos aquáticos. Isto significa que, em geral, concentrações muito baixas de CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> são encontradas no sedimento, mesmo naquele com grandes concentrações de mercúrio inorgânico. Em experimentos envolvendo sistemas água-sedimento que recebem Hg<sup>2+</sup> ou Hg°, a concentração de CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup> é menor que 1% do total (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995; MUCCI et al., 1995).

Mecanismos abióticos em sedimentos anaeróbicos podem formar até 21 µg/kg de metilmercúrio, enquanto a metilação bioquímica sob condições similares forma até 288 µg/kg. Quando comparado com a metilação bioquímica, o significado ambiental da metilação abiótica do Hg é menor (QUEIROZ, 1995).

O metilmercúrio é rapidamente acumulado pela biota aquática e apresenta as concentrações mais elevadas nos tecidos dos peixes do topo da cadeia alimentar aquática. Portanto, as grandes espécies predadoras, tais como truta, lúcio e perca, na água doce, marlim e tubarão, na água salgada, contêm níveis mais altos que as outras espécies (WHO, 1990). O tamanho e a idade do peixe também têm marcada influência, os peixes maiores apresentando em geral uma maior concentração de metilmercúrio que os menores da mesma espécie, em um mesmo ambiente.

As chuvas ácidas podem baixar o pH das águas doces superficiais, aumentando a probabilidade de metilação. Em águas com pH baixo e pequenas concentrações de cálcio, os peixes podem apresentar altas concentrações de mercúrio. Uma hipótese para isto é que, nestas condições, há uma maior absorção do mercúrio pelas guelras, pois a permeabilidade das mesmas é mediada pelo cálcio, e qualquer metilmercúrio produzido na coluna d'água de lagos acidificados está diretamente disponível para a absorção através delas. Para valores de pH maiores que 6, este efeito é mínimo (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995).

Enquanto alguns microrganismos metilam os metais nos sistemas aquáticos, outros podem desmetilá-los. Esta interconversão, metilação/desmetilação, pode estabelecer um sistema ecologicamente dinâmico de reações competitivas que produzirá uma concentração equilibrada, entre os vários metais e metalóides e suas formas metiladas, no ambiente. Contudo, a introdução de quantidades adicionais pelas atividades antropogênicas, pode romper este equilíbrio. Bactérias do gênero *Pseudomonas*, que são resistentes ao  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , induzem a desmetilação deste composto a  $\text{Hg}^\circ$  volátil. A degradação microbiana do  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a  $\text{Hg}^\circ$  e metano tem sido observada nos sedimentos de lagos e rios e na coluna d'água (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995).

A concentração de metilmercúrio encontrada nos peixes demonstra que o processo de desmetilação natural não consegue degradar o  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  na mesma velocidade com que ele é produzido nos sedimentos, na coluna d'água, ou no intestino dos peixes, e assimilado por estes (D'ITRI, 1990, apud QUEIROZ, 1995).

Em águas contaminadas, o mercúrio encontra-se predominantemente ligado ao material particulado (WHO, 1976).

### **4.1.3 Solo**

A distribuição do Hg no solo tem um perfil característico e sua mobilidade parece ser condicionada pelo potencial de oxi-redução, pH, drenagem e tipo de solo, além de outros fatores. Ele forma complexos muito solúveis com o enxofre, presente nos aminoácidos e nas proteínas, e complexos de solubilidade relativamente baixa com os ácidos húmicos. O Hg nas formas metálica e iônica é adsorvido em humatos. Assim, sua mobilidade para as camadas profundas do solo é pequena e depende também da sua redução por processos químicos, microrganismos, plantas e outros organismos vivos ou da transformação em compostos de Hg voláteis. Os modelos que estudam o comportamento do Hg no solo avaliam um tempo de residência entre 36 e 3.600 anos (QUEIROZ, 1995).

A lixiviação e a erosão de solos contendo mercúrio são processos que o transferem para a água e o sedimento, tanto de ambientes marinhos como de água doce. Este fluxo envolve o mercúrio inorgânico, mas grande parte está associada com matéria orgânica particulada e dissolvida. O mercúrio no sedimento é, em parte, transformado em formas alquiladas, principalmente metilmercúrio. Estas formas alquiladas não contribuem com quantidades apreciáveis para o ciclo global do mercúrio (BENNETT, 1981, apud QUEIROZ, 1995).

O entendimento dos mecanismos de evaporação do mercúrio, a partir do solo para a atmosfera, é importante para se rastrear o destino do Hg no ambiente e para avaliar os efeitos potenciais à saúde do impacto de emissões antropogênicas. A formação biológica ou não de Hg<sup>o</sup> e ou dimetilmercúrio nas camadas mais superficiais do solo são os fatores limitantes nos processos de evaporação de Hg, a partir do solo, em áreas onde o Hg se apresenta em níveis normalmente encontrados; a velocidade de evaporação nessas áreas é fortemente influenciada pela presença do Hg atmosférico. Os fatores limitantes da velocidade de evaporação em áreas de mineração, enriquecidas com Hg com grandes frações de Hg total volátil (relativa ao valor de fundo no solo de áreas distantes de minas), são as variações meteorológicas e as características do solo no transporte de espécies

voláteis do Hg. A velocidade de evaporação do Hg em solos de referência é inferior a 0,2 µg/m<sup>2</sup>/h e significativamente menor que em áreas contaminadas (SCHLUTER, 2000).

Os valores máximos de Hg encontrados no solo de doze indústrias americanas operando à base de carvão foram de 0,035-6,9 µg/g (HSDB, 2000).

#### **4.1.4 Efluentes e lodo de esgoto**

Admite-se que, de um modo geral, os produtos industriais e domésticos, tais como termômetros, baterias, dentre outros, são parte significativa das emissões de Hg no ambiente, tornando-se parte do lixo sólido na maioria das cidades.

Em efluentes, o mercúrio é concentrado nos dejetos, a partir do tratamento do esgoto, por um fator de várias centenas a vários milhares acima dos níveis inicialmente presentes no esgoto bruto (HSDB, 2000).

O lodo de esgoto, estritamente urbano, possui normalmente uma quantidade baixa de metais pesados, mas, quando esgotos industriais e águas de chuva entram no sistema de captação de esgoto urbano, este pode ter sua concentração de metais aumentada significativamente. A concentração do mercúrio, à semelhança de outros metais, nos efluentes e lodo de esgoto varia enormemente. Concentrações elevadas de diferentes metais representam um potencial risco ao meio ambiente e à saúde pública como resultado da acumulação destes metais no solo. (ATSDR, 1997; WHO, 1998).

A prática de utilização do lodo de esgoto como adubo constitui potencial fonte de contaminação de solo e, conseqüentemente, incorporação de metais na cadeia alimentar, posto que os mesmos, ainda que na ordem de traços, persistem no solo por longos períodos; perdas por adsorção, remoção pelas plantas cultivadas ou lixiviação são normalmente baixas.

A TABELA 4 apresenta os incrementos na concentração de metais no solo em decorrência desta prática.

**TABELA 4** – Potenciais incrementos na concentração de metais no solo pelo uso de lodo de esgoto na agricultura

Elemento	Concentração média em solos não contaminados (mg/kg) I	Concentração final no solo (mg/kg) II	Razão II:I	Concentração no lodo (mg/kg)	Quantidade de esgoto necessária para atingir a concentração no solo (t/ha)
As	6,5	14	2	41	500
Cd	0,2	7	35	39	500
Cr	40	540	13	1.200	1.200
Cu	18	270	15	1.500	500
Hg	0,07	3	43	17	500
Mo	2	5	2,5	18	500
Ni	16	86	5	420	500
Pb	11	61	5,5	300	500
Se	0,3	17	57	36	1.400
Zn	43	500	12	2.800	500

#### **4.1.5 Biodegradação e degradação abiótica**

BOENING (2000) publicou uma revisão geral dos efeitos ecológicos, transporte e destino dos compostos mercuriais. Nesta revisão, ele comenta que se acredita que existam dois ciclos envolvidos no transporte ambiental e na distribuição do Hg. Um é global e envolve a circulação atmosférica do mercúrio elementar na forma de vapores, a partir de fontes terrestres para os oceanos. O segundo ciclo é mais local e depende da metilação dos mercuriais inorgânicos que se originam principalmente a partir de fontes antropogênicas. As fases desse processo ainda são pouco compreendidas, porém, envolvem a circulação atmosférica do dimetilmercúrio formado por meio da ação bacteriana. Assim, níveis ambientais de metilmércio dependem do balanço entre a metilação e a desmetilação bacteriana.

#### **4.2 Bioacumulação**

O mercúrio bioacumula-se em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. A concentração se eleva quanto maior for o nível trófico do organismo. A capacidade das espécies inorgânicas do metal (excluindo-se o mercúrio elementar) e do metilmercúrio de reagir com ligantes intracelulares parece explicar o alto grau de acumulação desses compostos. A absorção e acumulação do mercúrio são afetadas pelo estado de oxidação do

metal; as espécies neutras, como por exemplo o CH<sub>3</sub>HgCl, tendem a acumular-se na cadeia alimentar (WHO, 1989).

SFERRA et al. (1999) realizaram uma avaliação *in loco* da toxicidade do Hg em sedimentos do estuário do rio Calcasieu, na Louisiana, EUA, onde por dez dias foram realizados testes de sobrevivência e crescimento (em termos de peso seco) de *Hyalella azteca* e *Leptocheirus plumulosus*, nas condições do estuário cuja salinidade é de 10 ppt. Trinta e duas amostras de sedimentos foram analisadas, incluindo 14 amostras do local não diluídas e seis séries de diluições do sedimento. Não foi observada toxicidade passível de ser atribuída ao Hg em todas as amostras analisadas, indicando um limite de toxicidade do Hg total nesse local que excede 4,1 µg/kg (peso seco). Os fatores específicos do local que limitam a disponibilidade e toxicidade do Hg incluem os altos níveis de sulfeto encontrados. Além disso, a possibilidade extrativa do Hg em sedimentos é baixa, o que foi indicado pelas análises de mercúrio no sedimento.

#### **4.2.1 Microrganismos**

O Hg é considerado um metal tóxico para microrganismos. O mercúrio inorgânico apresenta efeitos tóxicos em concentrações de 5 µg/L, em meio de cultura, e os organomercuriais em concentrações 10 vezes inferiores, para aqueles seres. Um dos fatores que afetam a toxicidade é a velocidade de absorção do metal pelas células. O Hg se liga a membranas celulares dos microrganismos, aparentemente a um número limitado de sítios de ligação. Assim, os efeitos estão relacionados à densidade celular e às concentrações do Hg no substrato. Esses efeitos tendem a ser irreversíveis, por isso o Hg, mesmo em baixas concentrações, representa um grave risco aos microrganismos (WHO, 1989).

WOOD (1984), citado por BOENING (2000), discute seis mecanismos de proteção em microrganismos, e em alguns organismos superiores, que aumentam a resistência ao mercúrio:

- bombas de efluxo que removem os íons das células;
- redução enzimática do metal para uma forma menos tóxica;
- quelação por polímeros enzimáticos, tal como ligação com metalotioneína;
- ligação do Hg com a superfície celular;

- precipitação de complexos insolúveis inorgânicos na superfície celular, como por exemplo na forma de óxidos e sulfetos;
- biometilação com transporte subsequente através da membrana celular por difusão. Este mecanismo induz uma maior toxicidade para organismos superiores.

#### **4.2.2 Plantas e animais aquáticos**

Tanto o mercúrio orgânico quanto o inorgânico são absorvidos diretamente da água como dos alimentos ou da ingestão dos sedimentos. No entanto, o metilmercúrio acumula-se mais eficientemente do que o mercúrio inorgânico na maioria dos organismos aquáticos. Tanto a absorção como a depuração dependem da forma do metal, da fonte de exposição (água ou alimento) e do tipo de tecido receptor, resultando em diferentes padrões de acumulação (NOAA, 1996). Os microrganismos convertem Hg elementar em sais de metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) e dimetilmercúrio. A maior parte dessas reações acontece em sedimentos de oceanos e rios (PRASAD et al., 2000).

As formas de mercúrio orgânico tendem a ser mais tóxicas que as inorgânicas para os organismos aquáticos. As concentrações de 1 µg/L de Hg inorgânico afetam esses organismos. Vários são os efeitos fisiológicos e alterações bioquímicas, além de efeitos na reprodução, associados às concentrações subletais de Hg. Essas alterações são difíceis de serem avaliadas (WHO, 1989).

Em relação às plantas aquáticas, a presença de sedimento e material húmico reduz a disponibilidade do Hg por meio de adsorção. Os compostos organomercuriais, tais como cloreto de metil ou butilmmercúrio, são mais tóxicos para as plantas aquáticas que as formas inorgânicas (WHO, 1989).

Embora algumas dessas plantas tenham a capacidade de absorver e acumular metais pesados, os dados relacionados ao Hg nem sempre são unânimes, indicando que o seu acúmulo possa ocorrer mais freqüentemente nas raízes do que em rizomas ou brotos. A absorção pelas plantas tem o potencial de contribuir substancialmente para a cadeia alimentar e pode, também, reciclar consideravelmente o Hg através de produtos de decomposição (BOENING, 2000). As plantas marinhas

apresentam teores de 0,01-37 ppb (peso úmido) enquanto as terrestres de 0-40 ppb (peso úmido) (DUDKLA, MILLER, 1999; HSDB, 2000).

Em geral, os fatores que influem na toxicidade do Hg aos invertebrados aquáticos incluem a sua concentração e especiação, estágio de desenvolvimento do organismo, temperatura, salinidade, dureza, oxigênio dissolvido e fluxo da água. Assim, o estágio larval é o mais sensível no ciclo biológico dos invertebrados. A toxicidade do mercúrio aumenta com a temperatura e diminui com a dureza da água e é menos acentuada em sistemas estáticos, como lagos, do que em rios, com fluxo constante de água. Os invertebrados aquáticos variam muito em termos de susceptibilidade ao Hg, sendo que as larvas são mais suscetíveis que os adultos da mesma espécie. As CL50 variam de 33 a 400 µg/L para peixes de água doce e são maiores para peixes de água salgada. Observa-se que os níveis de 1-10 µg/L normalmente causam toxicidade aguda para a maioria das espécies de invertebrados aquáticos (BOENING, 2000; WHO, 1989).

Em peixes, a concentração média encontrada é de 100-200 ngHg/g, sendo que as concentrações em peixe comestível não devem exceder 0,5 ppm de Hg.

O peixe conhecido por barrigudinho (*Jenynsia lineata*), de distribuição geográfica que vai do Rio de Janeiro, no Brasil, até Baía Blanca, na Argentina, pode acumular mercúrio em até 100 vezes e, por suas características biológicas e ecológicas, parece ser um bom bioindicador da poluição por aquele metal (DE LA REZA, PEREIRA, 1982). A ostra de mangue *Crassostrea rhizophorae*, muito importante no litoral da Bahia, tem o seu desenvolvimento embrionário inibido quando exposta à concentração média de 2,65 µgHg/L água (NASCIMENTO, 1982).

A seguir, são apresentados alguns dados relacionados à concentração média de mercuriais em peixes e frutos do mar (HSDB, 2000).

#### EUA:

- Atum (principalmente enlatado), 0,24 ppm;
- Camarão, 0,46 ppm;
- Linguado, 0,10 ppm;
- Mexilhão, 0,05 ppm;

- Caranguejo/lagosta, 0,25 ppm;
- Salmão, 0,05 ppm;
- Ostra, 0,04 ppm;
- Truta, 0,42 ppm;
- Sardinha, 0,06 ppm.

Canadá:

- Caranguejo, 1,55-13,4 ppm (British Columbia); 0,19 ppm (rio Fraser); 0,14 ppm (Vancouver); 0,02 ppm (Tofino); 0,41-1,94 ppm (lago Carpenter Lake);
- Dogfish (English Bay), 1,08 ppm;
- Linguado (Squamish), 1,00-1,42 ppm; (rio Fraser), 0,23 ppm; (estreito de Hecate), 0,11 ppm;
- Arenque (Squamish), 0,14-0,30 ppm; (Prince Rupert), 0,07 ppm;
- Truta, 2,86 ppm (lago Pinchi); 0,04 ppm (lago Tezzeron).

NEUMANN et al. (1997), por meio de dados coletados entre 1987 e 1994, mostraram níveis elevados de Hg em peixes de um reservatório no Oregon, onde 65% das amostras apresentavam níveis de Hg total que excediam os valores considerados seguros pela EPA - *Environmental Protection Agency*, que são de 0,6 mg/kg; 18% dos peixes analisados estavam em concentrações superiores às preconizadas pelo FDA, que são de 1,0 mg/kg. A média encontrada de Hg foi de 0,75 mg/kg de peso úmido. O tecido muscular dos peixes de águas doce e salgada (*Micropterus salmoides*) e bagre (*Ictalurus punctatus*) apresentou 0,92 e 0,82 mg/kg, respectivamente, sendo que o da truta arco-íris (*Salmo gairdneri*) foi o que apresentou o menor teor, 0,37 mg/kg, dentre os de água doce. Foi também observada uma correlação positiva entre o conteúdo total de Hg e o tamanho das trutas. Assim, baseando-se nestes dados, a Secretaria de Saúde do Oregon baixou uma diretriz de consumo, em 1994, usando uma abordagem conservadora de risco.

Amostras de sete espécies de peixes piscívoros, onívoros e herbívoros de 12 localidades do rio Madeira, Brasil, foram analisadas e os valores encontrados variaram de 0,41 a 6,66 nmol/g dependendo da espécie considerada (DOREA et al., 1998).

Em estudos conduzidos por LACERDA et al. (1994) observou-se que as concentrações de mercúrio total em músculo de 12 espécies de

peixes coletadas na região mineira de Carajás, no sul do Pará, estavam relacionadas com o tipo de peixe. Os carnívoros apresentavam concentrações de Hg maiores que os herbívoros e onívoros. Os peixes carnívoros maiores apresentavam maior concentração que os menores, conforme já observado anteriormente. O metilmercúrio corresponde a cerca de 91,7% do mercúrio total nos peixes analisados, enquanto nos invertebrados bentônicos esse valor cai para 50%. Estudos feitos para se conhecer a relação entre Hg total e metilmercúrio em músculo de peixes de lagos com acidez acentuada mostraram que 99% do mercúrio encontrava-se na forma de metilmercúrio.

Outro estudo, realizado por MAURICE-BOURGOIN et al. (2000), em peixes da região de mineração da bacia do rio Madeira, mostrou que os peixes piscívoros da região do rio Beni apresentaram concentração de 0,33 a 2,30 µg/g, enquanto nos onívoros e naqueles que se alimentam de lama estes teores variaram de 0,02 a 0,19 µg/g. O mercúrio acumulado pelos peixes carnívoros encontrava-se principalmente na forma orgânica de metilmercúrio e representou 73 a 98% do total analisado.

Nos EUA, um estudo envolvendo 205 espécies de peixes, mariscos e crustáceos, representando 95% dos peixes pescados comercialmente naquele país, revelou níveis excedendo 500 µg/kg em menos de 2% dos casos, com um valor médio inferior a 300 µg/kg na maioria das espécies. Em outro estudo, onde foram avaliadas 32 espécies de peixes comestíveis e moluscos, foi encontrada uma concentração média de 130 µg/kg para peixes e de 50 µg/kg para moluscos e crustáceos (QUEIROZ, 1995).

MASON, LAPORTE (2000), analisando dois rios do estado de Maryland, constataram que as concentrações de metilmercúrio na biota aumentam com o nível trófico e que praticamente todo o mercúrio encontrado estava na forma de metilmercúrio em insetos predatórios e peixes carnívoros que se alimentam de insetos. O estado trófico dos organismos foi avaliado em relação à porcentagem de metilmercúrio e de outros metais em seus tecidos, porém, os níveis de As, Se, Cd e Hg diminuíam à medida em que cresciam na cadeia trófica. O metilmercúrio apresentava-se distribuído igualmente nos órgãos de pitú e de peixes, enquanto As, Se, Cd, e Hg encontravam-se em níveis maiores nos órgãos de destoxificação. Os autores consideram que a transferência dos metais para níveis mais elevados na cadeia trófica está relacionada com a

habilidade do organismo em depurar o metal e o modo de acumulação, tanto diretamente da água como do alimento.

QUEIROZ (1995) analisou amostras de peixes da região do garimpo de Grajaú, no município de Vizeu, no Pará, e os teores encontrados variaram de < 0,014 a 0,279 µg/g para o metilmercúrio e de < 0,011 a 0,29 µg/g para o mercúrio total, todos inferiores ao limite estabelecido para consumo humano no Brasil.

As concentrações de Hg em peixes marinhos e de água doce aumentam com a idade, o que pode ser avaliado através da medida de seu comprimento. Em algumas espécies, os machos apresentam teores maiores que as fêmeas da mesma idade. A parede intestinal do peixe é uma barreira eficaz à absorção de cloreto de mercúrio, porém, é facilmente permeável ao metilmercúrio, acumulando-o preferencialmente no tecido muscular em, aproximadamente, 50% da dose ingerida (WHO, 1989).

O acúmulo de mercúrio nas cadeias aquática e terrestre resulta em risco para o homem, principalmente através do consumo de peixe de águas contaminadas, particularmente os predadores, como atum, peixe espada e outros peixes de água salgada – mesmo se pescados distantes da região costeira –, frutos do mar como mariscos, além de pássaros e mamíferos que se alimentam de peixes e ovos de pássaros (WHO, 1976).

Os sais de mercúrio e, principalmente, os organomercuriais são rapidamente absorvidos por organismos aquáticos. Estes, e particularmente os insetos, acumulam mercúrio em altas concentrações. Os peixes absorvem o Hg com facilidade e o acumulam em seus tecidos, principalmente na forma de metilmercúrio, embora se exponham ao Hg inorgânico. A fonte de metilação é duvidosa, porém, evidências sugerem que a ação bacteriana seja a causa da metilação em organismos aquáticos. Os níveis ambientais do metilmercúrio dependem do balanço existente entre a metilação e a desmetilação bacteriana. Aparentemente, a conversão no peixe a metilmercúrio acontece em função da metilação bacteriana do Hg inorgânico, que pode ocorrer tanto no ambiente, quanto por meio das bactérias encontradas nas guelras, superfície ou intestinos do peixe. Poucas são as evidências de que os peixes metilem ou desmetilem Hg (WHO, 1989).

Os valores de CL50/96h para peixes de água doce variam de 33 a 400 µg/L e são superiores para peixes de água salgada (WHO, 1989).

A eliminação do metilmercúrio de organismos aquáticos e em peixes é lenta, podendo levar meses ou anos. A perda de Hg inorgânico é mais rápida e assim a maior parte é retida como metilmercúrio (WHO, 1989).

IKINGURA, AKAGI (1999) estudaram a metilação do mercúrio e a partição entre sedimento, água e peixes de rios adicionados de cloreto de mercúrio nas concentrações de 1, 5 e 10 ppm de Hg. A concentração máxima de produção no sedimento ocorreu durante a segunda semana de incubação, quando atingiu 45,4 ng/g de peso seco. As condições de equilíbrio foram observadas em 3-4 semanas após a contaminação do sedimento com Hg. A partição, após uma semana de incubação do metilmercúrio entre o sedimento e a água, permitiram um acúmulo de 25-154 ng/L desse composto em peixes de aquário e 0,26 ng/L nos peixes controle. Os níveis de equilíbrio foram atingidos na sétima semana e variaram de 1, 5 a 5,5 ng/L e 0,53 ng/L, respectivamente. Observou-se que mais de 50% do metilmercúrio encontrado na água estava na forma solúvel ou associado a partículas coloidais com diâmetros inferiores a 1 µm. As concentrações de metilmercúrio em peixe aumentaram quase que exponencialmente de 30 ppb para uma média de 345 ppb em três semanas.

A captação de Hg pelos peixes variou de 10 a 18 ng/g por dia, durante a segunda e a terceira semanas. Os coeficientes de partição ( $K_{peixe-água}$ ) entre o mercúrio total e o metilmercúrio entre peixes e água foram de 5.000-7.000 e 10.000-22.000, respectivamente. Foram, também, observadas grandes diferenças na produção de metilmercúrio no experimento de incubação sedimento/água com peixes e controles. O equilíbrio das concentrações de metilmercúrio variaram de 15 a 32 ng/g nos peixes controle. Assim, como já anteriormente constatado por outros pesquisadores, o papel desempenhado pelos peixes na metilação do mercúrio deve ainda ser esclarecido, uma vez que estes não têm a capacidade de metilar o Hg *in vivo*.

Em estudo de avaliação da presença de Hg em diversos tipos de peixes, em ambiente contaminado, observou-se que o metal se concentrava mais intensamente à medida em que crescia na cadeia trófica: os peixes vegetarianos apresentavam 6,64 ppm; os peixes que se alimentavam de invertebrados 12,4 ppm; os onívoros 26,6 ppm; os peixes piscívoros 40,2 ppm (WHO, 1989; OLIVERO et al., 1997; BOENING, 2000).

Os níveis de mercúrio na biota aquática variam entre as espécies de uma mesma localidade e para uma mesma espécie em diferentes localidades. KEHRIG et al. (1998) avaliaram as concentrações de mercúrio no tecido muscular do peixe carnívoro *Micropogonias furnieri*, em três estuários brasileiros (baía da Guanabara, baía de Sepetiba e Ilha Grande) e na lagoa da Conceição, Santa Catarina, entre o verão de 1990 e a primavera de 1991. As concentrações de mercúrio obtidas na musculatura dos peixes estavam abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira (500,0 ng/g de peso) e correlacionadas ao peso e tamanho do animal. Os níveis mais elevados do metal foram detectados nos peixes da baía da Guanabara, onde o maior aporte de efluentes industriais e domésticos, sem tratamento adequado oferece maior contaminação pelo metal, bem como condições eutróficas com abundância de material particulado em suspensão livre para complexar o poluente e reduzir a sua disponibilidade química.

Os golfinhos acumulam Hg no tecido ósseo e os teores encontrados estão relacionados com a idade, tal como também foi observado em peixes. Os níveis encontrados variaram entre 1,44 a 1,55 mg/kg em machos e fêmeas, respectivamente, com resultados semelhantes também para o metilmercúrio (BOENING, 2000).

Durante a última década, seguindo os diversos tratados internacionais e nacionais de se minimizar os resíduos gerados, diminuiu-se a disposição de metais pesados no NE do Atlântico. Entretanto, a redução na disposição não implica diretamente na rápida diminuição dos níveis desses metais nos organismos aquáticos. Utilizaram-se 36 golfinhos marinhos, encontrados mortos na costa da França, como bioindicadores da variação temporal (período de 1977-1980 e 1984-1990) e espacial dos níveis desses poluentes. A concentração de mercúrio total variou de 1 µg/g (peso líquido) no músculo dos golfinhos jovens a 780 µg/g no fígado de golfinhos adultos. Para o metil mercúrio, as concentrações variaram de < 0,2 a 19 µg/g no fígado de golfinho jovem. Observou-se que a concentração total do metal aumentou com a idade do animal, porém, em menor extensão para o composto orgânico, confirmando a existência de um lento processo de desmetilação hepático ligado à formação de HgSe. Padrão semelhante foi encontrado nos rins demonstrando que a desmetilação pode ocorrer também (HOLSBEEK et al., 1998).

Os leões marinhos apresentam uma enorme variação: 0,4 a 300 mg/kg na concentração de Hg total no fígado, sendo que apenas 2 a 17% estão presentes na forma metilada. Nesses animais, a presença de selênio também foi encontrada em tecido hepático numa proporção de 1:1 com o Hg. Este é um dado interessante pois existem indicações de que o Se desempenhe um papel protetor na exposição ao mercúrio. KOEMAM et al. (1975), apud BOENING (2000), ao avaliarem os níveis de Hg no fígado de leões-marinhos, e golfinhos, que variaram de 0,37 a 326 mg/kg, observaram ali uma relação perfeita de 1:1 entre Se e Hg.

Os níveis de Hg em siris azuis (*Callinectes sapidus*) coletados nos sedimentos contaminados da baía de Lavaca no Texas, EUA, mostraram-se com uma ordem de magnitude maior que os níveis em camarões rosa (*Penaeus duorarum*) coletados na mesma área. Os estudos realizados em laboratório, usando peixe contaminado com Hg como alimento para siris e camarões, mostraram que ambos podem acumular concentrações de Hg semelhantes às encontradas no alimento em 28 dias. A eficiência de assimilação calculada para o siri azul foi de 76% enquanto para o camarão rosa foi de 72%. Posteriormente, os ensaios de depuração do Hg em 28 dias mostraram que o primeiro não é muito eficiente enquanto o segundo mostrou níveis de 0,012/dia. A biomagnificação calculada prevê os fatores de duas a três vezes o normal para ambas as espécies. É interessante notar que as diferenças, em termos de concentrações observadas ao se comparar as espécies estudadas, se devem ao tempo de permanência no sedimento e aos hábitos de alimentação (EVANS et al., 2000).

#### **4.2.3 Plantas e animais terrestres**

As plantas terrestres próximas de depósitos de Hg apresentam níveis de 200-30.000 ppb (peso úmido). O mercúrio e seus compostos estão naturalmente presentes, na forma de traços inferiores à 500 ppb, em plantas que crescem em solos com baixas concentrações de Hg (OECD, 1974; HSDB, 2000).

Os vegetais tendem a ser mais insensíveis aos efeitos tóxicos dos compostos mercuriais. Os pássaros alimentados com Hg inorgânico apresentam uma diminuição da ingestão de alimento e, consequentemente, baixo crescimento. Outros efeitos mais sutis são observados em sistemas

enzimáticos, função cardiovascular, parâmetros sangüíneos, resposta imunológica, estrutura e função renal, além de alterações de comportamento (BOENING, 2000).

HUCKABEE et al. (1983), apud BOENING (2000), realizaram um estudo em plantas, nas proximidades de uma mina de mercúrio na Espanha. As concentrações de mercúrio total na vegetação variaram de 100 mg/kg, a menos de 500 m da mina, até 0,20 mg/kg a 20 km. Um fato interessante foi constatar que a 25 km da mina, na direção do vento, os níveis eram 10 vezes maiores que os naturalmente encontrados. Os musgos continham mais Hg (7,58 mg/kg) que as plantas herbáceas (92,25 mg/kg). O metilmercúrio não foi quantificado em nenhuma das plantas analisadas, embora algumas amostras apresentassem traços do composto, porém em concentrações inferiores a 10 pg/amostra.

Em plantas superiores observa-se que o Hg pode interferir na fotossíntese, na transpiração, na absorção de água e na síntese de clorofila, sendo que esses efeitos podem ser atribuídos mais aos danos causados às raízes do que propriamente a uma ação direta do metal.

As ervas tendem a acumular mais metais que as gramíneas e os vegetais de folhas verdes.

Em relação aos pássaros, os níveis de Hg mais elevados são geralmente encontrados no fígado e nos rins. O metilmercúrio é mais rapidamente absorvido do que o Hg inorgânico e apresenta uma meia-vida biológica mais longa. Dependendo da especiação do Hg, este pode depositar-se diferentemente na gema ou na clara dos ovos. Assim, o metilmercúrio tende a concentrar-se com maior intensidade na clara e o inorgânico na gema. As aves piscívoras, cujo *habitat* são os sistemas aquáticos, normalmente apresentam níveis mais elevados de Hg do que as aves que não ingerem peixes. Aves terrestres, que vivem em locais onde o Hg foi utilizado como fungicida e que se alimentam de sementes, pequenos mamíferos e seus predadores podem acumular Hg em altos níveis. Os níveis de Hg no fígado de aves piscívoras variam de 0,89 a 30,9 ppm enquanto nos rins de outras aves variam de 0,27 a 0,60 ppm (WHO, 1989; BOENING, 2000).

Dos organismos terrestres que se contaminam com mercúrio, os pássaros são os mais estudados. Porém, a forma como essas aves

armazenam o Hg é variada e depende da espécie, órgão e locais onde vivem (WHO, 1989). Os mais contaminados são os que se alimentam em estuários (WHO, 1989). De um modo geral, em pássaros, os rins e o fígado acumulam níveis mais elevados de mercúrio do que os outros órgãos. Porém, a análise das penas das aves pode ser usada na monitorização biológica da exposição a metilmercúrio e descrever historicamente exposições associadas, inclusive, a locais e padrões de migração, além de ser uma forma eficaz de eliminação. Até 70% da carga corpórea do Hg podem ser encontrados nas penas com alto grau de correlação entre os níveis acumulados em outros tecidos. Nota-se que a maior parte dos estudos realizados em aves usavam espécies galináceas e predadoras que, na realidade, não são representativas de todas as espécies de aves (WHO, 1989; BOENING, 2000).

Existem poucos estudos que avaliam os efeitos do Hg em mamíferos selvagens, e a maior parte está relacionada com o *vison* (espécie de marta) e com o *Microtus ochrogaster*. Nestes animais o metilmercúrio mostrou-se mais tóxico que as espécies inorgânicas do Hg.

O metilmercúrio não apresenta um comportamento ideal em relação ao coeficiente de partição óleo/água (K<sub>o/a</sub>). Embora tenha um alto grau de acumulação em organismos aquáticos, na faixa de 10.000 a 100.000 vezes a concentração da água, apresenta um baixo K<sub>o/a</sub>. A transferência da água para a fase orgânica ocorre principalmente na forma de pares iônicos neutros – CH<sub>3</sub> HgCl e CH<sub>3</sub> HgOH (RAND, 1995, apud BOENING, 2000).

Ao avaliar-se os efeitos nocivos do mercúrio em animais de experimentação (WHO, 1978; WHO, 1990; WHO, 1991), observa-se sua toxicidade para os organismos terrestres e aquáticos em larga faixa de concentração, porém, nesses estudos as doses utilizadas são elevadíssimas e absolutamente não mimetizam as concentrações encontradas no ambiente. Estes protocolos experimentais, de fato, utilizam doses elevadas para poder observar-se uma porcentagem significativa de efeito num número reduzido de animais. Caso contrário, seria necessário utilizar-se um número imenso de animais o que tornaria o ensaio inviável. Os efeitos agudos observados em plantas e animais de laboratório não são observados em plantas terrestres e animais em seu *habitat*, exceto em situações de uso excessivo de fungicidas mercuriais (BOENING, 2000).

### **4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados**

O mercúrio é denominado como tal em homenagem ao planeta Mercúrio. Seu principal minério, o cinábrio, é conhecido desde os tempos pré-históricos, pois foi usado pelos hindus e chineses na antiguidade e encontrado em tumbas egípcias anteriores a 1500 a.C. Admite-se que tanto o Hg quanto o cinábrio começaram a ser extraídos de minas há mais de 2.300 anos (GRAEME et al., 1998).

Nessa época, o cinábrio e os minérios de mercúrio eram valorizados por sua densidade e por sua cor, vermelho-dourada, muito usada como pigmento em decoração. Esta talvez tenha sido sua primeira forma de utilização, que durou até o início do século XX, em tintas contendo um pigmento vermelho à base de mercúrio. O primeiro uso não decorativo desse metal foi na amalgamação, processo descrito por Vitruvius, famoso arquiteto romano. Ele observou que o mercúrio dissolvia prontamente o ouro e descreveu o método para a recuperação desse metal nobre usado nas vestimentas. Assim, é sabido que já era usado na forma de amálgamas com outros metais há 500 a.C. (GRAEME, et al., 1998).

O mercúrio foi usado na medicina desde a época de Aristóteles até à Idade Média. Os antigos chineses acreditavam que o cinábrio e o mercúrio tinham propriedades medicamentosas que prolongavam a vida. Vários imperadores morreram de mercurialismo na tentativa de assegurar a imortalidade, através da ingestão constante desse metal. Os antigos hindus, por outro lado, acreditavam que o mercúrio possuía propriedades afrodisíacas. No início do primeiro século depois de Cristo, na Grécia, o mercúrio foi usado como ungüento medicinal. Foi muito usado como componente de ungüentos ou pomadas para o tratamento de diversas doenças da pele, além de cosméticos, pelos romanos (D'ITRI, 1972; QUEIROZ, 1995; YAMADA et al., 1997).

No final da Idade Média, a exata natureza física e química do mercúrio permanecia desconhecida e misteriosa. Muitos investigadores, inclusive os alquimistas, eram fascinados pelo misterioso material maleável. Até meados do século XVIII, o mercúrio, justamente por sua natureza líquida, não tinha sido ainda classificado como metal, sendo que somente a partir daquele século suas propriedades físico-químicas foram descobertas (QUEIROZ, 1995).

Este metal foi usado como medicamento no tratamento da sífilis na Europa do século XV. Entretanto, no século XIX, vários foram os tratados negando seus benefícios terapêuticos e evidenciando seus efeitos tóxicos (GRAEME, POLLOCK, 1998; QUEIROZ, 1995; WEBELEMENTS™, 2001).

Em 1863, a partir do óbito, por intoxicação, de dois químicos interessados em determinar a valência do composto dimetilmercúrio, considerável publicidade foi feita em torno do assunto, ainda que a *causa mortis* permanecesse praticamente desconhecida entre a classe médica até 1940. Hunter e Russell descreveram, então, a inalação e intoxicação por metilmercúrio em quatro trabalhadores de uma indústria produtora de fungicidas mercuriais. A autópsia de um dos trabalhadores revelou acentuada lesão neuronal e atrofia cerebral com perda cortical. Assim, esse tipo de intoxicação por mercúrio orgânico passou a ser conhecido pela síndrome de Hunter-Russel (SWENSSON, ULFARSSON, 1963).

Entre 1920 e 1960, uma indústria japonesa usou mercúrio como catalisador na produção de acetaldeído e cloreto de vinila, lançando metilmercúrio nos efluentes que atingiam a baía de Minamata, na costa sudoeste de Kyushu. Estes compostos se concentraram no mar Shiranui, onde, seqüestrados pelo plâncton e outros microrganismos, deram início à contaminação da cadeia alimentar aquática. É sabido que os peixes acumulam metilmercúrio sem sofrer considerável toxicidade, porém, humanos e animais domésticos, que os ingerem, tendem a apresentar sintomas tóxicos relacionados ao metal (HARADA, 1995).

Assim, médicos da região se confrontaram com uma nova doença, cuja ação envolvia o sistema nervoso central, que foi denominada “doença de Minamata”. Em maio de 1956, quatro trabalhadores foram hospitalizados apresentando dano cerebral, inicialmente considerado como sendo de etiologia infecciosa. Outros casos surgiram com sintomatologia semelhante e foram, também, erroneamente diagnosticados (HARADA, 1995).

Em agosto de 1956, o agente causal da doença de Minamata foi, finalmente, identificado como sendo intoxicação por metais pesados oriundos dos efluentes industriais. Em outubro de 1959, ficou demonstrado que o agente causal era de fato o metilmercúrio e, em 1960, as fábricas foram pressionadas a modificar seus métodos de descarte. Infelizmente,

as indústrias continuaram a lançar mercúrio inorgânico dissolvido, não mais na forma de metilmercúrio, na baía de Minamata até 1968, e a atividade pesqueira só foi interrompida em 1965. Desta forma, em Niigata, Japão, os peixes do rio Agano apresentavam altos teores de mercúrio. O resultado final deste desastre ecológico foi de aproximadamente 150 toneladas de mercúrio lançadas na baía de Minamata durante quatro décadas. O impacto desta contaminação, inicialmente, foi pouco compreendido, pois na época a capacidade do mercúrio em ultrapassar as barreiras placentária e hematencefálica não era muito conhecida. Nos anos 60 e 70, danos cerebrais crônicos, retardo mental, distúrbios no desenvolvimento, danos hepáticos, hipertensão e distúrbios metabólicos foram cada vez mais observados em filhos de mães que ingeriam peixes contaminados. As crianças expostas durante o período embrionário e fetal também apresentavam ataxia, tremores e convulsões. Posteriormente, uma segunda epidemia da doença de Minamata ocorreu devido ainda aos compostos mercuriais (GRAEME et al., 1998; HARADA, 1995).

Outros casos de ingestão de peixes contaminados aconteceram em diversos países como Canadá e EUA.

Iraque, Paquistão, Gana e Guatemala também foram palco de graves casos de intoxicação através da ingestão de grãos tratados com compostos mercuriais, como fungicidas. No caso particular do Iraque, em 1959-1960 e 1971-72, mais de 6.900 pessoas foram hospitalizadas e pelo menos 459 morreram, após o consumo de grãos tratados com metilmercúrio como praguicida. Estes grãos, 73.201 toneladas de trigo e 22.262 toneladas de cevada, deveriam ser utilizados apenas para o plantio, porém, as famílias que os receberam usaram parte dos mesmos na produção direta de pães e outros alimentos. Um estudo avaliando as condições de 15 crianças expostas *in utero* demonstrou anomalias semelhantes às encontradas em Minamata (WHO, 1991; TIKRITI, MUFTI, 1974).

Em 1969, no Novo México, foi relatado um caso de intoxicação de uma família que havia se alimentado de um porco cuja ração continha grãos tratados com fungicida mercurial. O “Creme de Belleza”, contendo calomelano-cloreto de mercúrio na concentração de 6-8%, produzido e comercializado no México, foi o causador de múltiplos casos de intoxicação por mercúrio na fronteira daquele país com os EUA (QUEIROZ, 1995; AL-SALEH, AL-DOUSH, 1997).

O *Centre Canadien d'Hygiene et de Sécurité au Travail* (2000) descreve vários casos de acidentes tóxicos associados ao Hg que vão desde a quebra de termômetros em hospitais e lares até à contaminação de lagos e rios por atividades industriais, principalmente de indústrias de cloro-álcali.

Em 1995, em Honda Bay, nas Filipinas, foi realizada uma avaliação toxicológica e geoquímica integrada relacionada com a contaminação ambiental e humana por mercúrio depois que um relatório foi amplamente divulgado, assustando a população. Um cais foi construído usando-se um milhão de toneladas de veios e lixo beneficiado de uma mina de cinábrio. Os resultados obtidos foram consideravelmente menores do que se pensava. As concentrações no sedimento estavam dentro dos limites globais das naturalmente encontradas (< 60 µg/kg). As concentrações médias e medianas de Hg, observadas em tecidos de seis espécies de peixes da baía, estavam dentro dos limites estabelecidos pela EPA para peixes comestíveis. As análises geoquímicas da baía confirmaram a prevalência de Hg concentrado no sedimento em cerca de 340 mg/kg. A especiação do Hg, no entanto, era dominante formada por óxidos secundários de baixa biodisponibilidade. Os valores de Hg no cabelo dos residentes locais (4,41 mg/kg) foram semelhantes aos observados na população costeira não impactada pelos dejetos da mina. Assim, o fator de exposição para a população do entorno é negligenciável. Níveis relativamente altos no cabelo e consistentes com a ingestão de metilmercúrio associado a ingestão diária de peixe, foram encontrados na população costeira (WILLIAMS, 1999).

Em relação a contaminações menos drásticas como a do Japão, Iraque e atualmente zonas de mineração de ouro na Amazônia, vários são os exemplos encontrados com certa freqüência em jornais e revistas. A seguir, um relato que ilustra esses acidentes: “Sorocaba - A Rede Ferroviária Federal S.A (RFFSA) foi multada em R\$ 150 mil pelo vazamento de mercúrio que contaminou dez adolescentes com idade entre 13 e 17 anos, no último dia 2, em Mairinque, a 62 quilômetros de São Paulo. Os garotos, todos alunos da Escola Estadual “Professora Maria de Oliveira Lellis Ito”, do Jardim Cruzeiro, contaminaram-se em uma subestação da linha administrada pela Ferroban. O mercúrio tinha vazado de um reator elétrico desativado, avariado por saqueadores de sucata de cobre. A subestação e seus equipamentos pertencem à RFF. A multa foi aplicada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb). A empresa já tinha sido autuada no dia 23 de fevereiro

por causa de um vazamento de óleo de transformadores na mesma instalação. A RFFSA poderá recorrer da multa. A Cetesb exigiu também que a empresa remova os resíduos perigosos que se encontram no local. O mercúrio é um metal pesado que se acumula no organismo quando entra na cadeia alimentar, causando lesões irreversíveis nos órgãos. Na forma de vapor, em alta concentração, causa danos aos pulmões, irritação nos olhos e na pele, tonturas e vômitos. A subestação atendia a linha eletrificada da antiga Fepasa, mas está desativada desde que o trecho passou a ser operado com locomotivas a diesel, há três anos. Os estudantes encontraram o mercúrio no chão e o colocaram em vidros, levando-o para a escola. Os professores observaram o risco e entraram em contato com a prefeitura. Algumas crianças sentiram alergia depois de manusear o produto. Até hoje elas continuam sob observação médica” (TOMAZELA, 2001).

LINDBERG (1998), na publicação dos artigos apresentados na 4<sup>a</sup> Conferência Internacional sobre o Mercúrio como um poluente ubíquo, realizada em Hamburgo em 1996, discute a crescente preocupação com este contaminante. Particularmente, durante a última década do século XX, cientistas, legisladores, políticos e o público em geral se conscientizaram da poluição ambiental causada pelo Hg. Sugere-se que as emissões antropogênicas permitiram o aumento da contaminação de Hg em escala local, regional e global. O Hg é o poluente ambiental tóxico que está entre os mais bioconcentrados metais traços da cadeia alimentar. Várias agências nacionais, internacionais e comissões estão apontando o Hg para possível controle de emissões. Este composto está presente em recursos energéticos e no lixo municipal e é um dos metais de menor eficácia de retenção nos processos de controle de emissão em casos de combustão. Assim, uma vez emitido, deposita-se por meio de processos secos ou úmidos em superfícies ambientais. Em sistemas aquáticos, o Hg é metilado incorporado em microrganismos e bioacumula-se através da cadeia alimentar onde ocorre a exposição humana, freqüentemente por ingestão de peixe.

Estiveram presentes naquela conferência mais de 400 participantes representando mais de 30 países, entre eles vários países em desenvolvimento e ex-membros do bloco soviético, onde a contaminação pelo Hg é amplamente disseminada, mostrando o interesse crescente da comunidade científica pelo problema deste poluente.

*Os povos antigos utilizavam  
lamparinas a óleo, tochas de  
madeira e velas como  
formas de iluminação*



---

**5**  
*Padrões  
de contaminação ambiental  
e de exposição  
humana*

## **5.1 Exposição ambiental**

### **5.1.1 Ar**

Emissões para a atmosfera em locais que processam minérios de mercúrio ou em fábricas de produção de cloro-álcali não devem exceder 2.300 g de Hg/24h. Emissões para a atmosfera próximas de incineradores de lodo ou lixos diversos não devem ser maiores que 3.200 g de Hg/24h (HSDB, 2000).

O mercúrio está na lista da EPA relativa aos poluentes atmosféricos nocivos sabidamente conhecidos ou suspeitos de causar sérios riscos à saúde. A lei *Clean Air Act*, de 1990, levou a EPA a estabelecer padrões no sentido de que fontes altamente poluidoras reduzam drasticamente suas rotinas de emissões de poluentes atmosféricos. O Hg é objeto dessa lei (HSDB, 2000).

É interessante notar que países desenvolvidos como os EUA têm se preocupado com a emissão de Hg para o meio ambiente, estabelecendo uma série de pequenas e grandes medidas no sentido de minimizar o uso e, portanto, a contaminação por Hg. Exemplos disto são as decisões e resoluções de diversos estados dos EUA proibindo ou restringindo o uso de Hg, a saber:

- no ano de 2000, por meio de ações legislativas em São Francisco, Califórnia, em Duluth, Minessota, DeForest, Stoughton e Dane County, no Wimoming, bem como em Boston, Massachussets, foram banidas a produção, importação e venda de termômetros à base de mercúrio;
- resoluções da Associação Médica Americana, Associação Médica Californiana, Sociedade Médica de Massachussets, do ano de 2000, propõem, respectivamente, eliminar o Hg de consumíveis, evitar a exposição humana aos compostos

mercuriais e estabelecer medidas efetivas de disposição adequada do lixo;

- em 1998, a associação *Health Care Without Harm*, de Vancouver, estabeleceu um programa denominado “Torne a medicina livre de Hg”, pedindo aos hospitais para iniciar um processo faseado visando eliminar o uso de produtos que contenham mercúrio. Cerca de 600 hospitais se comprometeram com os objetivos do programa. No entanto, esse número é ainda pequeno e representa uma fração mínima dos hospitais e clínicas médicas americanas que poderiam estar participando do processo;
- em New Hampshire, uma lei estadual proíbe a venda de alguns produtos à base de Hg, estabelece a necessidade de notificação para uso e venda de produtos à base de Hg e impõe limites no uso de Hg elementar.

A agência americana *Environmental Protection Agency* estabeleceu alguns padrões ambientais:

- emissões de Hg em locais de processamento de minerais que contêm Hg e em indústrias de cloro-álcali: máximo de 2.300 g/24h;
- emissões em zonas de incineradores de lixo e lodo de esgoto, ou combinação de ambos: máximo de 3.200 g/24h;
- quantidades que devem ser relatadas ao serem usadas: cianeto de mercúrio, 453,6 g; nitrato de Hg, sulfato de Hg, tiocianato de Hg, nitrato mercuroso e fulminato de Hg, 4,54 kg; acetato de fenilmercúrio, 45,4 kg;
- nível a ser relatado para o Inventário de Liberação Tóxica (*Toxic Release Inventory*): 4,54 kg.  
(HSDB, 2000; EPA, 1999).

### **5.1.2 Solo, água e sedimento**

No solo, o Hg é encontrado com mais freqüência na forma inorgânica (II). Na crosta terrestre é da ordem de 0,087 µg/g. O nível máximo de Hg recomendado em solos é de 0,15 ppm. Estas recomendações estão relacionadas aos efeitos em humanos e não a eventuais efeitos no solo (HSDB, 2000).

O padrão da agência americana *Environmental Protection Agency* para água potável é de 2 µg/L. Alguns estados americanos fixaram, através de legislações estaduais, valores diferentes como, por exemplo, o Arizona: 3 µg/L.

As diretrizes de qualidade da água para os Grandes Lagos e para a proteção de organismos aquáticos incluem os seguintes parâmetros:

- critério agudo de qualidade da água para recuperação total de Hg: máximo de 1,694 µg/L;
  - critério crônico de qualidade da água para recuperação total de Hg: contínuo de 0,908 µg/L;
  - critério de qualidade da água para proteção da saúde humana, água potável e não potável: máximo de  $1,8 \times 10^{-3}$  µg/L;
  - critério de qualidade da água para proteção da saúde humana (Hg e Metil-Hg):  $1,3 \times 10^{-3}$  µg/L.
- (EPA, 1999)

O CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente estabeleceu, para as águas de classe I, II e III, o limite de 0,0002 mg/L de mercúrio e para águas salinas e salobras, 0,0001 mg/L.

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água em níveis de 0,001 mg/L de mercúrio (BRASIL, 1986).

### 5.1.3 Biota aquática e terrestre

As concentrações de mercúrio em espécies marinhas (moluscos, peixes) variam de 0,1 a 200 ppb; em peixes e camarão de água doce (pitú), de 0,1 a 200 ppb; para animais terrestres e pássaros, as concentrações do metal variam de 1 a 100 ppb (HSDB, 2000).

Os limites de tolerância para mercúrio em peixe no Brasil, EUA, Canadá e Itália são menores que 0,5 mg/kg. O limite em que se proíbe o consumo de peixes é de 1,5 ppm (HSDB, 2000).

O nível máximo de Hg recomendado para plantas é de 0,5 ppm. Estas recomendações estão relacionadas aos efeitos em humanos e não a eventuais efeitos às plantas (HSDB, 2000).

## **5.2 Exposição da população em geral**

### **5.2.1 Ar**

Admitindo-se que os níveis no ambiente sejam de 50 ng/m<sup>3</sup>, a inalação média diária de vapores de mercúrio metálico seria de 1 µg/dia. A inalação média diária por grupos populacionais, que vivem próximos de áreas mais poluídas, é difícil de ser avaliada com qualquer grau de precisão; o mesmo ocorre com os valores diários associados à exposição ocupacional, devido à grande variação observada em relação às condições das exposições industriais (WHO, 1976).

NAKAGAWA, HIROMOTO (1997) avaliaram as concentrações de Hg em áreas urbanas e rurais do Japão encontrando os teores de 2,3-67 ng/m<sup>3</sup> com uma média de 11,2 ng/m<sup>3</sup>. Estes valores são mais elevados que os dos países vizinhos em razão do uso excessivo de Hg na agricultura como fungicida e como catalisador em indústrias de cloro-álcali. As concentrações em zonas rurais são mais elevadas que em zonas urbanas. Estes dados enfatizam a teoria de que o Hg residual causado pelo seu uso indiscriminado nos anos 70 ainda permanece em solo japonês. Ainda em outro artigo, NAKAGAWA, YUMITA (1998) analisaram 120 amostras em 1989 e 122 em 1997 de solos, coletadas em diversos locais da região de Niigata-Minamata, famosa pela ocorrência de acidentes tóxicos. As concentrações variaram de 0,019 a 0,62 ppm (peso seco), com a média de 0,155 ppm, em 1989 e de 0,015 a 0,34, com média de 0,146, em 1997. Observa-se que houve uma diminuição nas concentrações de Hg residual nos solos, de apenas 0,009 ppm num intervalo de oito anos. Estas concentrações mostraram-se três vezes maiores do que em solos não cultivados das redondezas, o que sugere que os solos analisados ainda contêm resíduos de Hg do fungicida agrícola. Porém, os níveis de Hg em arroz encontravam-se nos limites normalmente observados no solo. Os autores comentam, também, que o arroz contendo concentrações inferiores a 0,001 ppm de Hg total não representa perigo para a população que consome 200g desse alimento por dia.

FERRARA et al. (1998) descrevem que o complexo de mineração e refino de Almadén é o maior do mundo na sua categoria e que, em duas oportunidades, nos anos de 1993 e 1994, os níveis atmosféricos ao redor

do mesmo foram monitorados. As concentrações de 0,1 a 5 µg/m<sup>3</sup>, valores considerados elevados, foram encontradas na vila de Almadén a qual se situa na direção mais constante dos ventos.

O Hg foi registrado pela primeira vez como contaminante ambiental em Michigan no final dos anos 60 e início dos anos 70. Toneladas de mercúrio foram lançadas por indústrias de cloro-álcali diretamente nas águas de rios e lagos do estado, acarretando níveis extremamente elevados de metilmercúrio em peixes (6,65 ppm, quase igualando os valores de 10 ppm encontrados em Minamata). Uma lei estadual proibiu a pesca na região e a descarga de efluentes industriais nestas águas. Atualmente, a contaminação não é mais tão evidente como aquela observada na década de 70. A liberação de Hg pelas fontes poluidoras diminuiu, embora não tenha sido completamente eliminada. O Hg ainda é amplamente usado no comércio e está presente em combustíveis fósseis utilizados como fonte de energia. O estado de Michigan, por meio de programas regulatórios, em sua maior parte suplementados por esforços de voluntários para reduzir o uso e liberação de Hg, impediu que toneladas do composto fossem usadas e liberadas para o ambiente entre 1985 e 1996. Foram avaliados peixes de 200 lagos de Michigan e aproximadamente 2/3, ou 665, dos lagos amostrados tinham pelo menos um peixe que excedia o valor de 0,5 ppm (limite de ação para consumo de peixe), e 15% excediam 1,5 ppm. A maioria das fontes de Hg naqueles lagos é de origem atmosférica (TAYLOR, 2000).

A seguir, são apresentadas concentrações atmosféricas observadas em alguns locais:

- a média em 1983, nos Estados Unidos, foi de 2-10 ng de Hg/m<sup>3</sup>; a menor concentração foi a encontrada em Denver, de 2-5 ng/m<sup>3</sup>; em São Francisco, níveis de 0.5-50 ng/m<sup>3</sup> (dependendo muito da direção do vento); poeira do ar na cidade de New York, entre 1 a 41 ng/m<sup>3</sup>; concentrações ambientais variaram de 0 a 14 ng/m<sup>3</sup> e Hg ligado a material particulado no ar de Chicago variou de 3 a 39 ng/m<sup>3</sup> (USEPA, 1984, apud HSDB, 2000).
- a média na Rússia foi de 10 ng/m<sup>3</sup>;
- em regiões não industrializadas do Japão, 0-14 ng/m<sup>3</sup> (WHO, 1976; HSDB, 2000).

### **5.2.2 Alimentos e bebidas**

A fonte mais importante de Hg é pela da ingestão de peixe e derivados. Em termos de Hg total, a dieta excede em muito outras formas de exposição, inclusive através do ar e da água (BOUDOU, 1997; HSDB, 2000; USEPA, 1999).

LEINO, LODENIUS (1995) avaliaram a contaminação ambiental das águas da reserva hidrelétrica de Tucuruí, no Pará – região de intensiva mineração de ouro, determinando os níveis de Hg em cabelos de pescadores e seus familiares que ingerem os peixes locais. Foram também avaliados, como grupo controle, habitantes da reserva indígena de Parakanã, onde os níveis de Hg no solo são os naturalmente encontrados. Os valores encontrados nas amostras de cabelo variaram de 0,9 a 240 mg/kg nas populações expostas, sete indivíduos apresentaram níveis superiores a 100 mg/kg e 31 excederam 50mg/kg. Nos indivíduos da reserva indígena, a média foi de 65 mg/kg e a ingestão de peixe é considerada a maior fonte de exposição.

Níveis encontrados em alimentos (HSDB, 2000; USEPA, 1999; WHO, 1976):

- níveis obtidos em 440 amostras de ovos da Dinamarca, Alemanha e Reino Unido, variaram de 0 a 100 µg/kg, sendo que a maior parte dos valores encontrava-se entre 10 e 20 µg/kg;
- em carne e produtos cárneos analisados em 318 amostras do Reino Unido os teores de Hg variaram de 0 a 50 µg/kg, sendo que a maior parte dos valores encontrava-se entre 10 e 20 µg/kg;
- vários tipos de cereais e farinhas analisados (2.133 amostras), oriundos da Alemanha e do Reino Unido, variaram entre 0 e 20 µg/kg, sendo que a maior parte dos valores encontrava-se próximo de 3 µg/kg;
- Hg em cereais dos mesmos países (52 amostras) variou até 50 µg/kg, sendo a maior parte dos valores próximos de 20 µg/kg;
- vegetais e frutas (288 amostras) da Bélgica, Alemanha e Reino Unido apresentaram níveis de Hg de até 50 µg/kg, sendo que a maior parte encontrava-se próxima de 7 µg/kg;

- o nível encontrado, nos anos 70, em atum, foi de 0,2 mg/kg, considerado normal, até níveis de 10,6 mg/kg, tidos como anormais;
- ovos, 0,009 mg/kg (normal), 0,029 mg/kg (anormal);
- repolho, 0,09 mg/kg (normal), 0,57 mg/kg (anormal);
- 81 amostras de produtos lácteos da Alemanha e do Reino Unido, analisadas na década de 70, variaram de 0 a 40 µg/kg com valor médio de 6 µg/kg .

A ingestão de Hg total pela dieta foi medida a partir de 1973 até 1982 em diversos grupos populacionais de diferentes faixas etárias e a IDA média encontrada foi de 2.000 a 7.000 ng de Hg em adultos e até 1000 ng de Hg em crianças. Em 1981-82 foi de 3.000 ng de Hg em adultos e até 1.000 ng de Hg em crianças (GARTRELI, 1984).

CUADRADO et al. (1995) avaliaram as dietas representativas de quatro grandes cidades da Espanha – Galícia, Valência, Andaluzia e Madri –, em relação aos níveis de Pb, Cd e Hg e as compararam com a Ingestão Tolerável Semanal Aceitável. O número de alimentos usados em cada área, 64, 67, 71 e 73, respectivamente, estavam relacionados ao número de alimentos que forneciam 95% da ingestão energética total. A ingestão total de Hg ficou entre 9 e 17% da Ingestão Tolerável Semanal Aceitável, sendo que 66 a 90% do metal se encontravam presentes nos peixes. Este é um dado importante, pois a Espanha é um país com considerável consumo de peixe. A TABELA 5 apresenta as concentrações de Hg nas dietas totais e nos diversos grupos de alimentos, em algumas regiões da Espanha.

Os valores de Hg, observados na dieta total naquelas diferentes regiões, acima descritos, podem ser comparados com os observados em um estudo realizado no Reino Unido, a partir de amostras coletadas em 1997, nas quais as médias das concentrações ingeridas pela população por meio da dieta – para alumínio (3,4 mg/dia), arsênico (0,065 mg/dia), cádmio (0,012 mg/dia), crômio (0,10 mg/dia), cobre (1,2 mg/dia), níquel (0,13 mg/dia), selênio (0,039 mg/dia), zinco (8,4 mg/dia) e Hg (0,003 mg/dia) –, se mantiveram semelhantes aos anos precedentes e todas abaixo das respectivas Ingestões Toleráveis Semanais Aceitáveis (YSART, et al., 2000).

**TABELA 5** – Concentrações de mercúrio nas dietas totais e nos diversos grupos de alimentos ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  peso seco)

Alimentos	Madri	Galícia	Valênciā	Andaluzia
Cereais	4,5	0,4	0,8	2,0
Produtos lácteos	< 2	2,8	1,7	< 2
Ovos	15,8	7,7	1,6	8,6
Açúcar	< 2	-	-	< 2
Óleos	-	-	-	-
Vegetais	3,6	-	-	4,5
Legumes	< 2	0,5	0,7	< 2
Frutas	7,0	3,3	2,4	4,1
Carne	11,0	7,3	25,1	16
Peixe	629	474	433	568
Bebidas	< 2	0,3	0,4	< 2
Outros	< 2	0,7	1,6	< 2
Total	13,6	9,4	8,7	12

**FONTE** – CUADRADO et al., 1995, adaptado

STORELLI, MARCOTRIGIANO (2000) avaliaram o teor total de Hg em peixes normalmente ingeridos pelos italianos e pescados no sul do mar Adriático. Os teores mais elevados foram os encontrados em: *Lophius piscatorius*, 0,61-2,22 mg/kg peso seco (média  $1,26 \pm 0,58$ ); *Lophius budegassa*, 0,22-1,62 mg/kg peso seco (média  $0,69 \pm 0,36$ ); *Lepidorhombus boscii*, 0,05-0,92mg/kg peso seco (média  $0,39 \pm 0,30$ ); *Mullus barbatus*, 0,10-0,63mg/kg peso seco (média  $10,31 \pm 0,13$ ); *Solea vulgaris*, 0,05-0,44mg/kg peso seco (média  $0,19 \pm 0,15$ ). De acordo com as normas italianas, 62,5% do *Lophius piscatorius* e 23% do *Lophius budegassa* apresentaram concentrações superiores ao valor máximo de 1mg/kg, enquanto apenas 25% das amostras de *Lepidorhombus boscii* e 8,3% das de *Mullus barbatus* excederam o valor de 0,5 mg/kg. Foram também observadas correlações entre as concentrações totais de Hg e o peso por espécie em todas as espécies estudadas.

Os metais Pb, As, Fe, Cu, Zn e Hg foram analisados em 75 amostras de leite coletadas em três localidades diferentes de Bursa, na Turquia – uma região industrializada, outra próxima à zona rural e uma terceira próxima a tráfego intenso. As concentrações dos metais analisados seguiram os padrões normalmente encontrados, respectivamente maiores teores na zona industrializada, seguida pela zona de alto tráfego e

finalmente a zona rural. Não foram detectados mercuriais nas amostras analisadas (SIMSEK, et al., 2000).

### **5.2.3 Níveis de mercúrio encontrados na população**

Os níveis de mercúrio encontrados em populações não expostas constituem objeto de estudo de vários artigos citados na literatura e que embasam o estabelecimento dos valores de referência.

Os indicadores biológicos da exposição humana ambiental são o mercúrio no sangue e o mercúrio no cabelo, os quais permitem uma avaliação do grau de exposição ambiental de populações ao mercúrio. O cabelo é a matriz biológica de escolha quando se pretende avaliar a exposição pregressa ao mercúrio metálico e ao metilmercúrio e, por isso mesmo, particularmente empregado nas pesquisas de avaliação da exposição ambiental da população em geral representada por pessoas sem histórico de contato profissional com o mercúrio. É, também, particularmente útil para o levantamento do grau de exposição ao metilmercúrio veiculado por alimentos por ele contaminados. A concentração de mercúrio no cabelo de 6 g/g corresponde à ingestão semanal de metilmercúrio estabelecida provisoriamente como tolerável pela OMS - Organização Mundial da Saúde (FRIBERG et al., 1979; RAHMAN, et al., 2000; WHO, 1991). A TABELA 6 apresenta vários artigos na literatura nos quais estes níveis são citados em diferentes amostras populacionais em várias partes do planeta. A TABELA 7, mostra as concentrações sugeridas como normais por diferentes autores.

## **5.3 Exposição ocupacional**

As vias importantes de penetração/absorção do mercúrio e seus compostos, considerando-se a exposição ocupacional, são as vias respiratória, cutânea, ocular e digestiva. A via respiratória é a via de introdução mais importante do mercúrio elementar e dos compostos organomercuriais. A absorção percutânea dos sais inorgânicos de mercúrio, dos organomercuriais e do mercúrio elementar pode ocorrer e se reveste de importância em termos de exposição ocupacional (HSDB, 2000).

Os padrões de exposição ocupacional para os principais compostos de mercúrio e que são objeto de legislação ou recomendação encontram-se à TABELA 8.

**TABELA 6 – Exposição humana ao mercúrio - IBE<sup>1</sup> total no cabelo  
(μg/g = ppm)**

Local	N <sup>2</sup>	Sexo/ Idade	DETERMINAÇÃO			Referência
			Média	Desvio padrão	Intervalo de variação	
Japão	9		1,7			SUZUKI et al., 1971
Suécia	140			0,23-0,54		BERGLUND et al., 1971
EUA	10		0,54			MAGOS, CLARKSON, 1972
Itália	15		2		0,5-10,0	PACCAGNELLA et al., 1974
Holanda	119				0,03-1,0	DEN TONKELAAR et al., 1974
Peru	51		0,99		0,33-2,51	TURNER et al., 1974
Canadá	439		0,58			DENNIS, FEHR, 1975
Alemanha	135		0,5			EILERS et al., Öff Gesundh Wes, 46: 41-5, 1984, in LOMMEL et al., 1985
Cubatão, São Paulo	272	M/F 4-5 anos	217 amostras < 0,3 μg/100g 55 > 0,3		< 0,3-9,9 μg/100g	AZEVEDO et al., 1984
Schleswig- Holstein, moradores próximos ao rio Elbe, Alemanha	43 comedores de peixes contaminados do rio			1,82	0,11-7,92	LOMMEL et al., 1985
EUA	24		0,4	0,5		CHANG et al., 1987
Suécia	6		47	68	9,6-185,0	BIRKE et al., 1972
Suécia	6		7,6 (Hg inorgânico)	8,7	2,6-25,0	BIRKE et al., 1972
Samoa	45		8,1		1,3-24,0	MARSH et al., 1974
Suécia	161				1,8-86,0	SKERFVING et al., 1974
Irlanda	150				0,1-11,3	HAXTON et al., 1979
Inglaterra	75				0,4-5,8	idem
Reino Unido	942		1,4	2,4	0,2-27,4	SHERLOCK et al., 1982
Lublin, Polônia	34	M/F 20-46 (geométrica) anos	0,1		0,017-0,308	SIKORSKI et al., 1987
Iraque	81 (que comeram pão contaminado)	F			1,0-674,0	MARSH et al., 1987
Bolívia	80 pessoas: mineiros índios que se alimentam basicamente de peixes	M/F		0,28	0,02-1,02	MAURICE-BOURGOIN et al., 2000
				9,81	4,30-19,52	

<sup>1</sup> IBE = Indicador Biológico de Exposição; <sup>2</sup> n = número de amostras; M = masculino; F = feminino

**TABELA 7** – Valores de referência de mercúrio em pessoas não expostas

Indicador Biológico de Exposição (IBE): Mercúrio	Concentração	Referência
em sangue ( $\mu\text{g/dL}$ )	< 2 (também para metilmercúrio) < 1-5 (sangue total) 3-4 (limite máximo de concentração normal) > 4 (anormal em adultos) até 10 25 (máximo na população normal) < 100 (corrigida a densidade para 1,018)	LAUWERYS, 1986 HAMMOND, 1980 KLAASEN, 1986 KLAASEN, 1986 BRASIL, 1983 KLAASEN, 1986 HAMMOND, 1980
em urina ( $\mu\text{g/g}$ creatinina)	< 5	LAUWERYS, 1986
em cabelo ( $\mu\text{g/g}$ )	1 2	SHAHRISTANI et al., 1976 OPS, 1987

**TABELA 8** – Limites de Exposição Ocupacional (LEO) para o mercúrio e seus compostos em  $\text{mg/m}^3$

	ACGIH-TLVs			OSHA-PELs			NIOSH-RELS			DFG-MAKs	NR-15-LT/ LEO
	TWA	STEL	TWA	C	TWA	STEL	C	IDLH	TWA		
Alquilmercuriais (como Hg)	0,01	0,03 (pele)	0,01	0,04	0,01	0,03 (pele)	-	2	-	-	-
Mercuriais não alquílicos	-	-	-	0,1	-	-	0,1 (pele)	-	-	-	-
Mercúrio na forma de vapor	0,05	-	-	0,04	0,05	-	-	10	-	-	-
Formas inorgânicas de mercúrio, incluindo o Hg metálico	0,025 (pele/8h)	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Compostos inorgânicos e arilmercuriais	0,1 (pele)	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Mercúrio - todas as formas, exceto alquil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-

**LEGENDA – ACGIH** - American Conference of Governmental Industrial Hygienists; **OSHA** - Occupational Safety and Health Administration; **NIOSH** - National Institute for Occupational Safety and Health; **TLVs** (Threshold Limit Values) - Valores Limites; List of MAK and BAT, 1996; **Brasil** NR 15; **PELs** (Permissible Exposure Limits) - Limites de exposição permitida; **RELS** (Recommended Exposure Limits) - Limites de Exposição Recomendada; **LTs** - Limites de Tolerância; **TWA** (Time-Weighted Exposure Concentration) - Concentração Média Ponderada pelo Tempo para 8 horas diárias ou 10 horas diárias e 40 horas por semana; **IDLH** - (Immediately Dangerous to Life or Health Level); **STEL** - (Short-Term Exposure Limit) - Concentração Média Ponderada pelo Tempo, normalmente de 15 minutos, não podendo ser ultrapassada em nenhum momento da jornada de trabalho; **CEIL** (Ceiling (C)) - concentração que não pode ser excedida em nenhum momento da jornada de trabalho; **LT** - Limite de Tolerância.

A ACGIH adota limites de exposição para as várias formas de mercúrio que podem estar presentes no ambiente ocupacional; assim, para os alquilmercuriais a entidade fixou um limite TLV-TWA de 0,01 mg/m<sup>3</sup> e um valor TLV-STEL de 0,03 mg/m<sup>3</sup>, com a conotação de que ocorre absorção através da pele. Para os arilmercuriais o TLV-TWA foi fixado em 0,1 mg/m<sup>3</sup> com idêntica conotação. Para as formas inorgânicas de mercúrio, inclusive o Hg metálico, o TLV-TWA de 0,025 mg/m<sup>3</sup> referindo-se a uma jornada de 8 horas de trabalho. Para o mercúrio na forma de vapor um TLV-TWA de 0,05 mg/m<sup>3</sup> foi proposto (NIOSH, 1996).

Na NR-15 da Portaria nº 3.214, Brasil, não há fixação de limites para as várias formas do mercúrio, como o faz a ACGIH (exceto para os alquilmercuriais). Assim, para todas as formas de mercúrio, exceto as orgânicas, o limite de exposição ocupacional (LEO) segundo a legislação brasileira é de 0,04 mg/m<sup>3</sup> (BRASIL, 1978).

A NIOSH sugere que os limites em ambientes de trabalho para vapores de mercúrio devam ser inferiores a 0,05 mg/m<sup>3</sup>, pois o eretismo, que é um sintoma característico de mercurialismo crônico e mais freqüentemente observado que tremores, ocorre em 33% dos trabalhadores expostos a níveis superiores a 0,05 mg/m<sup>3</sup> e em 8% dos trabalhadores abaixo desse nível. Os estudos realizados em ambientes laborais demonstram que exposições mais elevadas aos vapores variam de 0,016 a 0,687 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH, 1986).

A NIOSH recomenda para os alquilmercuriais e para o mercúrio na forma de vapor, valores de concentração máxima da qual se pode escapar em, no máximo, 30 minutos sem nenhuma dificuldade. Trata-se do IDLH - *Immediately Dangerous to Life or Health Level* (concentração imediatamente perigosa à vida ou à saúde) (NIOSH, 1996).

O IDLH originalmente proposto para compostos organomercuriais era de 10 mg/m<sup>3</sup> (como Hg). Esta proposta foi baseada em dados de letalidade em animais de experimentação. Assim, a faixa de concentração letal estimada para camundongos em exposição a organomercuriais, via respiratória, situa-se entre 10 e 50 mg/m<sup>3</sup>, em um período de três a cinco horas (ACGIH, 1971, apud NIOSH, 1996). Estes dados foram revisados e o IDLH para compostos alquilmercuriais é, atualmente, de 2 mg Hg/m<sup>3</sup>. A redução do valor original de IDLH foi baseada em dados de

toxicidade aguda em humanos e animais. A literatura documenta dois casos de óbitos pela exposição a fumos de dietilmercúrio, num período de três meses, a uma concentração estimada de 1 mg/m<sup>3</sup> (HILL, 1943, apud NIOSH, 1996); a dose letal para metilmercúrio em humanos é estimada em 200 mg, via oral. Esta dose equivale à situação de um trabalhador em exposição a aproximadamente 125 mg de Hg/m<sup>3</sup> por 30 minutos, assumindo-se uma taxa respiratória de 50 litros/ar/minuto e considerando-se a absorção do toxicante como sendo de 100%. Com uma carga corpórea total de 40 mg ocorrem parestesias das mãos, pés e lábios (BAKIR et al., 1973, apud NIOSH, 1996).

O IDLH originalmente proposto para compostos inorgânicos de mercúrio era de 28 mg de Hg/m<sup>3</sup>, com base nas afirmações de PATTY (1963) e AIHA (1966) de que “danos severos foram produzidos em rins, fígado, cérebro, coração, pulmões e cólon de coelhos expostos, por um período único de quatro horas, a vapores de mercúrio numa concentração média de 28,8 mg/m<sup>3</sup>, e danos moderados à maioria desses órgãos ocorreram em exposição por uma hora”. Dados em humanos não se mostraram relevantes para estimar valores de IDLH. O valor originalmente proposto foi revisado e, atualmente, o IDLH para compostos inorgânicos de mercúrio é de 10 mg de Hg/m<sup>3</sup> (NIOSH, 1996).

No controle da exposição ocupacional e na prevenção das intoxicações algumas medidas devem ser tomadas.

As medidas preventivas de ordem técnica no local de trabalho incluem:

- monitorização ambiental - vigiar para que a concentração de mercúrio e de seus compostos no ambiente ocupacional não ultrapasse os limites recomendados pela legislação;
- ventilação adequada - uso de uniformes descartáveis de tal modo que não venham a constituir uma fonte de contaminação e absorção cutânea; uso de máscaras apropriadas a vapores de mercúrio;
- evitar derramamento do produto e, se tal ocorrer, limpar imediatamente e adequadamente a área; contêineres de mercúrio e seus compostos devem estar bem fechados;
- os assoalhos devem ser lavados com solução de sulfeto de cálcio ou com outro reagente disponível;

- os assoalhos não devem ser porosos; o mercúrio pode acumular-se em cantos ou frestas e, devido à sua elevada volatilidade, contaminar o ambiente;
  - todos os trabalhadores diretamente envolvidos nas operações de manipulação de compostos de mercúrio devem banhar-se antes de deixar o local de trabalho; também deve ser evitado alimentar-se ou fumar nesses locais;
  - lentes de contato devem ser evitadas por trabalhadores que manipulam mercuriais;
  - uniformes úmidos ou contaminados devem ser removidos e trocados imediatamente;
  - quando contaminadas, pele e mãos devem ser imediatamente lavadas com água.
- (HSDB, 2000)

As medidas preventivas de ordem médica incluem:

- avaliação médica rotineira dos trabalhadores expostos a compostos de mercúrio, com a finalidade de reconhecer sinais e sintomas precoces e reverter a situação. Exposição a vapores de mercúrio (forma elementar) leva ao aparecimento de efeitos no sistema nervoso central. A medicina do trabalho deve reconhecer no trabalhador os primeiros sinais não específicos decorrentes da exposição crônica, a denominada síndrome astênica vegetativa ou micromercurialismo (tremores, aumento da tireóide, gengivites, alterações hematológicas etc). A tríade excitabilidade, tremores e gengivites é a manifestação característica da intoxicação por mercúrio pela inalação de seus vapores. Manifestações clínicas dos efeitos neurotóxicos decorrentes de exposição a metilmercúrio, que devem ser observadas, incluem parestesia, ataxia, neurastenia, perda de visão e de audição etc (GOYER, 1996);
- monitorização biológica.

A NR-7, que dispõe sobre os parâmetros de controle biológico da exposição ocupacional a agentes químicos, propõe a utilização do mercúrio inorgânico urinário total como indicador biológico da exposição (IBE) de trabalhadores aos compostos de mercúrio.

A TABELA 9 apresenta os Indicadores Biológicos de Exposição (IBEs) aos compostos de mercúrio e os Indicadores Biológicos Máximos Permitidos (IBMPs).

**TABELA 9** – Indicadores Biológicos de Exposição (IBEs) e Indicadores Biológicos Máximos Permitidos (IBMPs) para os compostos de mercúrio

Exposição ao	IBE	IBMP	VR	Fonte/Referência
Mercúrio inorgânico	Hg urina	50 mg/g de creatinina	< 5 mg/g de creatinina	LAUWERYS, 1995
		35 mg/g de creatinina	até 5 mg/g de creatinina	BRASIL, 1986
	Hg sangue	2 mg/100ml	< 1 mg/100ml	LAUWERYS, 1995
Metilmercúrio	Hg sangue	0 mg/100ml	< 1 mg/100ml	LAUWERYS, 1995
Mercúrio inorgânico total	Hg urina	35 mg/g de creatinina	-	ACGIH, 1998
	Hg sangue	15 mg/100ml	-	

Os indicadores biológicos propostos pela ACGIH são o mercúrio inorgânico total urinário, com IBMP de 35 µg/g de creatinina e o mercúrio inorgânico total sanguíneo com IBMP de 15 µg/100 ml.

Até 5 µg/g de creatinina são valores normalmente encontrados na urina de indivíduos não ocupacionalmente expostos e são utilizados como valores de referência (LAUWERYES, 1995).

IKINGURA, AKAGI (1999) avaliaram a exposição ocupacional de mineiros em regiões de mineração de ouro no lago Vitória, região da baía de Nungwe na Tanzânia, por meio dos níveis urinários, uma vez que esses indivíduos freqüentemente se expõem aos vapores de Hg no processo de amalgamação e queima. Os níveis de Hg na urina dos mineiros apresentaram uma média de 241 ng de Hg/mL enquanto a população não exposta ocupacionalmente apresentou uma média de 2,6 ng de Hg/mL. Ao ser introduzida naquele local a rotatividade dos mineiros em diversas atividades da mina, os teores urinários diminuíram, bem como o risco de intoxicação por mercúrio.

MALM et al. (1995) consideram que os garimpeiros que manipulam a maior parte do Hg lançado no meio ambiente não

constituem o grupo mais crítico de risco da exposição ao Hg<sup>o</sup>, por inalação ou exposição ao metilmercúrio. De acordo com suas investigações os resultados de ar e urina mostraram que o grupo de maior risco é o dos indivíduos que trabalham em lojas de compra e venda de ouro, que se expõem ao Hg<sup>o</sup> em ambientes pouco ventilados, e da população ribeirinha que consome os peixes contendo metilmercúrio.

Era comum em aulas de química demonstrar-se a formação de Hg no laboratório aquecendo-se sulfeto de mercúrio. Hoje em dia este processo é totalmente desaconselhado devido à toxicidade dos vapores de Hg. É, no entanto, a base da extração comercial do composto, em que o minério cinábrio é aquecido em ar ambiente e os vapores de Hg são condensados. O Hg na forma bruta é lavado com ácido nítrico e tratado com ar para remover impurezas na forma de óxidos ou em solução. Uma destilação a pressão reduzida pode ainda ser feita como forma de purificação. Assim, CRUMP, et al. (1996) realizaram um estudo onde foi avaliada a exposição de 24 professores de química de nove escolas médias de Ohio, em comparação com professores de outras matérias. Foram analisadas, por espectrometria de absorção atômica - gerador de hidretos, a primeira urina da manhã coletada dos professores e amostras de ar das salas de química. A média dos valores urinários dos 24 professores de química foi de 4,6 µg/g de creatinina, e de 6,3 µg/g nos outros professores. Todas as amostras de ar apresentaram resultados inferiores aos do limite de detecção. Assim sendo, não existe evidência de que professores de química sejam mais afetados à exposição crônica ao Hg que os outros.

#### **5.4 Ingresso corpóreo humano total**

O JECFA - *Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* estabeleceu, em 1978, a ingestão semanal tolerada provisória – ISTP – para o mercúrio total em 300 µg por pessoa (peso médio de 60 kg) e, para o cloreto de metilmercúrio, o valor de 200 µg (para pessoa de 60 kg). Estas quantidades são equivalentes a 5 µg/kg de peso corpóreo, em relação ao mercúrio total, e a 3,3 µg/kg de peso corpóreo, ao metilmercúrio. Em 1988, com o conhecimento de novos

dados científicos, o mesmo Comitê reavaliou o nível estabelecido para o cloreto de metilmercúrio e confirmou o valor anteriormente estabelecido para a ingestão semanal tolerada provisória para a população em geral. Houve, também, por parte do JECFA, preocupação quanto aos efeitos tóxicos do cloreto de metilmercúrio em gestantes e mães em fase de amamentação; infelizmente, os dados disponíveis foram considerados insuficientes para recomendar uma ingestão específica para aquele contaminante, neste caso em particular.

A ingestão de Hg total pela dieta foi medida, a partir de 1973 até 1982, em diversos grupos populacionais de diferentes faixas etárias; a IDA média encontrada foi de 2.000 a 7.000 ng de Hg em adultos e até 1.000 ng de Hg para recém-nascidos e crianças. Em 1981-82, os valores encontrados foram de 3.000 ng de Hg em adultos, 1.000 ng de Hg em recém-nascidos e inferiores a 1.000 ng de Hg em crianças (BARBOSA et al., 2001; HSDB, 2000).

A contaminação humana pelo mercúrio pode ser monitorizada por meio da análise do cabelo, para as formas de mercúrio inorgânico e orgânico (como metilmercúrio). Neste estudo, foram observadas diferenças estatisticamente significativas em termos de IMC (índice de massa corpórea) e idade; no entanto, as mulheres apresentaram valores de Hg total inferiores aos dos homens; a porcentagem de metilmercúrio, porém, não apresentou diferença. Nas mulheres em idade fértil (15-40 anos), os valores de Hg total foram de 1,65 a 32,63 µg/g, sendo que 65 integrantes desse subgrupo apresentaram Hg no cabelo superior a 10 µg/g. A porcentagem de concentração de metilmercúrio no cabelo da população que se alimenta de peixes de água doce é comparável à da população que ingere peixes do mar, em diversas partes do mundo, e não parece ser afetada pelos fatores sexo, idade e IMC (WHO, 1991).

Para que um homem de 60 quilos tenha concentrações de 50 mgHg/kg no cabelo, ele necessita ingerir 0,3 mg de Hg por dia, de acordo com um estudo japonês em que 765 pessoas foram avaliadas. Estudos suecos também chegaram ao mesmo resultado. Para se atingir aquele valor, os indivíduos devem ingerir diariamente 330 g de peixes que

contenham 1 mg de Hg/kg. Os peixes da região de Tucuruí, onde os pescadores deles se alimentam duas vezes ao dia, freqüentemente apresentam estes teores. Os autores observam que os teores de Hg em cabelo são maiores que os encontrados em outros estudos efetuados na região, como o realizado por FERNANDES et al. (1989) em Carajás, Pará, onde as concentrações encontradas estavam entre 0,25 e 15,7 mg/kg. As concentrações de Hg encontradas por LEINO, LODENIUS (1995) são altas o bastante para produzir efeitos nocivos nos pescadores e seus familiares.

BOISCHIO, CERNICHIARI (1998) publicaram um trabalho sobre a contaminação de mercúrio causada pela mineração do ouro, ocorrida durante os anos 80, ao longo do rio Madeira, um tributário do rio Amazonas. A população ribeirinha alimentava-se basicamente de peixes pescados naquele rio. Assim, em 1993, na avaliação da contaminação por mercuriais nestes residentes, foram coletadas amostras de cabelo de crianças, mães e ainda de uma mulher grávida, podendo-se estabelecer o nível de absorção do Hg por um período de dois ou três anos, levando-se em consideração um crescimento do cabelo equivalente a 1,1 cm/mês. Os comprimentos dos cabelos coletados correspondiam aos períodos da gravidez e da amamentação. Os resultados demonstraram que as concentrações de Hg em 6 mães variaram de 4,5 a 26,8 ppm, ligeiramente inferiores aos dos filhos que variaram de 8,2 a 28,4 ppm. Outro grupo de mães apresentou concentrações de 12,2 a 41,0 ppm durante os 3 trimestres da gravidez, e de 4,0 a 33,5 ppm durante a amamentação, níveis estes levemente inferiores aos dos infantes que variaram de 11,6 a 50,4 ppm. Quatro mães apresentaram níveis mais elevados, de 21,3 a 84,4 ppm.

MAURICE-BOURGOIN et al. (2000), estudando a exposição de populações da Bacia Amazônica na Bolívia, pela análise do cabelo da população local, mostraram que a ingestão de peixes contaminados contribui mais para a carga corpórea total do que a exposição ocupacional dos mineiros (TABELA 6).

A TABELA 10 apresenta alguns exemplos de relações entre as concentrações de Hg no ar, na urina e no sangue e os efeitos associados à exposição ambiental em populações.

**TABELA 10** – Relação entre as concentrações de Hg no ar, na urina e no sangue e os efeitos associados à exposição ambiental em populações

Características da exposição/indivíduos expostos	Concentrações de Hg no ar/sangue/urina	Sinais e sintomas observados
- 23 crianças expostas às vestimentas de pais trabalhadores de indústria de termômetros	níveis médios urinários 25 mg/L; três crianças apresentaram níveis > 50 mg/L e uma > 100 mg/L	Não foram observados sinais e intoxicações, baseando-se em questionários e testes neurológicos
- 29 crianças controle	5 mg/L	
- Interior das habitações do grupo exposto	níveis no ar de 0,24 mg/m <sup>3</sup>	
- Interior das habitações do grupo não exposto	níveis no ar de 0,05 mg/m <sup>3</sup>	
- Menino de quatro anos exposto aos vapores de Hg de tintas latex (64 litros) usadas na pintura de interior da casa	concentração urinária 65 mg/L	Sintomas de acronidias após 10 dias de exposição. Sintomas e sinais: cãimbras nos membros inferiores, prurido, sudorese, taquicardia, febre baixa intermitente, mudança de personalidade, eritema, descamação da pele das mãos, pés e nariz, fraqueza, disfunção das extremidades inferiores

**FONTE** – WHO, 1991

O  
querosene,  
o gás de  
butano



foram,  
posteriormente,  
utilizados  
como  
combustíveis



---

# 6

## *Formas tóxicas e efeitos à saúde*

O Hg e seus compostos podem causar vários danos à saúde tanto em situações de exposição aguda quanto crônica, interferindo, por sua afinidade com grupamentos sulfidrilas presentes em sistemas enzimáticos, em diferentes órgãos e tecidos. Assim, existem estudos que avaliam os efeitos nocivos associados ao Hg nos sistemas nervoso, reprodutivo, digestivo, renal, cardíaco, imunológico, respiratório, entre outros. Estes efeitos estão abaixo relacionados.

Do ponto de vista toxicológico é importante lembrar que o mercúrio se apresenta em três formas químicas na natureza: (1) mercúrio inorgânico elementar, vapor ou líquido, não reativo; (2) sais ou minerais mercuriais inorgânicos, e (3) mercuriais orgânicos. Os mercuriais inorgânicos incluem o cloreto de mercúrio, iodeto de mercúrio, óxido de mercúrio, sulfeto de mercúrio e cloreto mercuroso. Os compostos orgânicos mercuriais incluem o etilmercúrio, metilmercúrio, merbromina, mertiolate e sais fenilmercúricos. Todas estas formas do mercúrio se interconvertem no ambiente, como já foi visto, e o contato com qualquer dos tipos de mercuriais pode produzir toxicidade sistêmica. Às vezes, podem ser observados sinais mistos de intoxicação relacionados à conversão *in vivo* de compostos inorgânicos a orgânicos e vice-versa (WHO, 1978; GRAEME, POLLACK, 1998).

Os compostos mercuriais são atraídos por grupos sulfidrilas, ligando-se a proteínas presentes em membranas e em enzimas. Os mercuriais alquilaicos de cadeia curta, tais como metil e etilmercúrio, se ligam à hemoglobina. Apenas o metilmercúrio, como um composto orgânico, se concentra nos eritrócitos enquanto o mercúrio inorgânico não o faz (WHO, 1978; BERLIN, 1979; GRAEME, POLLACK, 1998).

Os sinais e sintomas da intoxicação em exposição aguda têm um início insidioso, com um período de latência que pode variar de uma até várias semanas, dependendo da dose ou concentração dos compostos mercuriais, sendo que quanto maior for a dose ou concentração, mais

rapidamente ocorrerá o aparecimento dos efeitos. Estes efeitos, associados à exposição a curto prazo em altas concentrações, são, atualmente, raramente observados devido aos conhecimentos adquiridos no passado sobre a toxicidade do composto e aos cuidados praticados pelos indivíduos expostos. As intoxicações a curto prazo, descritas na literatura, estavam associadas às altas concentrações dos vapores de Hg formados após aquecimento e que induziam o aparecimento de efeitos nocivos relacionados aos sistemas nervoso, digestivo, respiratório e renal (WHO, 1991).

Neste caso, os sintomas são semelhantes aos observados na febre dos “fumos metálicos” e incluem fadiga, febre e tremores, além de, nos casos mais graves, ocorrência de edema pulmonar. Observam-se tosse, escarro sanguinolento, dispneia (respiração curta), inflamação pulmonar, pneumonia química e dores torácicas. Estes efeitos são observados em exposição ocupacional na faixa de 1,1 a 44 mg/m<sup>3</sup> de vapores de mercúrio por quatro a oito horas. Todos os acidentes tóxicos, que resultaram em morte após exposição aos vapores de mercúrio, estão relacionados ao processo de aquecimento deste composto. São também evidentes, em exposições a altas concentrações de vapores de mercúrio, os efeitos associados ao sistema nervoso central (SNC), sendo os tremores os mais significativos, afetando inicialmente as mãos do intoxicado, espalhando-se em seguida por outras partes do corpo; a instabilidade emocional, incluindo irritabilidade e nervosismo; sonolência, delírios, alucinações, tendência suicida, perda de memória, fraqueza muscular, cefaléia, reflexos lentos e perda de sensibilidade (WHO, 1991; HSDB, 2000).

Um caso descrito por LEVIN, et al. (1988), apud WHO (1991), está relacionado a intoxicações agudas em quatro homens após exposição a vapores de Hg, numa tentativa de purificação de ouro, usando um amálgama daquele metal e ácido sulfúrico. Os teores urinários de mercúrio nesses indivíduos variaram de 169 a 520 µg/L.

Os efeitos associados ao sistema digestivo, na intoxicação aguda mais frequentemente resultante da ingestão de sais de mercúrio, accidental ou voluntária, incluem estomatite, dificuldade em ingerir alimentos, salivação excessiva, além de dores abdominais, náusea, vômitos e diarreia. Podem também ser comumente observados danos renais, que incluem desde proteinúria, insuficiência renal por necrose dos túbulos proximais convolutos, à falência total do órgão (WHO, 1991).

TROEN et al. (1951), apud WHO (1991), descrevem 18 casos, sendo nove fatais, de ingestão de cloreto mercúrico em doses únicas que variaram de 29 a 50 mg/kg. Nesses indivíduos, a necropsia revelou lesões gastrintestinais, observando-se desde gastrite à ulceração necrótica da mucosa, além de lesões renais responsáveis pela falência do órgão.

Os indivíduos podem expor-se aos vapores de Hg elementar, mercuriais inorgânicos e às poeiras contendo mercuriais alquílicos, intoxicando-se com esses compostos, em indústrias que os produzem ou os usam como matéria-prima, ou pelo manuseio dos produtos industrializados. Há referências do uso inadvertido de sementes, destinadas ao plantio e às quais foram aplicados mercuriais com finalidade praguicida (agrícola) que, consumidas como alimento, acarretaram intoxicações devido à ingestão involuntária de altas concentrações de alquilmercúrio (HSDB, 2000).

Entre os extratores do metal em minas havia, também, uma freqüência bastante significativa de intoxicações agudas por inalação de vapores de mercúrio em altas concentrações, caracterizadas por náusea, gosto metálico na boca, dores abdominais, diarréia, vômitos, cefaléia e albuminúria. Após alguns dias, as glândulas salivares inchavam e observavam-se estomatite e gengivite. Alguns dos casos agudos descritos resultaram de exposições a concentrações que variavam de 1,2 a 8,5 mg/m<sup>3</sup> (HSDB, 2000).

Em relação aos efeitos sobre o sistema digestivo, nos casos de intoxicação por mercuriais, a gengivite é freqüentemente observada e é favorecida por higiene bucal deficiente, acompanhada por gosto metálico ou amargo. A estomatite úlcero-membranosa é pouco observada, sendo encontrada apenas em indivíduos que sofrem de gengivite e que accidentalmente, inalaram vapores de mercúrio. A estomatite, no início, apresenta sintomas subjetivos de gengivite, com crescente salivação (pitíalismo mercurial) e parestesia da língua. O ato de comer ou beber produz uma sensação de desconforto na boca, as gengivas incham e inflamam, ocorre o aparecimento de úlceras e sangramentos espontâneos. Em casos agudos observam-se febre alta, inflamação dos gânglios submaxilares e hálito extremamente marcado, além de periotite alveolodental. A gengivite pode levar à perda dos dentes ao afetar o tecido conjuntivo circundante. Também podem ser observadas gastrite e gastroduodenite, além de faringite inespecífica (GRAEME, POLLACK, 1998).

Em exposições crônicas, os sinais e sintomas relacionados ao SNC são basicamente os mesmos observados na exposição aguda anteriormente descrita, devido ao acúmulo de mercúrio no sistema nervoso central com dano neuronal no córtex sensorial, ou seja visual e auditivo, e ainda nas áreas pré e pós-centrais. Podem ser observados distúrbios sensoriais como parestesia nas extremidades distais, lingual e em torno dos lábios. Nos casos mais graves, pode-se observar ataxia, constrição concêntrica do campo visual, comprometimento auditivo e extrapiramidal e, eventualmente, convulsões. O mercúrio elementar e o metilmercúrio cruzam rapidamente a barreira hematoencefálica, sendo seqüestrados pelos corpos densos dos lisossomos dos neurônios. A exposição aos vapores de mercúrio acarreta concentrações cerebrais muito maiores do que as causadas por exposições ao mercúrio inorgânico (WHO, 1978; GRAEME, POLLACK, 1998).

As alterações do sistema nervoso podem ocorrer com ou sem envolvimento do trato gastrintestinal, onde dois quadros clínicos podem ser observados: (a) leves tremores semelhantes aos encontrados em esclerose múltipla; (b) parkinsonismo com tremor em estado de descanso e redução da função motora. Uma das duas condições é dominante e pode ser complicada por irritação mórbida e pronunciada hiperatividade mental (eretismo mercurial) (HSDB, 2000).

O parkinsonismo mercurial apresenta-se como andar cambaleante, oscilante e irregular, ausência de reflexos de equilíbrio e hipotonía, sintomas vegetativos leves com rigidez facial, sialorréia, dentre outros. Entretanto, esse parkinsonismo é geralmente leve (HSDB, 2000).

Os tremores cessam durante o sono, embora cólicas e contrações possam ser observadas e sejam mais evidentes em situação de estresse emocional, uma das características que permitem diagnosticar a intoxicação por mercúrio. Os tremores são mais marcados em situações em que o paciente se sente embarulado ou envergonhado. Em casos extremos, tais tremores invadem toda a musculatura voluntária de forma continuada, havendo casos em que o paciente necessita ser amarrado para evitar que caia da cama (HSDB, 2000).

Observa-se uma considerável dificuldade em pronunciar as palavras adequadamente, pois o indivíduo tende a emitir-las na forma de *stacatto*, tornando-as difíceis de serem compreendidas (*psellismus*

*mercurialis*); ao final do espasmo, as palavras são pronunciadas muito rapidamente. Nos casos de parkinsonismo reminiscente, a fala é lenta e monótona, a voz pode apresentar tons mais graves e até afonia completa (HSDB, 2000).

Um sintoma característico é o reproduzido quando o paciente sente sono e normalmente dorme por longos períodos, embora com sono leve e freqüentemente perturbado por cólicas e espasmos. A insônia pode ocorrer em alguns casos, além de perda de memória e demência, como sintomas iniciais e finais, respectivamente. Observam-se também dermografia e sudorese excessiva (HSDB, 2000).

Até o início do Século XX, podia-se observar, nos trabalhadores de minas como as de Almadén, na Espanha, uma forma grave de exposição crônica ao mercúrio, caracterizada por desordens renais, digestivas, mentais e nervosas que culminavam em caquexia. Este quadro típico felizmente deixou de ser observado, após a introdução de medidas de prevenção da exposição excessiva ao mercúrio. Entretanto, vale a pena notar que uma intoxicação crônica, intermitente, na qual existem períodos de intoxicação ativa e de latência, pode ainda ser observada em mineiros e garimpeiros expostos ao mercúrio. Nos períodos de latência, os sintomas desaparecem de tal forma que são observados somente em casos de cuidadosa anamnese, ficando evidentes apenas as manifestações neurológicas na forma de sudorese excessiva, dermografismo e instabilidade emocional. Observa-se também uma condição denominada de “micromercurialismo” com neurose funcional, na forma de constantes quadros de histeria e neurastenia, e de deficiência cardiovascular.

A exposição intra-uterina pode resultar em dano cerebral, parcialmente devido a inibição de migração dos neurônios das partes centrais para as áreas corticais periféricas, sendo o metilmercúrio duas a cinco vezes mais tóxico para o feto que para adultos. Nos casos menos graves pode ocorrer retardamento no desenvolvimento fetal.

Ainda na exposição crônica é possível observar nos olhos dos indivíduos intoxicados uma descoloração parda da cápsula anterior do cristalino, relacionada à deposição de partículas de Hg finamente divididas. Este quadro denominado *Mercurialensis* é bilateral e simétrico, pode ser detectado através de exame ocular com equipamento adequado e aparece

depois de decorrido um tempo considerável após os sinais gerais de intoxicação.

A inalação de vapores de mercúrio é muito nociva, por serem estes na sua quase totalidade absorvidos, sendo que 75% do total absorvido são retidos no organismo. Os principais órgãos-alvo são o cérebro, os rins, aqueles do trato gastrintestinal (TDI) e os pulmões. Após algumas horas de exposição os indivíduos tendem a apresentar tosse, dispneia, tremores, constrição torácica, febre, fraqueza e desconforto estomacal. Podem também ser observados neuropatias periféricas e comprometimento renal.

Pode ser observada ainda uma forma característica de hipersensibilização dérmica, denominada *doença rósea*, que ocorre particularmente em crianças expostas ao cloreto mercurioso em preparações dentárias ou talcos usados em fraldas, bem como em crianças que ingeriram sais organomercuriais ou inalaram vapores agrícolas ou industriais de mercúrio elementar e compostos alquilas. A exposição crônica a vapores de fungicidas mercuriais em tintas (usados como agentes bacteriostáticos) pode também resultar em acroderma. A complexa sintomatologia da acroderma inclui vermelhidão das palmas das mãos e plantas dos pés, edemas das mãos e dos pés, descamação e rachaduras da pele, alopecia, prurido, taquicardia, hipertensão, fotofobia, irritabilidade, anorexia, insônia, fraqueza muscular, particularmente relacionada à pélvis e ao tórax, além de constipação ou diarréia (WHO, 1991; GRAEME, POLLACK, 1998; HSDB, 2000).

A toxicidade de compostos mercuriais orgânicos pode ser retardada por semanas ou meses, quando aparecem mais evidentes os sintomas relacionados ao TDI e SNC. O metil e o etilmercúrio são particularmente tóxicos por serem completamente absorvidos pelo TDI e serem lentamente excretados, por cruzarem a barreira placentária e se acumularem no feto, além de serem eliminados pelo leite materno (HSDB, 2000). A toxicidade do metilmercúrio em seres vivos tende ainda a ser bastante afetada por fatores nutricionais, hormonais, idade, sexo, tempo de exposição etc (WHO, 1990).

A seguir serão apresentados os efeitos nocivos de diversos mercuriais, levando-se em consideração os órgãos e sistemas onde atuam.

## **6.1 Trato gastrintestinal**

O mercúrio elementar é pouco absorvido pelo TGI, sendo quase inteiramente eliminado pelas fezes. Assim, sua ingestão é tida como sem consequências. Muito raramente o mercúrio elementar fica retido nos intestinos, devido à baixa mobilidade intestinal ou à presença de fístulas, o que acarreta a presença do mercúrio por longo tempo na mucosa intestinal aumentando sua biotransformação e absorção.

É sabido que doses de 100 a 500 g de mercúrio metálico foram ingeridas por um homem no qual, devido à pouca absorção, praticamente não foram observados efeitos adversos, somente uma eventual diarréia. A liberação accidental de mercúrio metálico no TGI, durante uma cirurgia, não produziu danos relevantes, exceto pelo aparecimento de fístulas não persistentes. Aparentemente, o risco decorrente da quebra de termômetros está relacionado ao vidro, pois a ingestão de mercúrio, neste caso, é irrelevante (HSDB, 2000).

Os sais inorgânicos de mercúrio são muito corrosivos para o TGI e acumulam-se nos túbulos proximais renais. A ingestão accidental de baterias contendo sais de mercúrio causa corrosão da mucosa e intoxicação por mercúrio. São comuns os seguintes sintomas: sabor metálico na boca seguido de sede, náusea, vômito, diarréia, dores abdominais e anorexia. Os sais mercuriosos e mercúricos são corrosivos para olhos, pele e membranas mucosas, levando ao aparecimento de hematemesse, hematoquesia, ardor, salivação excessiva, diarréia sanguinolenta, colite e necrose da mucosa intestinal. São também observados desidratação e colapso cardiovascular. O aparecimento de estomatite foi observado em casos de restauração dentária com amálgama, e gengivite em casos de inalação de vapores de mercúrio. A exposição crônica aos sais mercuriais leva à perda dos dentes e ao aparecimento de uma linha azul nas margens da gengiva (GRAEME, POLLACK, 1998; BERGLUND, MOLIN, 1996; WHO, 1991; WHO, 1990).

## **6.2 Sistema nervoso central**

Os seguintes sinais e sintomas estão relacionados à intoxicação por mercuriais no SNC: irritabilidade, fadiga, insônia, mudanças comportamentais, cefaléia, constrição do campo visual, perda auditiva,

diminuição da função cognitiva, letargia, tremores, diminuição do eletroencefalograma (EEG), convulsões, disartria, ataxia, incoordenação motora. Outros sintomas, tais como fala alterada, hipersalivação, aumento do tom de voz, disfagia, neurastenia, perda da libido, depressão, alucinações, cólicas, paralisia, estupor, coma e morte, estão relacionados especificamente à exposição ao metilmercúrio (GRAEME, POLLACK, 1998).

O clássico sinal associado a dano neurológico causado pelo Hg consiste em tremor leve dos dedos, mãos e braços e, ocasionalmente, dos olhos, lábios, língua e de todo o corpo. Estudos envolvendo exposições ocupacionais, indicam que tais tremores estão associados à freqüência da exposição e já foram observados em trabalhadores expostos a concentrações tão baixas quanto 0,026 mg/m<sup>3</sup> por mais de 15 anos (CCOHS, 2000).

Em exposições especificamente relacionadas ao metilmercúrio, o principal órgão alvo é o SNC em todas as espécies estudadas, inclusive no homem, sendo que a ataxia é um dos primeiros sinais clínicos observados. A neurotoxicidade do metilmercúrio é bem evidente no desenvolvimento embrionário e fetal, sendo a exposição intra-uterina muito eficaz. No caso de Minamata, onde gestantes se expuseram ao metilmercúrio através da ingestão de peixes contaminados, esses efeitos foram bem evidentes, comprovados por casos de microcefalia e retardamento mental (WHO, 1990; EPA, 1997; AXTELL et al., 2000).

### **6.3 Sistema nervoso periférico**

Os seguintes sinais e sintomas estão relacionados à intoxicação por mercuriais no sistema nervoso periférico (SNP): diminuição de força e sensações musculares, neuropatia periférica, parestesia e reflexos anormais (GRAEME, POLLACK, 1998).

O metilmercúrio em altas doses tende a afetar também o SNP além dos efeitos no SNC (WHO, 1990).

### **6.4 Sistema cardiovascular**

Foi constatado, em indivíduos expostos ocupacionalmente ao mercúrio, aumento da pressão arterial e dos batimentos cardíacos. Entretanto, em estudo realizado com trabalhadores com histórico de longa

exposição a baixos níveis de mercúrio, não se observou nenhuma alteração do eletrocardiograma (ECG). Em indústrias de cloro-álcali foram observadas mortes associadas a dano cardíaco, porém, esses achados têm importância limitada por vários motivos, inclusive a exposição simultânea a vários outros compostos químicos potencialmente nocivos (CCOHS, 2000).

## **6.5 Pulmões**

A inalação de mercúrio elementar causa hemoptose, cianose, pneumonite e estresse respiratório. Observa-se, também, comprometimento pulmonar permanente, apesar da terapia de quelação poder ser realizada. A irritação pulmonar, oriunda de vapores de mercúrio, pode progredir a pneumonite intersticial com infiltrados bilaterais e áreas de enfisema e atelectasia na radiografia torácica, até bronquiolite necrosante, hemorragia pulmonar, pneumotórax ou edema pulmonar (GRAEME, POLLACK, 1998).

## **6.6 Sistema renal**

O mercúrio inorgânico é excretado principalmente através dos rins. Assim, observam-se proteinúria, hematúria, glicosúria, oligúria, uremia, dano tubular renal e colapso renal agudo. O uso crônico de óleos e sais mercuriais dérmicos, pode levar ao aparecimento de acidose tubular renal (GRAEME, POLLACK, 1998)

Os rins são os órgãos alvo na exposição aos sais mercuriais divalentes inorgânicos. As exposições ocupacionais ao mercúrio metálico são associadas, há muito tempo, com o desenvolvimento de proteinúria mesmo em trabalhadores sem evidências de intoxicação pelo metal. A síndrome nefrótica em exposições ocupacionais parece ser menos comum; também é observada após o uso de cremes para clarear a pele à base de mercúrio inorgânico e, até mesmo, em exposições accidentais. Atualmente, as evidências sugerem que essa síndrome nefrótica seja resultante de uma resposta imunológica. Anteriormente, as alterações renais eram associadas à exposição a doses maiores do que as causadoras de efeitos no SNC. Estudos mais recentes indicam que o efeito renal pode ser observado também em baixos níveis de exposição (WHO, 1991).

## **6.7 Sistema hematopoético**

Podem aparecer trombocitopenia e anemia, após hemorragia do TGI. Raramente são observadas leucopenia e eosinofilia (GRAEME, POLLACK, 1998).

## **6.8 Pele**

A injeção subcutânea ou intravenosa de produtos mercuriais leva à embolia e subsequente formação de abscessos com isquemia local ou toxicidade sistêmica. O contato dérmico de soluções concentradas de compostos mercuriais pode ocasionar queimaduras e bolhas. O uso tópico desses compostos causa na pele uma pigmentação de cores negro-azulada e cinza, e pode causar também urticária, eczema e queimaduras. O acetato de metoxietilmercúrio é um vesicante quando aplicado em soluções concentradas na pele, sendo que a inalação de poeiras desses sais pode causar dano pulmonar e a exposição crônica, dano renal (GRAEME, POLLACK, 1998).

FRIBERG et al. (1986), apud HSDB (2000), observaram reações idiossincráticas ao mercúrio e seus compostos quando aplicados localmente na pele e nas membranas mucosas. Ocorrem manifestações típicas como eritema e dermatites de contato. Em crianças com idades que variam entre quatro meses e quatro anos observa-se um tipo especial de hipersensibilização identificada como acroderma. Esta é constatada em níveis mercuriais urinários superiores a 50 µg/L.

Compostos como o tiomersal (etilmercuriotiosalicílato de sódio) e o mercúrio amoniacial foram considerados sensibilizantes dérmicos, em pesquisa realizada em 1973 pelo Grupo Americano de Dermatite de Contato. O tiomersal foi classificado como o terceiro sensibilizante mais comum para a população em geral, depois do níquel e do cromo. Os compostos aril e alquilmercuriais, usados como conservantes em sementes, também apresentam aquele tipo de efeito. Os compostos mercuriais dão origem ao tipo IV de reações celulares de hipersensibilidade retardada. Existem casos descritos de dermatite alérgica entre os profissionais de odontologia e em indivíduos tratados com amálgamas dentários (WHO, 1991).

## **6.9 Sistema imunológico**

Os autores ZELIKOFF, THOMAS (1998) revisaram a imunotoxicidade dos metais de risco ambiental e ocupacional. No caso do Hg, admitem que este metal cause efeitos adversos em vários componentes do sistema imunológico e apresente características polimórficas, às vezes confusas. A exposição a baixas concentrações de Hg em suas várias especiações pode deprimir ou estimular o sistema imune e mesmo induzir doenças auto-imunes em várias espécies animais. Os mecanismos pelos quais esses efeitos aparecem são ainda pouco compreendidos. Os primeiros estudos relacionados à imunotoxicidade enfocavam alterações na resistência a microorganismos em animais de experimentação expostos ao mercúrio. Atualmente observam-se, em animais de experimentação, várias alterações em macrófagos, linfócitos, além de outros componentes. Os autores admitem que, até o momento, são poucos os casos conhecidos de doenças auto-imunes em humanos que tenham sido induzidas por Hg. Além disso, vários estudos enfocando a exposição ocupacional ao Hg não relacionaram consequências imunológicas persistentes. No entanto, não se pode descartar que, eventualmente, um paciente apresente uma resposta auto-imune ao Hg, visto que esses efeitos foram definitivamente constatados em animais, tais como camundongos, ratos e coelhos.

SILBERG, DEVINE (2000) consideram que os efeitos do Hg no sistema imunológico são subestimados. Segundo eles, o Hg apresenta dois tipos de efeitos imunológicos, observados tanto em humanos como em primatas e roedores. Num primeiro momento, o mercúrio induz a auto-imunidade – o sistema imunológico produz anticorpos contra suas próprias proteínas. Por meio deste mecanismo, o Hg lesa os rins pela produção de anticorpos que interferem com as proteínas das membranas renais; esses anticorpos depositam-se nos rins causando, eventualmente, disfunção renal e o aparecimento de sintomas clínicos. Este é o mecanismo de indução de glomerulonefrite, observada em trabalhadores expostos ao Hg. Este composto produz outros sinais de auto-imunidade: anticorpos antinucleares, células T auto-reactivas e aumento dos níveis de IgG e IgE, além de alterar diretamente a resposta imunológica. O Hg reduz a imunidade celular e humoral comprometendo a resposta de Th1 e aumentando a resposta de Th2, com alteração da resposta antigênica. Estes efeitos do mercúrio podem não ser tão prontamente observados

quanto a neurotoxicidade e podem ser dependentes de contextos epidemiológicos do indivíduo ou população expostos.

## **6.10 Sistema reprodutor e teratogênese**

O mercúrio atravessa a barreira placentária e pode causar embriofetotoxicidade, onde foram constatados graves danos cerebrais, diversos graus de retardo mental, convulsões, ataxia, tremores, cataratas, deficiência auditiva, anemia, disfunção renal, entre outros. Os estudos em que se utilizaram os recursos de tomografia computadorizada em pacientes com intoxicação por metilmercúrio por exposição fetal, revelaram aumento leve do ventrículo, e do cerebelo, lóbulos pouco desenvolvidos e lesões corticais e subcorticais. Nos referidos estudos as amostras enviadas à patologia indicaram uma acentuada hipoplasia da camada granular do cerebelo. O mercúrio orgânico pode, também, acarretar o aparecimento de teratospermia (GRAEME, POLLACK, 1998).

SCHUURS (1999), revisando a literatura sobre os efeitos na reprodução associados à exposição ocupacional ao mercúrio, em especial à prática odontológica, considera que os estudos em animais de experimentação demonstram que o Hg, em altas doses, aumenta o risco de danos à reprodução, mais especificamente relacionados à infertilidade, abortos espontâneos, natimortos e malformações congênitas. Porém, embora em humanos a associação entre a prática odontológica e a ausência de efeitos na reprodução não tenha sido ainda comprovada, os limites de segurança ainda não foram totalmente estabelecidos. Para a população em geral que tenha amálgama nos dentes, tal fato não representa uma preocupação em termos de risco devido aos baixos níveis de evaporação do Hg nesses amálgamas. Assim, a população corre menor risco que os profissionais da odontologia. O autor reconhece, porém, a necessidade de se elucidar melhor os efeitos do Hg elementar, em concentrações inferiores ao limite de tolerância, no ciclo menstrual, na fertilidade masculina e no comportamento infantil.

SHEPARD (1983) constatou que mães que se expuseram ao metal em consultório dentário apresentaram um aumento significativo de Hg placentário e na membrana fetal. O autor sugere a importância do estabelecimento de limites de exposição para mulheres em idade de procriação, já que para o feto e o nascituro os níveis tóxicos são de 3 µg/g.

## 6.11 Mutagenicidade

Existem estudos que tentam avaliar o potencial mutagênico dos compostos mercuriais em humanos. Os dados obtidos por POPESCU et al. (1979), apud WHO (1991), ao comparar quatro homens expostos aos vapores de mercúrio elementar com um grupo controle, demonstram um aumento da prevalência de aberrações cromossômicas. Os estudos de VERSCHAEVE et al. (1976) e VERSCHAEVE, SUSANNE (1979), apud WHO (1991), demonstraram um aumento de aneuploidia após exposições a baixíssimas concentrações de vapores de mercúrio metálico, porém, esses achados não foram corroborados em estudo posterior (VERSCHAEVE et al., 1979, apud WHO, 1991). Os estudos de MABILLE et al. (1984), apud WHO (1991), também não encontraram aumento de aberrações cromossômicas estruturais em linfócitos do sangue periférico de trabalhadores expostos aos vapores de mercúrio metálico.

A aneuploidia e outras aberrações cromossômicas foram observadas em linfócitos de culturas de sangue total de trabalhadores ocupacionalmente expostos ao mercúrio, inclusive de manipuladores de amálgamas (HSDB, 2000).

O metilmercúrio parece ser clastogênico, porém não é um agente mutagênico potente; alguns estudos apontam algumas evidências de que induza aberrações cromossômicas.

Um estudo em camundongos, expostos ao cloreto de metilmercúrio por via oral, apresentou um aumento da incidência de carcinomas, adenocarcinomas e adenomas renais. Porém, estes tumores e a hiperplasia das células epiteliais renais só foram observados após intensa nefrotoxicidade, sugerindo que os primeiros sejam uma consequência de processos de reparo dos rins lesados. Estes tumores concentravam-se num local específico, numa única espécie e sexo (EPA, 1997).

## 6.12 Efeito carcinogênico

Os dados relacionados à carcinogênese em humanos são inadequados no que concerne a exposição ao mercúrio e seus compostos. A IARC - *International Agency for Research on Cancer* não classifica o mercúrio metálico e os compostos inorgânicos de mercúrio como carcinógenos humanos (classificação grupo 3 D), baseando-se em dados

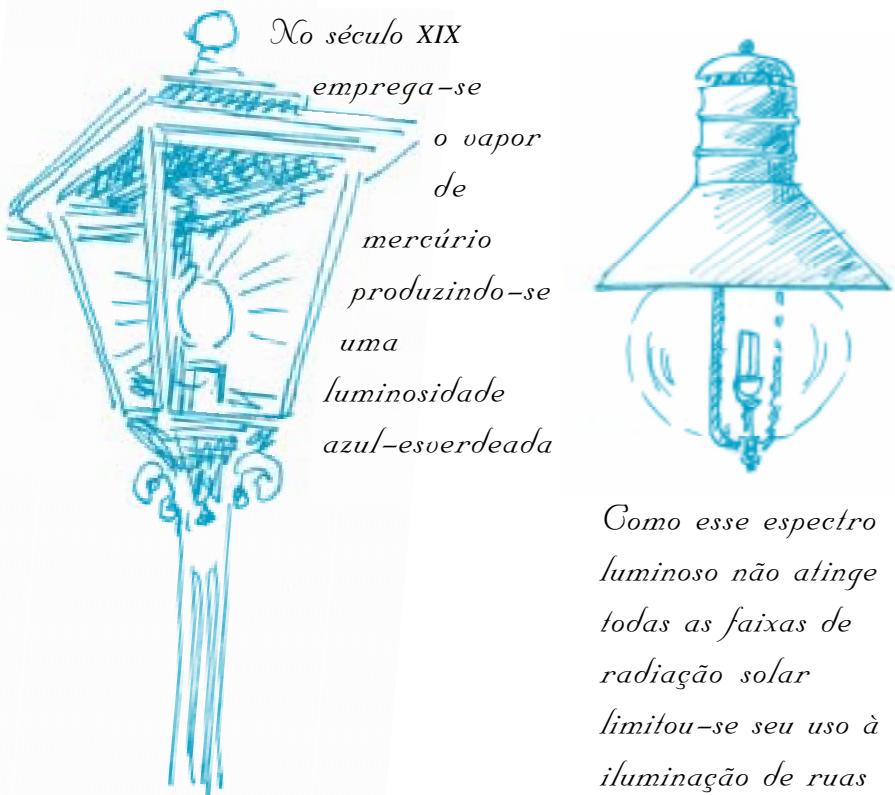
relativos a humanos e a animais de experimentação. Os estudos epidemiológicos não demonstraram uma correlação entre a exposição aos vapores de Hg e a carcinogênese; os resultados desses estudos confundiam-se com exposições múltiplas a diferentes agentes químicos, inclusive outros carcinógenos humanos, além de fatores relacionados ao estilo de vida, como o hábito de fumar. Além disso, os estudos de genotoxicidade são relativamente limitados e apresentam resultados equivocados em relação aos efeitos nocivos do mercúrio em estruturas cromossômicas de células somáticas humanas (CCOHS, 2000; EPA, 1999; HSDB, 2000; WHO, 1991).

### **6.13 Efeitos oculares**

Os efeitos do mercúrio no globo ocular são pouco descritos. Aparentemente, não é um irritante direto, como evidenciado no relato do caso envolvendo um indivíduo forçado a nebulizar mercúrio líquido no rosto, o que provocou acúmulo de gotículas de mercúrio sobre a superfície da córnea; dois dias após o contato com o Hg, sua visão estava normal. O estudo envolvendo 33 trabalhadores, com níveis de mercúrio urinário entre moderados a altos, demonstrou o comprometimento da visão das cores (GRANT, 1986; CCOHS, 2000).

Altas concentrações de vapores de Hg podem causar vermelhidão, ardor e inflamação ocular (CCOHS, 2000).





# 7

## Toxicocinética

A toxicocinética do Hg é dependente da espécie do metal ao qual o organismo está exposto. Assim, os processos de transporte serão influenciados pelo estado de oxidação e pela forma dos compostos de mercúrio (EPA, 1997; WHO; 1989; WHO, 1990; WHO, 1991).

## **7.1 Absorção**

O mercúrio metálico, devido à sua volatilidade e à sua lipossolubilidade, é preferencialmente absorvido pelos pulmões, o mesmo ocorrendo com os compostos organomercuriais. Cerca de 80% dos vapores inalados, tanto de Hgº como de Hg orgânico, são absorvidos a nível alveolar. Com relação aos sais inorgânicos de mercúrio, a absorção pulmonar é determinada pelo diâmetro da partícula do aerossol inalado. As partículas inaladas são depositadas e, posteriormente, removidas ou absorvidas dependendo do seu tamanho ( $< 1 \mu\text{m}$ ) e da sua solubilidade (WHO, 1991).

A absorção do mercúrio metálico por via oral inferior a 0,01% da dose ingerida é desprezível. Dependendo da sua solubilidade, acredita-se que cerca de 2 a 10% dos sais de Hg, ingeridos accidentalmente ou em tentativas de suicídio, sejam absorvidos por aquela via no estômago. Para o metilmercúrio observa-se, em animais como em humanos, uma alta porcentagem de absorção pelo TGI, entre 90 e 100%, relacionada à sua ingestão tanto na forma de sais como ligado a proteínas (por exemplo, em peixes comestíveis) (EPA, 1997; HSDB, 2000; WHO, 1990).

O mercúrio metálico é moderadamente absorvido através da pele. Exposições da ordem de  $0,05 \text{ mg/m}^3$ , determinam uma velocidade de penetração do vapor de Hgº através da pele de cerca de  $72 \mu\text{g/cm}^2/\text{h}$ , equivalente a 2,2% da quantidade absorvida pelos pulmões. Desta forma, a absorção dos vapores de Hgº, por via cutânea, não contribui significativamente com a carga corpórea da substância. Não obstante, o contato dérmico com o mercúrio líquido pode determinar um aumento significativo nos níveis biológicos do metal. (EPA, 1997; HSDB, 2000; WHO, 1990).

A absorção cutânea dos sais inorgânicos de mercúrio não foi quantificada; sua importância é limitada em comparação com a via pulmonar (EPA, 1997; HSDB, 2000; WHO, 1990).

Entre os compostos alcoxialquilmercuriais, os mais comuns são os metoxetilmercúrios (por exemplo, na forma de acetato), utilizados, em vários países, no tratamento de sementes, em substituição aos alquilcompostos de cadeia curta e de elevada toxicidade. São mais facilmente absorvidos por via pulmonar e oral que os sais mercuriais inorgânicos (EPA, 1997; HSDB, 2000). A distribuição e a excreção são semelhantes às dos sais mercuriais inorgânicos.

## **7.2 Distribuição e armazenamento**

O transporte de mercúrio iônico é realizado pelo plasma enquanto o mercúrio elementar é transportado pelas hemácias (HAEYS, 1982). Nos eritrócitos e tecidos, o mercúrio metálico é rapidamente oxidado ao íon  $Hg^{2+}$  que se fixa às proteínas. O mercúrio inorgânico, menos lipossolúvel, concentra-se mais no plasma do que nos eritrócitos. O metilmercúrio também é transportado pelas células vermelhas (95%) e, o restante, ligado a proteínas plasmáticas. A distribuição do mercúrio entre os eritrócitos e o plasma depende da forma do metal. A razão  $Hg\text{-eritrócitos}/Hg\text{-plasma}$  é de 1 para o Hg inorgânico, de 2 para o  $Hg^o$  e de 10 a 20 para o Hg orgânico, como o metilmercúrio (USEPA, 1997).

Os principais locais de deposição são os rins e o cérebro, após exposição de vapores de mercúrio metálico; os rins, com deposição de cerca de 50 a 90% da carga corpórea, na exposição a sais mercuriais inorgânicos, e o cérebro a organomercuriais. A passagem de compostos mercuriais lipossolúveis do sangue para o cérebro é suficientemente rápida para causar uma distribuição diferencial significativa naquele órgão. A subsequente oxidação de  $Hg^o$  para  $Hg^{2+}$  no cérebro permite que o mercúrio ali se armazene. No feto, acontece um processo semelhante de distribuição seletiva. O processo oxidativo é mediado enzimaticamente, no qual a catalase talvez seja o sítio provável de oxidação (WHO, 1990).

A distribuição do metilmercúrio no organismo é lenta, levando cerca de cinco dias para atingir um equilíbrio. Atravessa rapidamente a barreira hematoencefálica concentrando-se no cérebro, particularmente

no córtex occipital e no cerebelo. O transporte pelos tecidos parece ser mediado pela formação de um complexo cisteína-metilmercúrio. Este complexo é estruturalmente semelhante à metalotioneína e é transportado pelas células por meio de uma proteína amplamente distribuída no organismo (USEPA, 1997).

É importante mencionar que a exposição aos mercuriais estimula a síntese da metalotioneína, que é a proteína transportadora de metais pelo organismo, o que também pode ser associado com um processo de proteção renal, pela seqüestração de mercúrio por essas proteínas de baixo peso molecular (DOULL et al., 1986).

A distribuição do mercúrio em peixes resulta do movimento do metal, a partir das diversas vias de absorção (guelras, pele e TGI), para o sangue e órgãos internos para deposição muscular (armazenamento) e rins ou bile no processo de eliminação. Aparentemente, a distribuição do mercúrio completa-se em 24 horas na maior parte do organismo, com exceção da cabeça, onde os picos de radioatividade, numa situação experimental, só são atingidos em dois ou três dias (HSDB, 2000).

Por meio de estudos de experimentação animal observa-se que os compostos mercuriais podem acumular-se em outros órgãos além dos rins, tais como fígado, membrana mucosa do trato intestinal, pele, baço, células intersticiais dos testículos, cabelo, glândulas sudoríparas, glândulas salivares, tireóide e substância cinzenta das áreas occipital, parietal e cortical do cérebro, placenta e membrana fetal (FRIBERG et al., 1979).

Na tentativa de estabelecer uma eventual correlação entre a concentração do metal e diversos substratos biológicos, HAC et al. (2000) estimaram a concentração de Hg total no córtex renal, fígado, cerebelo e cabelo de 46 pessoas que foram a óbito subitamente na região de Gdansk, no norte da Polônia, com idades variando entre 17 e 90 anos. As respectivas concentrações no cabelo, córtex renal, fígado e cerebelo foram de  $378 \pm 315,4$  ng/g,  $68,6 \pm 92,3$  ng/g,  $29,9 \pm 22$  ng/g e  $5,3 \pm 6,9$  ng/g. Correlações positivas foram estabelecidas entre os níveis de Hg no cerebelo e fígado ( $r = 0,873$ ), cerebelo e cabelo ( $r = 0,873$ ), cerebelo e córtex renal ( $r = 0,578$ ), cabelo e fígado ( $r = 0,771$ ), cabelo e córtex renal ( $r = 0,478$ ) e fígado e córtex renal ( $r = 0,66$ ). As médias geométricas do mercúrio no córtex renal, fígado, cerebelo e cabelo dos residentes de Gdansk foram

de 15 a 19 vezes inferiores às encontradas na população de Tóquio e redondezas, como descrito por SUZUKI et al. (1993).

### **7.3 Transporte através da placenta**

Independentemente da forma química, o mercúrio cruza rapidamente a barreira placentária e atinge o feto em concentrações, no mínimo, iguais às maternas. O composto tende a acumular-se no tecido cerebral (DOULL, 1986; USEPA, 1997).

O estudo realizado por CLAYTON, CLAYTON (1982) permitiu comprovar a passagem transplacentária do metal quando da exposição de uma primata grávida aos vapores de mercúrio na concentração de 0,5 mg/m<sup>3</sup>, por 20 semanas. O mercúrio foi detectado em nove tecidos e órgãos do feto abortado, exceto no líquido amniótico, indicativo da aparente incapacidade fetal em eliminar aqueles compostos. O fígado foi o único órgão do feto a apresentar concentração de mercúrio superior à materna.

YOSHIDA et al. (1986) obtiveram resultados semelhantes no experimento que realizaram em cobaias Hartley grávidas, submetidas no final da gestação a repetidas exposições em câmaras com vapores de mercúrio, nas concentrações de 0 a 0,2-0,3 mg/m<sup>3</sup>, e ar fresco, por duas horas/dia, até o dia do parto. As mães e os filhotes foram todos sacrificados e seus órgãos e tecidos analisados. As concentrações de mercúrio no sangue total dos filhotes foram inferiores às encontradas nas mães. As proporções de mercúrio nos cérebros, pulmões, corações, rins, plasma e eritrócitos dos neonatos eram inferiores às maternas, com exceção dos valores encontrados nos fígados dos neonatos, duas vezes maiores que nos correspondentes maternos. Observou-se que os níveis de mercúrio, na placenta, eram superiores àqueles encontrados no sangue materno e no dos neonatos. Este resultado sugere que a cinética dos vapores de mercúrio em fetos seja bem diferente da observada na mãe, e que os vapores desse metal são, provavelmente, oxidados e acumulados no fígado fetal na forma de mercúrio iônico.

RAMIREZ et al. (2000) avaliaram a exposição a Hg em 78 gestantes residentes em área altamente contaminada por mercúrio, em Tangum, Filipinas. A prevalência de Hg nos compartimentos fetais foi maior que nos fluidos maternos. Observou-se 6,4% de Hg no sangue

materno e no leite e 16,7% no sangue do cordão umbilical, 31,6% no cabelo dos recém-nascidos e 46,1% no meconíio; 46% dos recém-nascidos que apresentavam Hg no cordão umbilical não tinham teores detectáveis no meconíio, enquanto 80,6% dos que apresentavam Hg no meconíio, não o apresentavam no cordão. Não foram detectados teores de Hg no sangue das mães de todos os 36 recém-nascidos com teores de Hg no meconíio. A média de Hg detectada foi de  $24 \pm 5,47$  ppb no sangue materno,  $53,3 \pm 37,49$  ppb no cordão umbilical e  $48,6 \pm 43,48$  ppb no meconíio.

O Hg nos cabelos dos recém-nascidos não pôde ser quantificado devido a insuficiência de amostragem. Foram correlacionáveis o Hg no sangue materno e no meconíio, sangue materno e cordão umbilical e neste último e no meconíio. As análises de regressão mostraram níveis de Hg no meconíio correlacionáveis com a prevalência no cabelo e o período de permanência na localidade. A prevalência de Hg no cordão foi significativamente relacionada à concentração do metal no sangue materno. Os autores concluíram que:

- os níveis elevados de Hg e a maior prevalência nos compartimentos fetais refletem a transferência placentária do Hg e o seu maior aprisionamento fetal;
- as determinações de Hg no sangue materno subestimam o grau e a extensão da exposição fetal;
- a concentração do metal no meconíio e no cordão umbilical deve ser determinada para se estabelecer a carga fetal de mercúrio.

BARBOSA, et al. (1998) analisaram 251 amostras de cabelo de índias e de outras mulheres não índias, em idade de procriação, além de crianças que vivem nas proximidades do rio Madeira e da reserva Kayapó. Os resultados das determinações de Hg total, por espectrometria de absorção atômica após digestão alcalina, mostraram níveis superiores a 10 µg/g em 67,4% das não índias e em 25% das índias. Apenas em 1% das não índias as concentrações foram superiores a 50 µg/g. Nas mulheres, as concentrações médias e a faixa de variação foram de 14,08 µg/g e 0,8-94,7 µg/g para as não índias e de 8,30 e 0,8-13,3 µg/g para as índias. A correlação entre Hg no cabelo materno e no de crianças com idade inferior a dois anos, ainda em amamentação, foi estatisticamente

significativa apenas para as não índias. A correlação entre o período de amamentação e a concentração de Hg foi estatisticamente significativa apenas para as crianças índias. Também foram analisadas amostras de cabelo segmentado de 30 mães e os resultados mostraram uma diminuição de 20% na carga corpórea durante a gravidez, indicando a transferência, através da placenta, do teor de Hg para o feto.

## **7.4 Biotransformação**

Nas reações de biotransformação podem ocorrer:

- oxidação do mercúrio metálico a divalente;
- redução de mercúrio divalente a metálico;
- metilação do mercúrio inorgânico;
- conversão do metilmercúrio a mercúrio divalente.

A oxidação dos vapores de mercúrio metálico à forma divalente inorgânica não acontece rapidamente a ponto de evitar a passagem do composto para o cérebro através da barreira hematoencefálica, ou da barreira placentária e outros tecidos. As reações de oxidação nesses locais, após a passagem através da membrana, permitem o acúmulo do composto no feto e no cérebro. O sistema de oxidação catalítico do  $Hg^0$  a  $Hg^{2+}$  envolve o sistema enzimático catalase-hidrogênio peroxidase (HSDB, 2000).

A redução de mercúrio divalente para  $Hg^0$  é demonstrada tanto em animais quanto no homem. A decomposição de compostos organomercuriais, incluindo o metilmercúrio, é fonte de mercúrio mercúrico no organismo (WHO, 1991).

Vários estudos de experimentação animal comprovam que o metilmercúrio sofre biotransformação a mercúrio inorgânico, com rompimento da ligação carbono-mercúrio da molécula. O real mecanismo ainda necessita, entretanto, ser esclarecido. Este tipo de desmetilação parece ser mais eficiente em exposições a longo prazo e ocorre preferentemente no fígado, baço e intestinos.

Observou-se que, em estudos realizados na década de 70, microorganismos tinham a capacidade de metilar mercúrio formando dimetilmercúrio. Outros estudos indicaram que uma bactéria metanogênica,

a *Methanobacterium omelianskii*, bem como soluções de metilcobalamina exibiam a capacidade de metilar o mercúrio (MENZIE, 1974).

## 7.5 Eliminação

Após exposição aos vapores de mercúrio, o metal é eliminado pela via renal na forma de  $\text{Hg}^{2+}$ . Estudos de experimentação animal demonstram a presença de pequenas quantidades de vapores de mercúrio no ar exalado. Não se sabe se estes vapores de mercúrio seriam resultantes da redução do mercúrio mercúrico excretado no ar exalado ou da difusão do vapor através da membrana alveolar.

Os compostos mercúricos são eliminados pelas fezes, urina, glândulas salivares, lacrimais e sudoríparas. A velocidade de excreção está associada à espécie e é dose-dependente. Os poucos dados existentes, associados aos humanos, indicam que o mercúrio é excretado com uma meia-vida biológica de aproximadamente 60 dias. Parte do mercúrio armazenado no cérebro é excretado lentamente com uma meia-vida superior a um ano (FRIBERG et al., 1986, apud HSDB, 2000).

A conversão do metilmercúrio para mercúrio inorgânico, permite explicar o processo de eliminação do primeiro, que ocorre tanto em animais de experimentação quanto no homem, no qual se observa que 90% do composto ingerido é eliminado pelas fezes na forma inorgânica. Neste processo o metilmercúrio e o  $\text{Hg}_2^{++}$ , por meio da secreção biliar, são complexados com glutationa, além de outros peptídeos sulfidrilas.

Uma vez que o composto inorgânico é pouco absorvido através da membrana intestinal, cerca de 90% do secretado pela bile tende a ser eliminado pelas fezes. Parte do metilmercúrio eliminado pela bile no intestino sofre ciclo enterohepático, e é reabsorvido para a corrente sanguínea; parte deste serve de substrato à microflora intestinal que o converte em mercúrio inorgânico. Este mecanismo só foi observado em animais e necessita comprovação em humanos (WHO, 1990; BJORKMAN et al., 1997).

A exposição simultânea a outros metais, o uso de antibióticos do tipo penicilina e a ingestão de etanol em bebidas alcoólicas podem influenciar a excreção de mercúrio elementar (CCOHS, 2000).

ROELS et al. (1982), apud HSDB (2000), mediante estudo transversal envolvendo 51 trabalhadores expostos aos vapores de mercúrio e 51 controles não expostos, verificaram um aumento da prevalência de albuminúria no grupo exposto. Estes grupos foram comparados em relação a idade, sexo, nível socioeconômico, níveis de mercúrio urinário e grau de responsabilidade no trabalho. Os autores constataram níveis de mercúrio na urina dos controles de 1,3 (0,66-4,7) µg/g de creatinina e, nos expostos, de 71 (9,9-286) µg/g de creatinina, além de desempenho inferior destes últimos em testes psicomotores, independentemente da proteinúria observada.

Ainda em relação à excreção urinária de proteínas e enzimas específicas, STONDARD et al. (1983), apud HSDB (2000), avaliaram 87 trabalhadores não expostos e 105 expostos aos mercuriais. Os teores urinários variaram de 3,3 a 4,6 e 63 a 71 µg/g de creatinina, respectivamente. As concentrações sanguíneas de 5 e 17,5 µg/L, respectivamente, estavam em concordância com os teores encontrados na urina. A  $\gamma$ -glutamil transferase apresentava uma correlação com os níveis de Hg encontrados na urina do grupo exposto. Houve também a constatação de uma maior prevalência das atividades enzimáticas da N-acetil- $\beta$ -glucosaminidase e  $\gamma$ -glutamil transferase em concentrações superiores a 100 µg/g de creatinina urinária, porém sem estabelecimento de relação dose-resposta em toda a faixa de concentrações de Hg urinário.

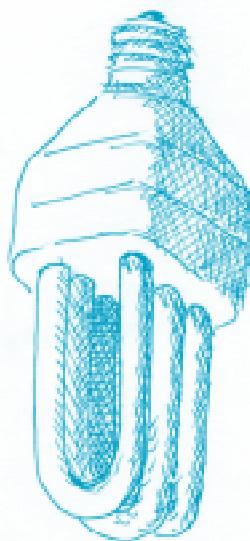
A meia-vida biológica em peixes é de aproximadamente dois a três anos (USEPA, 1984). As concentrações de Hg na musculatura do lúcio, após 70-90 dias foram 1.000 a 1.500 vezes maiores do que as observadas na água. Constatou-se uma meia vida de eliminação de 65-70 dias em lúcio contaminado com mercúrio e posteriormente colocado em água limpa (HSDB, 2000).

WARFVINGE, BRUUN (1996) expuseram macacos sagüí aos vapores de mercúrio em diversas concentrações e por vários dias, com uma absorção diária calculada em 1,4 a 2,9 mg. Por meio deste experimento, constatou-se que o Hg é aprisionado nos melanócitos, não atingindo a retina. As paredes capilares da retina, bem como as camadas inferiores, encontravam-se densamente sobrecarregadas com depósitos de Hg, mesmo três anos após cessada a exposição. A meia-vida biológica do Hg nos olhos pode ser equivalente à do Hg no cérebro, com duração de vários anos.





*A eletricidade  
é a principal  
fonte de  
iluminação  
artificial do  
século XX*



*As lâmpadas  
a vapor  
de mercúrio  
operam  
com grande  
eficiência*

---

# 8

## *Toxicodinâmica*

Como já mencionado anteriormente, os compostos mercuriais são atraídos por grupos sulfidrilas, ligando-se às proteínas de membranas e enzimas. Além do grupo tiol (SH), pode também ligar-se à uracila e à timina (JORDAN, BAHTNAGAR, 1990; VIJAYALAKSHMI et al., 1992).

O mercúrio liga-se covalentemente ao enxofre, sendo esta a propriedade responsável pela maior parte das ações biológicas daquele metal. O enxofre, na forma de grupos sulfidrilas, permite que o mercúrio divalente substitua o átomo de hidrogênio, formando mercaptídeos. Assim, é capaz, mesmo em baixas concentrações, de inativar enzimas sulfidrílicas interferindo com o metabolismo e a função celular. Também se liga a outros radicais de importância biológica, tais como grupos amida e amina, carboxilas e fosforilas (GOODMAN, GILMAN, 1995).

Os efeitos neurológicos, observados após a exposição aos vapores de mercúrio metálico, são atribuídos ao íon de mercúrio divalente formado por oxidação no tecido cerebral. Admite-se que o possível mecanismo de ação esteja associado às interferências em grupos funcionais enzimáticos por meio da ligação com grupos sulfidrilas.

Para avaliar a absorção através da barreira hematoencefálica, após uma injeção de mercúrio elementar, foi realizado um experimento com roedores promovendo-se, em alguns deles a depleção de glutationa ou glutationa peroxidase no tecido cerebral. Quando a glutationa cerebral encontrava-se depletada em 76%, por meio de uma injeção intraventricular de dietilmaleato a 13%, observou-se um aumento na absorção de mercúrio. Os ratos, aos quais foi administrado acetato de iodo, apresentaram a atividade da glutationa peroxidase cerebral decrescida em 19% e o conteúdo da glutationa reduzida diminuído em 20%. Nos primeiros animais, a absorção cerebral de mercúrio aumentou 60% em comparação com os controles (EIDE et al., 1983, apud HSDB, 2000).

NAKADA et al. (1980), apud WHO (1991), constataram que os íons mercuriais reagem com o DNA e o RNA *in vitro* e podem mudar a estrutura terciária destas moléculas.

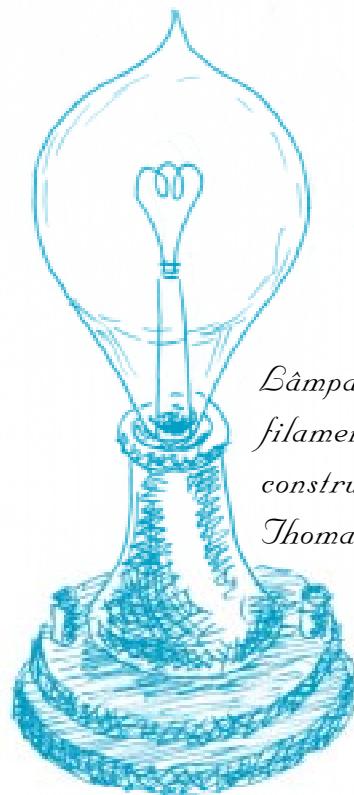
Em relação às interações metabólicas, observa-se que o etanol deprime a conversão de mercúrio elementar inalado para a forma iônica no sangue, além de aumentar a liberação do mercúrio pelo ar exalado, resultando na supressão ou diminuição da retenção de mercúrio pelo pulmão e do teor sanguíneo de mercúrio (HSDB, 2000).

A atrazina e o dicromato de potássio podem aumentar a toxicidade dos compostos mercuriais inorgânicos e do mercúrio metálico (USEPA, 1999).

O mercúrio iônico liga-se ao selênio e ao telúrio com efeito antagonista mútuo em relação às suas toxicidades. Segundo YAMANE et al. (1976), apud HSDB (2000), o zinco diminui os efeitos tóxicos do mercúrio.

O efeito imunológico do mercúrio inorgânico está ainda pouco esclarecido; observa-se, porém, que o mercúrio mercúrico é um potente estimulador das células humanas linfócitos T *in vitro*. Neste processo, o Hg liga-se inicialmente às membranas dos linfócitos; porém, foi demonstrado que existe a absorção do composto pelo núcleo da célula, em níveis passíveis de estarem presentes no sangue, após a exposição aos vapores de Hg. Especula-se que estes achados possam estar relacionados a síndromes bastante genéricas observadas em crianças com acrodínia ou “Doença Rosa”, ou síndromes, também genéricas, descritas em conexão com amálgamas dentários. Entretanto, a relação com exposição ao mercúrio não foi estabelecida em ambos os casos (WHO, 1991; ZELIKOFF, THOMAS, 1998).





*Lâmpada elétrica de  
filamento incandescente,  
construída por  
Thomas Edison*

---

# 9

## *Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente*

Na avaliação de risco da exposição aos compostos mercuriais devem ser considerados os efeitos nocivos tanto ao meio ambiente quanto ao homem. Neste contexto, é necessário estabelecer a diferença entre os riscos decorrentes das atividades laborais e os da exposição ambiental. A abordagem é diferente uma vez que as condições da exposição tendem a ser igualmente diferentes.

SMITH, FARRIST (1996) ressaltam o recente interesse na avaliação de risco do metilmercúrio para a população. A relação dose-resposta para esta espécie de composto mercurial havia sido estabelecida após os eventos de intoxicação ocorridos no Japão e no Iraque, anteriormente descritos. Entretanto, devido ao acúmulo do mencionado composto em compartimentos corpóreos após exposições repetidas, o conhecimento de sua toxicocinética se faz importante e deve ser levado em consideração em análises de risco à população em geral.

Em relação à exposição ocupacional aos compostos mercuriais, nas mais diferentes atividades em que são empregados ou produzidos, o controle dos trabalhadores pode e deve ser feito pela apuração simultânea de dois grandes conjuntos de medidas, a saber, medidas de ordem técnica e medidas de ordem médica.

Entre as mais importantes medidas técnicas para controle e prevenção da exposição ocupacional ao mercúrio citam-se:

- a avaliação permanente das concentrações de vapores e/ou poeiras de mercúrio e seus compostos no ar dos ambientes de trabalho e obediência aos Limites de Tolerância (LTs) sugeridos e adotados. Estes limites são obtidos a partir do estudo das relações dose-efeito e dose-resposta para a exposição humana ao mercúrio e seus compostos e, se cumpridos, garantem um máximo de segurança à saúde da quase totalidade dos trabalhadores expostos, com minimização – mas não eliminação – do risco de intoxicação;

- a substituição, sempre que possível, do mercúrio por compostos menos perigosos nos processos industriais. O nitrato de prata substitui o amálgama estanho-mercúrio na fabricação de espelhos; o nitrato ácido de mercúrio não é mais usado na indústria do feltro; a douração pelo amálgama de mercúrio-ouro deu lugar ao processo por eletrólise. No caso de tratamento de sementes, os derivados etilados e metilados foram substituídos por compostos menos tóxicos, como os derivados fenilados que também são ativos como fungicidas (LAUWERYS, 1986);
- a umidificação nas minas com aspersão de água e ventilação;
- nas indústrias de síntese dos derivados orgânicos deve-se evitar a inalação e o contato com a pele e os processos industriais devem ser automáticos e enclausurados;
- orientar os trabalhadores sobre a toxicidade destes compostos e a necessidade de se utilizarem equipamentos de proteção individual (máscaras e vestimentas de proteção) nas operações manuais;
- os grãos tratados por fungicidas mercuriais não podem servir para a fabricação de pães ou para a alimentação do homem e de animais. Eles devem ser utilizados unicamente para o plantio;
- nas indústrias que utilizam mercúrio metálico, assim como em laboratórios químicos, deve-se tomar cuidado para que o mercúrio não se acumule em rachaduras ou cantos das mesas de trabalho. Como o mercúrio se evapora à temperatura ambiente, uma concentração atmosférica perigosa pode sobrevir mesmo com uma contaminação negligenciável. Se o processo industrial ou laboratorial é acompanhado sistematicamente por perda de mercúrio, é recomendável a instalação de um coletor de metal na mesa de trabalho, sob o local da manipulação. Trata-se de um simples reservatório repleto de água e coberto por uma grade, prevenindo toda a evaporação;
- a organização do trabalho de modo a reduzir ao mínimo o número de expostos. Confinar as operações com mercúrio a locais fechados e com sistemas adequados de exaustão de ar;
- a substituição dos termômetros de mercúrio (BUSWELL, 1997; HSDB, 2000; PAZART et al., 1997).

As mais significativas medidas médicas são:

- **Exame médico pré-admissional**

Tendo em vista a natureza da toxicidade do mercúrio e seus compostos, e os tipos de efeitos nocivos que eles acarretam ao organismo, preconiza-se a realização de cuidadoso exame clínico-laboratorial, previamente à admissão, em pessoas que poderão vir a expor-se àqueles agentes químicos. Devem ser avaliadas as funções: pulmonar, hepática, renal, digestiva, além do sistema nervoso e da pele. Devem ser realizadas pesquisas dos biomarcadores de exposição ao metal (mercúrio no sangue, urina e cabelo). Não é recomendável admitir, para função que implique em risco de contato com o mercúrio, os portadores de alterações nos órgãos anteriormente citados ou os que apresentam resultados preocupantes nas avaliações toxicológicas mencionadas.

- **Exame médico periódico**

Entre outros aspectos, o médico do trabalho deve observar lesões gengivais, alterações neurológicas (tremores) e oculares (estado do cristalino anterior). A espécie do metal e o tipo de exposição determinam o órgão crítico a ser avaliado pelo clínico. (DINMAN, 1973).

A avaliação da condução nervosa, os testes neurocomportamentais e os testes cognitivos podem, também, ser de muita valia.

- **Monitorização biológica**

A monitorização biológica é realizada por meio da determinação dos indicadores ou biomarcadores de exposição (IBE), e posterior comparação do resultado obtido com os limites biológicos de exposição ou, como chamado na Norma Regulamentadora 7 brasileira, índice biológico máximo permitido (IBMP).

O biomarcador de exposição é um parâmetro medido nos fluidos biológicos, que informa sobre a quantidade de exposição ao agente químico em termos de absorção ou de efeito. A concentração do agente químico inalterado, ou de seus produtos de biotransformação, nos fluidos biológicos indica a sua absorção; a alteração qualitativa ou quantitativa da atividade de enzimas ou outros parâmetros biológicos refletem o efeito do xenobiótico (ACGIH, 1998; AZEVEDO et al., 1982; MORAES, 1981).

O IBE mais utilizado para se aferir a exposição ao mercúrio e ao metilmercúrio são suas próprias determinações em diferentes constituintes do organismo, mais freqüentemente sangue, cabelo e urina (FRIBERG, 1985). Há, também, relatos recentes do uso de pêlos pubianos na avaliação do grau de exposição de mulheres dentistas e suas assistentes ao mercúrio metálico (SIKORSKI et al., 1987).

O IBE a ser escolhido para adoção em programa de toxicovigilância da exposição ao mercúrio, em pesquisa, ou em análise de emergência, irá depender além, obviamente, da disponibilidade de condições analíticas, do tipo de exposição (intencional, accidental, ocupacional, ambiental, alimentar, medicamentosa) e do composto mercurial a que se está exposto. Não há uma regra única, nem a existência para o mercúrio de um IBE que seja universal.

O mercúrio no sangue é um bom IBE quando se deseja conhecer o grau de exposição recente, e aplica-se tanto para o mercúrio metálico, quanto para o inorgânico e o orgânico. No caso específico de pretender-se avaliar a exposição recente ao metilmercúrio, pode-se recorrer às hemácias em vez de sangue total. O sangue pode ser usado na avaliação da exposição ocupacional e também ambiental. A dieta e a exposição ambiental podem afetar as concentrações de mercúrio no sangue.

O mercúrio na urina é um IBE razoável para avaliação da exposição ao mercúrio inorgânico ou ao elementar, tendo boa aplicação na vigilância da exposição ocupacional recente a ambos (ROELS et al., 1987). A facilidade de colheita também depõe a seu favor.

Muitos especialistas, instituições científicas e órgãos governamentais propõe valores limites para os IBEs, mantendo-se, à luz dos conhecimentos disponíveis, a garantia de manutenção da saúde das pessoas. Estes são os Limites de Tolerância Biológicos (LTBs) ou índices biológicos máximos permitidos (IBMPs), que, se nunca ultrapassados, fazem crer que uma intoxicação não sobrevirá daquela exposição. Não há um consenso sobre este limites e eles variam segundo os diferentes autores e instituições, podendo ser diminuídos sempre que nova evidência toxicológica assim o determinar.

A avaliação dos dados toxicológicos e das evidências epidemiológicas permitem o estabelecimento da identificação do risco

para alguns efeitos, tais como, carcinogenicidade, mutagenicidade, efeitos na reprodução e toxicidade sistêmica. A agência americana *Environmental Protection Agency*, na avaliação de risco do Hg, calculou a concentração de referência (RfC) para a inalação do mercúrio elementar e a dose de referência (RfD) para a ingestão de mercúrio inorgânico e metilmercúrio. Os dados referentes aos efeitos carcinogênicos destas duas últimas classes de mercuriais foram considerados inadequados para humanos e limitados para animais de experimentação. Quaisquer dados sobre carcinogênese concernindo todas as formas de mercúrio avaliadas não são suficientes para uma efetiva determinação quantitativa de risco. Também não foram estimados os riscos quantitativos da exposição ao Hg e seus compostos para efeitos na reprodução (USEPA, 1997).

Várias são as conclusões que podem ser tiradas de uma avaliação de risco relacionada aos mercuriais. Entre elas, destacam-se:

- o mercúrio elementar, os inorgânicos e o metilmercúrio podem apresentar riscos à saúde;
- a neurotoxicidade é o indicador mais sensível dos efeitos adversos em humanos expostos ao mercúrio elementar e ao metilmercúrio;
- a toxicidade renal é o indicador mais sensível dos efeitos da exposição ao mercúrio inorgânico. Esta conclusão baseia-se em grande parte nos estudos em animais de experimentação;
- o metilmercúrio é um composto que interfere na reprodução em humanos;
- o metilmercúrio pode produzir mutações celulares em humanos. Esta conclusão baseia-se em dados obtidos de estudos em humanos, estudos de toxicologia genética em animais de experimentação, levando-se em consideração a toxicocinética do composto.

A Dose de Referência (RfD) de 0,0001 mg/kg/dia, para o mercúrio ingerido, baseia-se nos efeitos neurotóxicos observados no Iraque em crianças expostas *in utero*. A Concentração de Referência (RfC) de 0,0003 mg/kg/dia, para o mercúrio elementar inalado, baseia-se nos efeitos neurotóxicos observados em indivíduos ocupacionalmente expostos ao metal.

A RfD para o mercúrio inorgânico ingerido é de 0,0003 mg/kg/dia, estabelecida a partir de experimentação animal na qual foram observados efeitos renais mediados pelo sistema imune, em ratos Brown-Norway.

O metilmercúrio e o mercúrio inorgânico em doses tóxicas produzem tumores em animais de experimentação. Se o mecanismo de ação, que induz este efeito nos animais, for semelhante no homem é possível que tumores sejam induzidos em indivíduos expostos àquelas formas de Hg. No entanto, é possível que o câncer seja induzido, apenas, após exposições excessivas nas quais são observados outros tipos de resposta tóxica.

Vários são os fatores de incerteza associados a esta análise, principalmente pela inexistência de total entendimento do mecanismo de ação e toxicidade dos mercuriais. Algumas fontes de incerteza a serem consideradas são:

- os dados que servem de base para a RfD do metilmercúrio foram extraídos do acidente no Iraque, quando a população ingeriu alimento à base de grãos contaminados com mercúrio. O estado nutricional deste grupo, cuja exposição ocorreu por período bastante curto, poderia não ser o mesmo observado em outras populações;
- os níveis de ingestão de metilmercúrio, associados aos níveis encontrados em cabelo, foram estimados com base em parâmetros toxicocinéticos encontrados na literatura. Ao utilizarem-se outros valores, também plausíveis para esses parâmetros, o resultado apresentou variações nessa estimativa;
- os dados relacionados a carcinogênese em animais são ainda insuficientes para permitir saber se o Hg induz ou não esse efeito.

A RfD para o mercúrio inorgânico é extraída a partir de animais de experimentação; entretanto, existem incertezas na extrapolação destes dados para humanos. Os efeitos na reprodução não foram avaliados. Para uma avaliação de risco mais eficaz estes pontos devem ser sanados por meio de estudos mais consistentes.

SILBERG, DEVINE (2000), tomando por base estas considerações da EPA, comentam que, de fato, existem falhas nos

conhecimentos atuais sobre o mercúrio, que limitam as avaliações de risco, pois os estudos mecanísticos da toxicidade do Hg e do metilmercúrio são baseados em dados de exposição subaguda e de efeitos citotóxicos, e que pouca atenção é dada aos outros efeitos do Hg que não os neurotóxicos. A possibilidade de que a imunotoxicidade induzida pelo mercúrio possa ser um problema de saúde não foi considerada nos estudos de avaliação de risco. De acordo com os autores, a imunotoxicologia é ainda uma ciência relativamente nova, não existindo métodos desenvolvidos de avaliação de risco que levem em consideração os efeitos imunológicos. Assim, concluem que, em decorrência destas falhas de conhecimento sobre o Hg, é prudente que se observem medidas para minimizar as descargas ambientais do metal e, por conseguinte, a exposição a esses compostos.

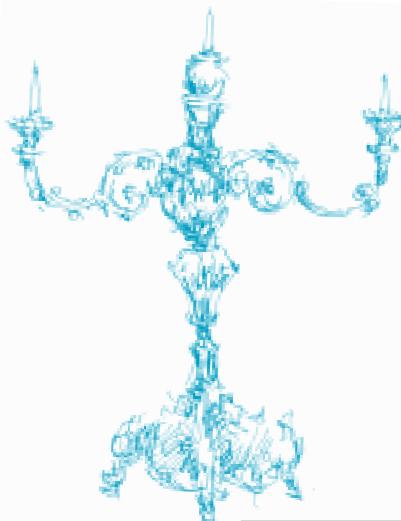
Ressalta-se a existência, na atualidade, de modelos matemáticos para estimar o risco de bioacumulação de Hg em zonas de mineração. MEECH, VEIGA (1998) descrevem um modelo denominado *Fuzzy Expert Systems* que concilia dados imprecisos de pH, Eh, condutividade elétrica, produtividade de biomassa, transparência da água e os compara com o grau de contaminação. Estes dados, mesmo imprecisos, podem ser introduzidos no sistema para descrever, por exemplo, níveis de Hg no sedimento, ou em outros locais, medidas essas que são transformadas em expressões lingüísticas com os respectivos graus de incerteza, permitindo estimar o processo a partir de uma posição de total aceitação ou até uma de total rejeição.

*Com a  
evolução  
da  
iluminação  
artificial,*

*objetos  
de arte  
foram  
sendo  
criados*



*e aperfeiçoados  
como  
suportes  
para  
lâmpadas*



**10**

## *Metodologia analítica*

Vários são os métodos descritos na literatura que permitem a detecção e quantificação de compostos mercuriais inorgânicos e orgânicos, bem como do mercúrio total presente em amostras de diversos substratos, entre eles água, alimentos, sangue, urina, peixes, sedimentos, sólidos em suspensão e ligas metálicas. A maioria dos métodos analíticos está relacionada à determinação de mercúrio total. Recentemente, novos métodos surgiram permitindo a avaliação de diferentes espécies de mercuriais numa mesma amostra (TAYLOR et al., 1992; DAS et al., 1996).

Dependendo da complexidade da matriz deve-se realizar previamente uma separação do analito, por meio do uso de solventes orgânicos para a análise de organomercuriais, ou da mineralização da matéria orgânica para os inorgânicos e mercuriais totais, tanto por via seca como por via úmida. Assim, enfatiza-se que, para a escolha dos métodos, deve-se definir previamente o objetivo da análise, ou seja, se se pretende determinar o Hg total ou as suas diversas especiações. No caso da mineralização por via seca, devido às características de volatilidade e baixa pressão de vapor do Hg, são usados fornos em temperaturas baixas para evitar a perda do analito. A mineralização por via úmida utiliza ácidos fortes, tais como nítrico, sulfúrico e perclórico, bromídrico, fluorídrico, permanganato de potássio, óxido de vanádio, dentre outros, que facilitam a digestão total da matéria analisada.

Atualmente, o uso de fornos de microondas vem sendo muito preconizado permitindo a digestão de diferentes tipos de amostras e a avaliação de diversos metais. Como exemplo, cita-se um método preconizado por RAHMAN, et al. (2000), no qual o cabelo humano é analisado utilizando-se a digestão em dois estágios com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , enquanto para os hidretos formados se usam  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A determinação é feita por geração contínua de fluxo de vapores em espectrometria de fluorescência atômica. O limite de detecção para o Hg é de 0,2 ng/g e para os hidretos entre 2 e 10 ng/g.

Posteriormente, a identificação e a quantificação do mercúrio total podem ser realizadas por espectrofotometria de absorção atômica sem chama, ou por método a frio com geração de hidretos. A técnica é rápida e sensível, além do procedimento ser relativamente simples. Baseia-se na capacidade do mercúrio elementar volátil, formado na reação de redução com fortes redutores como o cloreto de estanho ou o boroidreto, ser carreado por um gás inerte para uma célula de absorção que se encontra diante do caminho óptico de uma lâmpada de mercúrio de um espectrômetro de absorção atômica (CHOU, NALEWAY, 1984; COLEY, HARTLEY, 1981; FARANT et al., 1981; VIEIRA, 1994).

Outra possibilidade é a utilização da técnica de ativação de nêutrons, considerada como a mais precisa e sensível, usada como método de referência nas matrizes mais variadas (WHO, 1978; WHO, 1991).

Uma alternativa, que permite identificar compostos orgânicos e inorgânicos em diversos substratos, é o método por diferença que estabelece a presença destes compostos discriminadamente. Neste caso, são tomadas duas alíquotas da amostra; na primeira analisa-se o mercúrio total, e na segunda amostra faz-se a redução dos compostos oxidados de mercúrio inorgânico para mercúrio elementar utilizando-se baixas concentrações de cloreto estanhoso. Assim, a diferença entre os dois valores é considerada como a concentração de Hg orgânico na amostra (MAGOS, 1971; WHO, 1978; WHO, 1989; QUEIROZ, 1995).

A cromatografia gasosa, acoplada a detectores de captura de elétrons, é um método comum para identificar metilmercúrio, concomitantemente a outros compostos organomercuriais.

Neste caso, deve-se proceder à separação e purificação daqueles compostos e, posteriormente, quantificá-los. A maior parte dos métodos preconizados para a análise de metilmercúrio origina-se do proposto por Gage (1961), e modificado por Westöö, entre 1966 e 1968. Este procedimento permite a extração do metilmercúrio da amostra homogeneizada de peixe, por meio de hidrólise ácida com HCl, de onde o cloreto de metilmercúrio formado é extraído em benzeno. O benzeno extrai, também, outras substâncias que podem interferir na técnica de identificação; deve-se então fazer uma purificação com cisteína em meio aquoso e nova extração em benzeno, acidificando o meio aquoso com

HCl. Posteriormente, diversas modificações foram introduzidas neste método, desde a substituição do benzeno, solvente bastante nocivo, por tolueno, a introdução do uso de padrões internos, digestão alcalina, digestão enzimática com subtilisina, para melhorar a recuperação do metilmercúrio ligado a proteínas etc (CALLUM et al., 1981; CAPPON, SMITH, 1977; GOLDWARD, SMITH, 1980; QUEIROZ, 1995; VON BURG, 1976).

Em resumo, encontram-se disponíveis na literatura vários métodos para a determinação de mercuriais, sendo que a maior parte das modificações propostas mantém o processo de separação das espécies químicas por cromatografia gasosa, mas introduz mudanças nos sistemas de detecção, substituindo o clássico detector de captura de elétrons (CG-DCE) por outros instrumentos mais modernos, tais como: CG-MS, cromatografia gasosa acoplada a detector seletivo de massas; CG-DCP, cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de emissão atômica por plasma de corrente contínua; CG-EEA, cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrofotometria de emissão atômica; EA, espectrofotômetro de absorção atômica; CG-FTIR, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria infravermelha por transformada de Fourier e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de emissão em plasma de hélio. A cromatografia líquida de alta resolução e a eletroforese capilar, associadas a diferentes detectores, têm sido também utilizadas para a determinação do metilmercúrio. Outros métodos utilizam o processo de extração proposto por Westöö para separar o metilmercúrio e efetuam sua quantificação por espectrofotometria de absorção atômica. Entretanto, a grande maioria dos métodos usa a técnica de CG-DCE (BAUGHMAN et al., 1973; BULSKA et al., 1992; BEAUCHEMIN et al., 1988; BAUZA et al., 1997; CAPELLI et al., 1979; FILLIPPELLI, 1987; FILLIPPELLI et al., 1992; FUGITA, TAKABATAKE, 1983; GONZALES, ROSS, 1972; GUI-BIN et al., 1989; HORVAT et al., 1988; KRULL et al., 1986; KAMBAMANOLI-DIMOU et al., 1989; KOLI, CANTY, 1978; PANARO, ERICKSON, 1987; RODRIGUEZ-VALQUEZ, 1978; RUBI et al., 1992; QUEIROZ, 1995).

TAYLOR et al. (1992) publicaram uma extensa e bastante elucidativa revisão sobre os métodos de espectrometria de absorção atômica utilizados na análise da maioria dos metais em substratos biológicos, alimentos e bebidas. Naquele artigo são descritos os principíos

e o desenvolvimento das diversas técnicas espectrométricas, análises individuais e de múltiplos elementos concomitantemente, preparo de amostras, informações sobre estudos relativos à presença dos diversos metais em dietas, dados sobre amostras de referência e estudos colaborativos e interlabororiais. Outros artigos, relativamente mais recentes e que concernem especificamente a especiação dos metais, entre eles o Hg, são os publicados por (DAS et al., 1996; SÁNCHEZ URÍA, SANZ-MEDEL, 1998). Naquela revisão são descritas diversas possibilidades metodológicas para avaliação de arsênico, mercúrio, alumínio, selênio, zinco, crômio, cádmio, chumbo, cobre e ferro.

A especiação é importante na medida em que vários metais podem estar presentes em alimentos numa forma cuja disponibilidade é pequena tendo, portanto, seus efeitos nocivos minimizados. Em outras situações, como no caso da presença de metilmercúrio em peixes comestíveis, a especiação nos permite avaliar o quanto de Hg estaria disponível para absorção. Porém, nem sempre os custos da análise compensam. Assim, a EPA, em 1999, recomendou que a avaliação de mercuriais em peixes, no Programa de Monitorização de Contaminantes em Peixes, seja realizada considerando as concentrações de mercúrio total ao invés do metilmercúrio (USEPA, 1999).

São mencionadas, a seguir, algumas particularidades relacionadas à análise de compostos mercuriais.

BENNUN, GOMEZ (1997) desenvolveram um método de determinação de mercúrio por fluorescência de reflexão total de raios X, o qual envolve uma etapa inicial da formação de um amálgama de ouro usando microlitros da solução de Hg a ser analisada, afixada em um refletor de quartzo de superfície especular. Nesse primeiro método, os picos de ouro e Hg tendiam a se sobrepor; então, em 1999, BENNUN et al., melhoraram a técnica usando um tubo de raios X de ânodo de molibdênio, obtendo o limite de detecção de 250 ppb, para uma amostra de 10 µl.

ADAIR, COBB (1999) comentam que as concentrações de Hg, em amostras biológicas utilizadas em estudos ambientais, geralmente apresentam teores inferiores a 0,1 µg/g e que, em razão destas baixas concentrações e dos pequenos tamanhos dos órgãos e sistemas analisados em muitos tipos de animais selvagens (0,1 g), existem dificuldades inerentes

à realização daquelas análises. Os autores desenvolveram, então, uma técnica de digestão que permite extrair o Hg total de amostras biológicas, com uma recuperação de 99% e uma detecção de 60 ng/g de amostra.

FERRARI et al. (2000) enfatizam a importância de laboratórios limpos e processos de purificação do ar, quando se analisa material contendo baixíssimas concentrações de Hg em substratos como o gelo e a neve oriundos de regiões polares ou temperadas. O laboratório deve ser pressurizado, com ar filtrado por filtros de partículas de alta eficiência. A primeira filtração não é suficiente para se descartar o Hg presente no ar, sendo necessária uma segunda, mais eficaz. Os experimentos devem ser conduzidos em bancadas especiais, especialmente construídas para a análise do mercúrio, equipadas com filtros de partículas de alta eficiência e carvão ativado. Este cuidado permite garantir a obtenção de baixíssimos níveis de contaminação no ar do laboratório. A água ultra pura é usada na limpeza de todos os recipientes de plástico utilizados na coleta e análise do gelo e da água, bem como na diluição dos padrões analíticos. Observa-se que o teor de Hg em água usada em laboratório é de  $0,08 \pm 0,02$  pg/g. Os citados pesquisadores desenvolveram um sistema de teflon que permite avaliar o Hg baseando-se na redução do  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  com uma solução de  $\text{SnCl}_2/\text{HNO}_3$ , e posterior determinação do  $\text{Hg}^0$  gasoso com um analisador Gardis 1 A+, este último baseado na técnica de espectrometria de absorção atômica em vapor a frio.

Os métodos analíticos utilizados na detecção de Hg em amostras de ar dividem-se em métodos de leitura instantânea e métodos com fases separadas entre amostragem e análise. Um dos primeiros baseia-se na técnica de espectrometria de absorção atômica em vapor a frio, que é a medida de absorção de vapores de mercúrio pela luz ultravioleta em comprimento de onda de 253,7 nm. A maioria destes métodos apresenta limites de detecção na faixa de 2 a 5 µg de Hg/m<sup>3</sup>.

Outro método de leitura instantânea baseia-se em técnica especial de formação de amálgama com ouro, a qual vem sendo usada com freqüência nos últimos anos na avaliação de vapores de mercúrio elementar em amalgamas para restauração dentária. Fundamenta-se no aumento de resistência elétrica de uma fina película de ouro após adsorção de vapores de mercúrio. O limite de detecção desse método é de 0,05 ng.

A precisão é adequada para uma faixa de concentração que varia de 0,5 a 25 ng, apresentando um desvio padrão de 3 a 10%. Acima destas concentrações a precisão cai consideravelmente, devido a saturação do filme de ouro (WHO, 1991).

No segundo tipo de métodos, um deles consiste na amostragem do ar em dois borbulhadores dispostos em série, contendo ácido sulfúrico e permanganato de potássio (WHO, 1976). O Hg é medido subseqüentemente por espectrometria de absorção atômica em vapor a frio.

Existem outros métodos de amostragem que utilizam diversos tipos de adsorventes com posterior determinação por espectrometria de absorção atômica em vapor a frio. Em ambiente de trabalho, a avaliação do ar pode ser feita por meio de amostradores fixos ou por monitorização individual, no qual os amostradores são colocados próximos à zona de respiração dos trabalhadores. Estes tendem a produzir resultados mais altos que os fixos (WHO, 1991).

Nos últimos tempos, vêm surgindo métodos para os mais diversos tipos de substratos como o sugerido por YU et al. (2000), no qual se preconizam análises diretas de Hg em material atmosférico particulado por meio da coleta de disco de grafite, acoplado a um espectrômetro Zeeman de absorção atômica eletrotérmica. Neste processo o limite de detecção é de 0,74 ng/m<sup>3</sup>.

É importante frisar que a escolha do método dependerá do objetivo da análise. Por exemplo, na análise de águas ambientais é necessária a aplicação de uma técnica mais sensível para se conseguir uma precisão adequada em sua leitura, pois os níveis naquele substrato deverão ser inferiores a 2 µg/L. É necessário, também, que a metodologia utilizada seja padronizada e validada adequadamente, com limites bem estabelecidos de precisão, exatidão, detecção, quantificação, recuperação, reproduzibilidade, repetibilidade, linearidade, estabilidade etc. Os métodos que não consideram estes parâmetros geram dados inadequados e, portanto, inaceitáveis (CHASIN et al., 1998).

Deve-se tomar alguns cuidados em análises de rotina:

- as amostras de sangue devem ser coletadas em frascos de polietileno contendo heparina e estocadas a 4°C. Estas amostras

- podem ser armazenadas por dois dias; após este prazo a hemólise é significativa;
- as amostras de urina devem ser armazenadas cuidadosamente para evitar contaminação, o que pode ser feito por métodos adequados de higiene na coleta e pelo uso de frascos de polietileno que não contenham metais;
  - a urina deve ser homogeneizada antes da análise, por agitação, ou ser-lhe adicionado um ácido forte, como o ácido clorídrico, para diminuir o pH e aumentar a solubilidade dos sais inorgânicos, normalmente presentes em urina, impedindo sua precipitação;
  - pode também ocorrer crescimento bacteriano em amostras de urina deixadas à temperatura ambiente, o que não ocorre quando congeladas. A presença de bactérias pode reduzir alguns compostos mercuriais a mercúrio elementar, podendo este desaparecer da amostra por volatilização (WHO, 1976; WHO, 1991). A adição de ácido sulfâmico e de detergentes, tal como Triton X-100, mantém as amostras de urina estáveis por pelo menos um mês;
  - os teores urinários de metais sofrem grandes flutuações de acordo com o fluxo urinário, mesmo quando a velocidade de excreção do metal é constante. Assim, os valores encontrados devem ser ajustados em amostras únicas de urina. Este ajuste deve ser feito por meio da correção pela densidade relativa, osmolaridade ou dividindo-se os valores encontrados pela concentração de creatinina presente nas amostras de urina, por ser este um parâmetro independente do estado de hidratação do indivíduo. Uma outra opção seria utilizar espécimes de urina coletados em tempos específicos, por exemplo quatro a oito horas. Quando a concentração da substância é padronizada pela densidade relativa em 1,018 ou 1,024, os valores se alteram bastante. Por exemplo, quando os valores são corrigidos com densidade 1,024, observa-se que se tornam 33% mais elevados que quando a correção é feita com 1,018 (WHO, 1991).

A TABELA 11 enfoca os métodos usados nas determinações de espécies de mercúrio.

**TABELA 11** – Métodos usados nas determinações de espécies de Hg

Separação	Detector espectrométrico-específico	Limites de detecção
GC	(CV)-AAS	5-167 pg
HPLC	(CV)-AAS	4-16 µg L <sup>-1</sup>
GC	ETAAS	0,04 ng
GC	(CV)-AFS	0,01-6 ng L <sup>-1</sup> ; 0,6-1,3 pg
HPLC	(CV)-AFS	0,015-0,1 µg
GC	MIP-AES	0,04-10 ng L <sup>-1</sup>
HPLC	(CV)-MIP-AES	0,35 ng mL <sup>-1</sup>
GC	ICP-AES	3 pg; 0,6 ng L <sup>-1</sup>
HPLC	ICP-AES	0,1 ng mL <sup>-1</sup>
GC	ICP-MS	0,12-1 pg
HPLC	ICP-MS	16-400 ng L <sup>-1</sup>

CG: Cromatografia a Gás

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Resolução

CV: Vapor a Frio

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica

ETAAS: Espectrometria de Absorção Eletrotérmica

AFS: Espectrometria de Fluorescência Atômica

MIP-AES: Microondas acoplado a Espectrometria de Emissão Atômica acoplado a uma fonte de Plasma Induzido

ICP-AES: Espectrometria de Emissão Atômica acoplada a uma fonte de Plasma

Induzido ICP-MS: Espectrometria de Massa acoplada a uma fonte de Plasma Induzido

**FONTE** – SÁNCHEZ, SANZ-MEDEL (1998), adaptado



 é o  
menor dos  
planetas  
do nosso  
sistema  
solar  
e o que  
se situa  
mais  
perto  
do Sol



# 11

## *Gestão de resíduos*

Os processos de remoção que utilizam adsorventes no tratamento de hidrocarbonetos, como o petróleo, na forma de gases e líquidos não são eficientes para todas as formas de Hg. As formas em suspensão, ou coloidais, tais como o HgS, não são retidas pelos adsorventes, e os mercuriais orgânicos variam em termos de retenção pois dependem da afinidade química com o adsorvente. Portanto, para que o processo seja eficaz, é fundamental que se tenha um bom entendimento das reações possíveis entre os adsorventes e os diversos compostos mercuriais que se pretenda remover. O Hg é nocivo aos sistemas de processamento do petróleo. No processamento de gás derivado do petróleo, o Hg danifica os equipamentos e compromete as trocas de calor criogênico. Na indústria química e em processos de refino, o Hg interfere com catalisadores e contamina águas de esgoto, comprometendo a adequação às medidas de regulamentação (WILHELM, BLOOM, 2000).

Ações de pesquisa científica e tecnológica têm sido conduzidas no sentido de se criar e controlar processos para remoção de mercúrio e outros metais, principalmente de corpos hídricos utilizando espécies de vegetais aquáticos. Os aguapés têm a capacidade de concentrar mercúrio a partir da água contaminada, produzindo, assim, uma depuração. O controle da contaminação ambiental pode ser realizado utilizando-se bioindicadores. O emprego de organismos vivos que denunciem precocemente a contaminação dos ecossistemas por mercúrio e outros metais, quer pela concentração do metal, quer pela manifestação precoce dos seus efeitos tóxicos, pode ser de grande valia, uma vez que aqueles funcionariam como sentinelas avançadas e fontes de informação sobre a evolução da poluição.

A estabilização/solidificação é uma das tecnologias muito utilizadas na descontaminação de solos. A estabilização consiste em transformações por meio de reações químicas que fixam o elemento em polímeros estáveis. A solidificação, por sua vez, é uma forma de pré-tratamento que gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado. A estabilização/

solidificação tem como objetivos melhorar as características físicas e de manuseio dos resíduos, limitar a solubilidade e diminuir a área superficial. Estes processos já existentes são classificados como fixação inorgânica e técnicas de encapsulamento. No primeiro caso utilizam-se materiais como cimento, cal, silicatos e argilas e no segundo empregam-se polímeros orgânicos específicos, como o sistema uréia-formaldeído ou resina poliéster (ROOCA et al., 1993).

O mercúrio é um dos contaminantes mais difíceis de se estabilizar. Resíduos gerados em pequenas quantidades, como nos laboratórios de análises e pesquisa e nos consultórios dentários, podem ser estabilizados conforme ilustra a TABELA 12.

**TABELA 12 – Tratamento de pequenas quantidades de resíduos contendo diferentes sais de mercúrio e seu respectivo custo**

Sais de mercúrio/Cas	Tratamento	Custo
Hg I <sub>2</sub> = 7774-29-0	1. Para soluções na concentração de 1 g/mL, ajustar o pH para 10 com NaOH 10%. Adicionar a solução Na <sub>2</sub> S 20% em excesso até precipitação total de HgS. Deixar decantar, filtrar, descartar o filtrado na rede de esgoto com um volume 50 vezes maior de água e para um aterro industrial <sup>a</sup>	US\$ 0,0049/mL
HgO = 21908-53-2		NaOH 10%
Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O = 14836-60-3		a solução Na <sub>2</sub> S 20% em excesso + total de HgS. Deixar decantar, filtrar, descartar o filtrado na rede de esgoto com um volume 50 vezes maior de água e para um aterro industrial <sup>a</sup>
Hg SO <sub>4</sub> = 7783-35-9	2. Para cada 200 ml da solução de Hg contendo no máximo 1.000 ppm do metal, adicionar 1g de resina amberlite IRA-120 ou Dowex IX8-100 (acetato de Hg) ou amberlite IRA- 400 (CI) ou Dowex IX8-50. Misturar por 24 h, filtrar e dispor o resíduo em aterro industrial <sup>b</sup>	US\$ 0,453/mL Na <sub>2</sub> S US\$ 0,0002/mL (Hg < 1000 ppm) <sup>c</sup>

**FONTES** – <sup>a</sup>ARMOUR, 1996; <sup>b</sup>LUNN, 1994; <sup>c</sup>SYGMA-ALDRICH, 1998

A contaminação ambiental por mercúrio proveniente de amalgamas dentários é pequena (3 a 4%), quando comparada à industrial e de combustíveis fósseis. Ela pode, entretanto, ser minimizada se equipamentos de coleta e segregação forem acoplados às saídas de água das clínicas dentárias, para que aqueles resíduos possam ser submetidos ao tratamento descrito (CHIN et al., 2000).

Para os resíduos industriais, também se utiliza a precipitação do metal com sulfeto de sódio ou hidrogeno sulfeto de sódio. Após a

precipitação, um floculante é adicionado para auxiliar a sedimentação das partículas menores. A eficiência de remoção do mercúrio encontra-se em torno de 95%, a um custo entre US\$ 100 e 200. Um pré-tratamento é necessário para solubilizar o mercúrio presente em resíduos sólidos e convertê-lo em íon mercúrico, garantindo uma melhor eficiência do processo (USEPA, 1998).

Na Europa, o mercúrio presente em efluentes aquosos provenientes de lavadores de gás e da extração de metais contendo cianetos, é removido com sal trissódico de trimercapto-s-triazina. Em pH 12 e utilizando sulfato de ferro e poliacrilamida como floculantes, a eficiência do processo é de 99,3% (USEPA, 1998).

PATTERSON, PASSINO (1995) demonstraram a eficiência do tratamento químico das águas do rio Neckar e do lodo de esgoto de Mannheim, Alemanha, com hidróxido e carbonato de cálcio. As concentrações de mercúrio no material dragado do rio foram de < 0,0001 ppm, não tendo sido o metal detectado no lodo de esgoto.

A técnica do encapsulamento superficial também é descrita para resíduos contendo sais de mercúrio. Neste sistema, desenvolvido pela *TRW Corporation*, o resíduo precisa estar totalmente seco antes de ser misturado a uma solução de acetona e 1,2-polibutadieno modificado. Após duas horas de secagem, o material é colocado em molde e aquecido entre 120 e 200°C para fundir. Sobre o material aglomerado, é fundida uma jaqueta de polietileno, de 3,5 mm de espessura, que adere ao ligante de polibutadieno. Para um bloco de 360 a 450 kg, requer-se cerca de 4% do resíduo fundido em base de polietileno. Como o resíduo nunca entra em contato com a água neste processo, materiais solúveis podem ser encapsulados com sucesso, sendo, entretanto, elevados o custo da resina e o consumo de energia, além do investimento em equipamentos (ROCCA et al., 1993).

Pode-se, também, proceder-se ao “encapsulamento” do mercúrio através da conversão dos compostos de mercúrio em sulfeto de mercúrio e, simultaneamente, ao processo de adição de cimento. A temperatura do processo de encapsulamento deve ser observada para evitar a volatilização do metal. Em geral, a temperatura recomendada é de 127 a 138°C (USEPA, 1998).

De acordo com HILSON (2000), a mineração foi e continua sendo uma importante atividade econômica nas Américas. Porém, anos de processo extractivo pouco ou nada regulamentado por órgãos governamentais causaram danos ambientais de alto custo. Na região amazônica, em zonas de mineração do ouro, aproximadamente 3.000 toneladas de mercúrio atmosférico foram lançadas desde 1979, causando grande contaminação de rios, solos e plantas. A partir da década de setenta surgiram várias legislações ambientais que levaram a uma redução da poluição e da carga de dejetos lançados no meio ambiente, porém, muito ainda deve ser feito para que se observe alguma melhoria das condições ambientais.

A contaminação por compostos persistentes produz sérios danos a populações, aos animais selvagens e às fontes naturais, sendo muito importante, para o benefício do ambiente, que as companhias mineradoras invistam em tecnologias mais limpas e adotem práticas de gestão ambiental mais eficientes. Estas práticas incluem sistemas de controle mais eficazes e o uso de equipamentos que emitam pouco ou nenhum dejetos perigoso, ou que tratem os poluentes na própria fonte em que são gerados, ao invés de fazê-lo depois de liberados no ambiente, ou seja, que permitam o reaproveitamento de dejetos ou excedentes da linha de produção no próprio sistema. O uso destas tecnologias permite que a indústria implemente práticas de produção limpas. Estas práticas são definidas como medidas organizacionais e de gestão visando minimizar, antecipar e tratar os problemas relativos às emissões de poluentes e contaminantes de solo e águas. Algumas daquelas medidas incluem:

- cuidados com o uso de materiais e energia;
- melhoria de auditorias ambientais;
- ênfase a programas de treinamento no controle da poluição para minimizar a quantidade de dejetos;
- implantação de políticas ambientais de vanguarda;
- readaptação ou novos projetos de plantas industriais para uma melhor acomodação dos dejetos;
- estabelecimento de metas de melhoria ambiental.

Segundo HILSON (2000), existem três barreiras importantes que tendem a dificultar a implantação dessas novas tecnologias em minas

latino e sulamericanas: a legislativa, a tecnológica e a econômica. Porém, a partir do momento em que os governos passem a desempenhar seu papel adequadamente e os trabalhadores de minas entendam a importância da proteção ambiental, tecnologias mais limpas poderão ser mais rapidamente implantadas e processos de produção menos poluentes poderão ser adotados.

No ano de 1989, o Governo Federal brasileiro adotou algumas medidas visando minimizar as exposições ambiental e ocupacional. Foram então assinados os Decretos nº 9.507/1989, instituindo o licenciamento das atividades extractivas de ouro junto a órgão ambiental competente, para que os processos utilizados pudessem ser analisados e fiscalizados, e o nº 97.634/1989, por meio do qual se criou o cadastro de importadores, produtores e comerciantes de mercúrio metálico, controlado pelo órgão federal do meio ambiente, e que tem como função fiscalizar a entrada, distribuição e usos do mercúrio no país, além da Portaria do IBAMA (Instituto Nacional do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis) determinando o uso obrigatório da retorta para a queima do amálgama (BRASIL, 1989a ; BRASIL, 1989b; BRASIL-IBAMA).

ALLAN (1997) descreve as etapas a serem seguidas na despoluição de zonas de mineração:

- avaliar o nível e a extensão de poluição local e quantificar as fontes de drenagem ácida, os metais envolvidos e outros possíveis contaminantes;
- controlar as fontes mais significativas de poluentes: controle de efluentes/ emissões; redução de infiltrações; enterrar, tratar com cal, remover e tratar o solo contaminado, sedimentos e lixos etc;
- avaliar a poluição ambiental regional e identificar os pontos de maior incidência de danos, proceder ao tratamento por meio da dragagem de rios, alcalinização de lagos, pela utilização, por exemplo, de cal; realização de tratamento *in situ*, ou seja, criar condições de anóxia; permitir que enchentes ocorram, enterrar, cobrir etc;
- deixar que a recuperação natural siga seu curso ou acelerar essa recuperação natural (permitir ou causar erosão/deposição de

sedimentos limpos em baías e rios, mudar correntes de águas alcalinas para ácidas; provocar a eutroficação de lagos ou rios etc.

As técnicas de remediação de solo incluem:

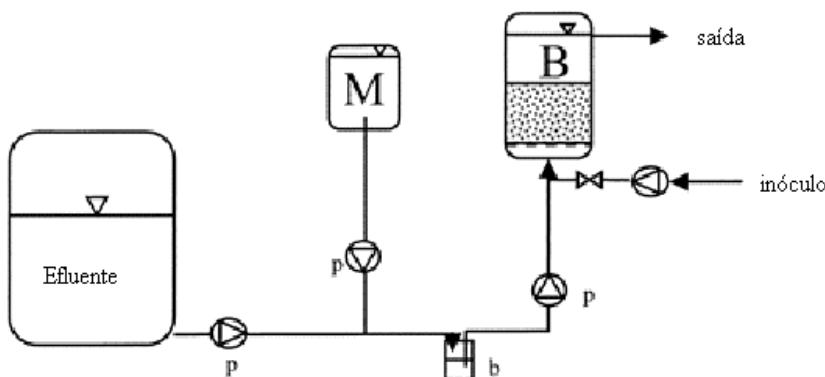
- cobrir veios com solos, vegetais, argila, cultivos de vegetais, ou materiais como polímeros ou cimento, para reduzir a infiltração no solo;
- criar dispositivos de deposição artificial (usando limonita, geotita ou hidróxido de ferro) ou misturar lixo alcalino ou ácido. Os solos contaminados podem ser removidos (tratados ou descartados), incinerados, ou alcalinizados. Várias destas alternativas foram aplicadas em áreas contaminadas do Canadá, a exemplo de Sudbury.

Os sedimentos aquáticos contaminados podem ser desidratados, tratados e transferidos para locais especificamente planejados para a deposição adequada de dejetos, incinerados, tratados *in situ*, alcalinizados ou deixados para que a natureza os restaure. Existem outras técnicas aquáticas que incluem a criação de coberturas na água para introduzir condições anóxicas (filtrar os contaminantes e criar condições de ausência de oxigênio).

São necessárias muitas pesquisas para se definir qual a melhor alternativa para a descontaminação de um determinado local. A publicação *Mining Environmental Management* é uma excelente fonte de informação, na qual são encontrados inúmeros relatos de descontaminações bem sucedidas realizadas no mundo.

Resíduos de indústrias de cloro-alcáli também devem ser tratados. Uma linhagem de bactéria resistente ao mercúrio foi utilizada na remoção do metal de efluentes oriundos dessas indústrias. Esta bactéria, *Pseudomonas putida*, que contém os genes merA e merB, é capaz de converter o íon mercúrico a mercúrio metálico. Os efluentes aquosos contendo o metal passam por bioreatores que, por sua vez, contêm biofilmes da bactéria cultivada em meios de cultura (FIGURA 4). A eficiência da retenção do metal foi de 90 a 98%. Concentrações de cloreto de sódio até 24 g/L não interferiram na retenção microbiana do metal, e concentrações de mercúrio inferiores a 7 mg/L puderam ser tratadas sem perda da atividade microbiana (CANSTEIN et al., 1999).

BRIM et al. (2000), impulsionados pelo elevado custo da descontaminação de locais contendo resíduos de armas nucleares, desenvolveram uma bactéria resistente à radiação e capaz de reduzir o  $Hg^{+2}$  a  $Hg^0$ , uma linhagem da *Deinococcus radiodurans* clonada do gene resistente ao mercúrio (*merA*) proveniente da *Escherichia coli* BL 308. A reengenharia destas bactérias permite a inclusão de múltiplos genes tornando-as capazes de destoxicificar locais contaminados com misturas de resíduos, como tolueno e mercúrio.



M - meio; B - bioreator ; b - dispositivo para retirar bolhas; P - bomba peristáltica

**FIGURA 4** – Modelo do bioreator utilizado para remover mercúrio de efluentes industriais

É importante que a gestão ambiental seja realizada de forma adequada, no sentido de minimizar danos em locais já contaminados e evitar que outros o sejam.

Existem dois modelos predominantes de gerenciamento de risco ambiental, um baseado no paradigma tradicional da avaliação de risco ecológico e o outro no paradigma da saúde na avaliação ecológica de risco. Ambos os modelos podem ser de grande valia e devem ser utilizados. SHRADER-FRACHETTE (1998) apresenta argumentos interessantes em relação a estes modelos e às consequências de sua escolha no gerenciamento de risco ambiental.

*Na mitologia,  
Mercúrio é o  
mensageiro dos  
deuses e ele  
próprio deus da  
eloqüência*



*Encontram-se  
em museus,  
diversas  
representações  
desse mito.  
Esculturas e  
pinturas,  
consideradas  
obras-primas  
da arte antiga*

---

## *12*

### *Conclusões e recomendações*

Uma das recomendações mais fáceis de ser verbalizada em gerenciamento de risco associado às exposições a substâncias químicas, é a de se tentar substituir estas últimas por outras de menor toxicidade. Isto nem sempre é possível devido às dificuldades tecnológicas ou econômicas envolvidas. No caso do Hg, não é diferente.

Sumarizando o que foi exaustivamente comentado no item 9, em processos industriais, sempre que possível, o Hg deve ser substituído por substâncias químicas menos nocivas. Na mineração e na perfuração de veios deve-se lançar mão de métodos que privilegiem a via úmida, para evitar a dispersão do metal. A ventilação é a melhor medida de segurança e, se inadequada, os trabalhadores deverão usar proteção individual. O Hg deve ser manuseado em sistemas hermeticamente fechados e dentro de estritas normas de higiene.

Em caso de derramamento, observa-se que, dependendo do composto mercurial em questão, este pode infiltrar-se facilmente nas saliências e rachaduras do solo, do piso e das bancadas de trabalho. Sua pressão de vapor permite que atinja concentrações atmosféricas altas mesmo após contaminações aparentemente desprezíveis. Ao se trabalhar com o Hg, as superfícies devem ser lisas, pouco absorventes e permitir, em caso de derramamento, que os compostos sejam desviados em direção a um coletor. Em casos de acidentes que levem à contaminação, qualquer gota de Hg deverá ser coletada em recipiente contendo água e removida o mais rapidamente possível. Os sistemas de ventilação local devem ser instalados quando existir perigo de volatilização dos compostos mercuriais. Admitindo-se a impossibilidade dessa medida, como em indústrias de produção de cloro pelo método de célula de Hg, devido à enorme superfície de volatilização, os locais devem ser planejados no sentido de permitir o menor número possível de trabalhadores, naquela área, e cuidar para que se utilizem equipamentos e vestimentas de proteção adequados.

A maioria das atividades que envolvem o uso de compostos orgânicos mercuriais causa exposições mistas aos vapores de mercúrio, liberados quando da decomposição daqueles compostos. Todas as medidas de proteção à exposição aos vapores de mercúrio devem ser aplicadas, evitando a contaminação de roupas e partes do corpo. As vestimentas especiais usadas devem ser trocadas no final da jornada de trabalho.

É importante usar todos os artifícios possíveis no sentido de se evitar a eventual presença de Hg próximo à zona de respiração. Os trabalhadores que manipulem tintas e sprays contendo mercuriais deverão, necessariamente, utilizar máscaras e respiradores, além de trabalhar em locais que apresentem ventilação adequada.

Recomenda-se que os compostos mercuriais alquilados de cadeia curta, por sua elevada toxicidade, sejam eliminados e substituídos sempre que possível. Deve-se cuidar para que não haja contaminação de águas (rios, lagos etc), pois, como foi visto, o Hg pode incorporar-se à cadeia alimentar, levando a desastres do tipo do que ocorreu em Minamata, Japão (ILO, 1997; HSDB, 2000).

A comunidade científica mundial reconhece que o metilmercúrio na cadeia aquática alimentar é um problema ambiental e um risco à saúde humana. Assim, vários países vêm implementando uma série de medidas de gerenciamento. Exemplo disto são o Canadá, os EUA e o México, países membros da NAFTA - *North American Free Trade Agreement* que decidiram pela implantação de um plano de ação para o mercúrio, o qual, por meio do envolvimento da população no processo de decisão, oferece oportunidades para uma maior transparência em termos de medidas e atuações governamentais, industriais e de investidores. Para que esse plano seja levado adiante, é necessário resolver algumas deficiências em termos de conhecimento científico sobre o Hg, apesar do enorme volume de informações já existente. Assim, como já sugerido pela EPA (1997), são necessários dados mais consistentes sobre as doses de referência do metilmercúrio para os grupos mais susceptíveis da população, a porcentagem da população que de fato está em risco de exposição ao composto, os paradigmas da disposição espacial e temporal do Hg nos diversos países, a correlação entre as emissões de mercúrio, a deposição atmosférica e as concentrações de metilmercúrio em peixes, além da magnitude das contribuições de fontes naturais e antropogênicas (PILGRIM et al., 2000).

A Comunidade Européia possui diversas restrições ao mercúrio e outros metais e propõe diretivas para harmonizar as mesmas. Uma destas portarias, a CEE 85/613/CEE, refere-se à decisão do Conselho, de 20 de Dezembro de 1985, relativa à adoção, em nome da Comunidade, de programas e medidas respeitantes às descargas de mercúrio e cádmio no âmbito da Convenção para a prevenção da poluição marinha de origem telúrica.

Constitui dado preocupante o descarte de lâmpadas fluorescentes: os especialistas apontam como solução ao descarte inadequado, a obrigatoriedade de se fazer constar nas embalagens das lâmpadas fluorescentes, recomendações e simbologia de resíduo perigoso e a obrigatoriedade de se proceder a descarte seletivo e reciclagem. Embora estas ações ocorram isoladamente, o número de empresas é insuficiente (só apenas quatro em todo o Brasil), encarecendo o procedimento. Exemplo a ser seguido é o que ocorre em países como a Alemanha e os Estados Unidos onde as chamadas “lâmpadas frias” não podem ser jogadas no lixo comum. Nestes países, empresas de limpeza pública coletam este material e o encaminham para reciclagem, onde são obtidos subprodutos como fósforo, alumínio e o próprio mercúrio que pode ser reutilizado na fabricação de novas lâmpadas (RODRIGUES, SILVA, 2001).

A conscientização da população, por meio de campanhas educativas que informem sobre os danos à saúde humana e ao meio ambiente que um agente tóxico pode causar, é de alto valor social. Ações isoladas devem ser institucionalizadas visando o controle do meio ambiente e da saúde da população em geral, em todos os níveis. A legislação eficiente pressupõe o envolvimento da sociedade para o seu efetivo cumprimento.

## *Referências bibliográficas*

ADAIR, B.M.; COBB, G. P. Improved preparation of small biological samples for mercury analysis using cold vapor atomic spectroscopy. **Chemosphere**, v. 38, n. 12, p. 2951-2958, 1999.

ALLAN, R. Introduction: mining and metals in the environment. **J. Geochem. Exploration**, v. 58, p. 95-100, 1997.

AL-SALEH, I.; AL-DOUSH, I. Mercury content in skin-lightening creams and potential hazards to the health of Saudi Women. **J. Toxicol. Environ. Health**, v. 51, n. 2, p. 123-30, 1997.

[ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS **Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices**. 5th ed. Cincinnati, 1986.

\_\_\_\_\_. **Threshold limit values and biological exposure indices for 1988-1989**. Cincinnati, 1988. p. 25.

\_\_\_\_\_. **Threshold limit values (TLVs) for chemical substances and physical agents biological exposure indices for 1998**. Cincinnati, 1998.

ARMOUR, M. A. **Hazardous laboratory chemicals**: disposal guide. Boca Raton: CRC Press, 1996.

AXTELL, C. D.; COX, C.; MYERS, G. J.; DAVIDSON, P. W.; CHOI, A. L.; CERNICHIARI, E.; SLOANE-REEVES, J.; SHAMLAYE, C. F.; CLARKSON, T. W. Association between methylmercury exposure from fish consumption and child development at five and a half years of age in the Seychelles Child Development Study: an evaluation of nonlinear relationships. **Environ. Res.**, v. 84, n. 2, p. 71-80, 2000.

AZEVEDO, F. A. de; DELLA ROSA, H. V.; LEYTON, V. O controle biológico laboratorial da exposição de trabalhadores a substâncias químicas. A medicina do trabalho e a prevenção da intoxicação. **Revista Bras. Saúde Ocup.**, v. 10, n. 37, p. 19-25, 1982.

AZEVEDO, F. A. de et al. **Avaliação toxicológica da exposição da população infantil de Cubatão a poluentes químicos do meio ambiente**. São Paulo: Cetesb, 1984. Relatório de projeto. v. 1.

BALDI, F. Microbial transformation of mercury species and their importance in the biogeochemical cycle of mercury. **Met. Ions Biol. Syst.**, v. 34, p. 213-57, 1997.

BARBOSA, A. C.; JARDIM, W.; DOREA, J. G.; FOSBERG, B.; SOUZA, J. Hair mercury speciation as a function of gender, age, and body mass index in inhabitants of the Negro River Basin, Amazon, Brazil. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 40, p. 439-444, 2001.

BARBOSA, A. C.; SILVA, S. R. L.; DOREA, J. G. Concentrations of mercury hair of indigenous mothers and infants from the Amazon Basin. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 34, p. 100-105, 1998.

BAUGHMAN, G. L.; CARTER, M. H.; WOLF, N. L.; ZEPP, R. G. Gas-liquid chromatography - mass spectrometry of organomercury compounds. **J. Chromatog.**, v. 76, p. 471-476, 1973.

BAUZA DE MIRABO, F. M.; THOMAS, A. C. H.; RUBI, E.; FORTEZA, R.; CERDA, V. Sequential injection analysis system for determination of mercury by cold-vapor atomic absorption spectroscopy. **Anal. Chim. Acta**, v. 355, n. 2-3, p. 203-10, 1997.

BEAUCHEMIN, D; SIU, K. W. M.; BERMAN, S. S. Determination of organomercury in biological reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry using flow injection analysis. **Anal. Chem.**, v. 60, p. 2587-2590, 1988.

BENNUN, L.; GOMEZ, J. Determination of mercury by total-reflection X-ray fluorescence using amalgamation with gold. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 52, n. 8, p. 1195-1200, 1997.

BENNUN, L.; GILLETTE, V. H.; GREAVES, E. D. Data processing technique for mercury determination by total-reflection X-ray fluorescence, using amalgamation with gold. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 54, n. 9, p. 1291-1301, 1999.

BERGLUND, A., MOLIN, M. Mercury vapor release from dental amalgam in patients with symptoms allegedly caused by amalgam fillings. **Eur. J. Oral Sci.**, v. 104, n. 1, p. 56-63, 1996.

BERGLUND, F.; BERLIN, M.; BIRKE, G.; VON EULER, V.; FRIBERG, B.; HOLMSTEOT, B.; JONSSON, E.; RAMEL, C.; SKERFVING, S.; SWENSSON, A.; TEJNING, S. Methlymercury in fish a toxicology epidemiological evaluation of risks, report from an expert group. **Nord. Hyg. Tidskr Suppl.**, v. 4, p. 1-364, 1971.

BERLIN, M. Mercury. In.: FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; NORDMAN, C. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. Netherlands: Elsevier, 1979. p. 503-530.

\_\_\_\_\_. Mercury. In: FRIBERG, L.; NORDBERG, G. F.; VOUK V. (Eds.). **Handbook on the toxicology of metals**. 2. ed. New York: Elsevier, 1986. p. 387-440.

BIESTER, H.; GOSAR, M.; MULLER, G. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. **J. Geochem. Exploration**, v. 65, n. 3, p. 195-204, 1999.

BIRKE, G.; JOHNELS, A. G.; PLANTIN, L. O.; SJOSTRAND, B.; SKERFVING, S.; WESTERMARK, T. Studies on humans exposed to methylmercury through fish consumption. **Arch. Environ. Health**, v. 25, p. 77-91, 1972.

BJORKMAN, L.; SANDBORGH-ENGLUND, G.; EKSTRAND, J. Mercury in saliva and feces after removal of amalgam fillings. **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, v. 144, n. 1, p. 156-62, 1997.

BOENING, D. W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v. 40, p. 1335-1351, 2000.

BOISCHIO, A. A.; CERNICHIARI, E. Longitudinal hair mercury concentration in riverside mothers along the Upper Madeira River (Brazil). **Environ. Res.**, v. 77, n. 2, p. 79-83, 1998.

BOUDOU, A.; RIBEYRE, F. Mercury in the food web: accumulation and transfer mechanisms. **Met. Ions Biol. Syst.**, v. 34, p. 289-319, 1997.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 20**: estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 10 mar. 2001.

\_\_\_\_\_. Decreto nº 97.507, de 13 de fevereiro de 1989. Dispõe sobre licenciamento de atividade mineral, o uso do mercúrio metálico e do cianeto em áreas de extração

de ouro, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF, 14 fev. 1989a. Disponível em :<<http://www.ecol.news.com.br/decfederais.htm>>. Acesso em: 10 maio 2001.

\_\_\_\_\_. Decreto nº 97.634, de 10 de abril de 1989. Dispõe sobre o controle da produção e da comercialização de substância que comporta risco para a vida, a qualidade de vida e o meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF, 12 abr. 1989b. Disponível em :<<http://www.ecol.news.com.br/decfederais.htm>>. Acesso em: 10 maio 2001.

\_\_\_\_\_. Instituto Nacional do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Portaria nº 113, de 25 de setembro de 1997. Dispõe sobre cadastro técnico federal de atividades potencialmente poluidoras ou utilizadoras de recursos naturais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF, 26 set. 1989. Disponível em: <<http://www.ecol.news.com.br/decfederais.htm>>. Acesso em: 10 maio 2001.

\_\_\_\_\_. Ministério do Trabalho. Portaria nº 3214, de 8 de junho de 1978. Norma regulamentadora 7 - NR-7, alterada pela Portaria 12/83, da Secretaria de Segurança e Medicina do Trabalho do Ministério do Trabalho. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil.** Brasília, DF, 14 jun. 1983. p.10288-10299.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. Normas regulamentadoras aprovadas pela Portaria nº 3214, de 8 de junho de 1978, atualizadas até 18 de julho de 1997. In: **Segurança e medicina do trabalho.** 38. ed. São Paulo: Atlas, 1997.

BRIM, H.; McFARLAN, B.; FREDRICKSON, J. K.; MINTON, K. W.; ZHAI, M.; WACKETT, L. P.; DALY, M. J. Engineering *Deinococcus radiodurans* for metal remediation in radioactive mixed waste environments. **Nat. Biotechnol.**, v.18, n. 1, p. 85-90, 2000.

BULSKA, E.; EMTEBORG, H.; BAXTER, D. C.; FRECH, W. Speciation of mercury in human whole blood by capillary gas chromatography with a microwave- induced plasma emission detector system following complexometric extraction and butylation. **Analyst**, v. 117, p. 657-663, 1992.

BUSWELL, C. Comparing mercury and disposable thermometers. **Prof. Nurse.**, v. 12, n. 5, p. 359-62, 1997.

CALLUM, G. I.; FERGUSON, M. M.; LENIHAN, J. M. A. Determination of methylmercury in tissue using enzyme proteolysis. **Analyst**, v. 106, p. 1009-1013, 1981.

CANADY, R. A.; HANLEY, J. E.; SUSTEN, A. S. Science panel on the bioavailability of mercury in soils: lessons learned. **Risk Anal.**, v.17, n. 5, p. 527-32, 1997.

CANSTEIN, H.; LI, Y.; TIMMIS, K. N.; DECKWER, W. D.; WAGNER-DÖBLER, I. Removal of mercury from chloroalkali electrolysis wastewater by a mercury-resistant *Pseudomonas putida* Strain. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.65, n. 12, p. 5279-5284, 1999.

CAPELLI, R.; FEZIA, C.; FRANCHI, A.; ZANICCHI, G. Extraction of methylmercury from fish and its determination by atomic-absorption spectroscopy. **Analyst**, v. 104, p. 1197-1200, 1979.

CARPI, A.; LINDBERG, S. E.; PRESTBO, E. M.; BLOOM, N. S. Methyl mercury contamination and emission to the atmosphere from soil amended with municipal sewage sludge. **J. Environ. Qual.**, v. 26, n. 6, p. 1650-55, 1997.

CAPPON, C. J., SMITH, J. C. Gas-chromatographic determination of inorganic mercury and organomercurials in biological materials. **Anal. Chem.**, v. 49, n. 3, p. 365-369, 1977.

COMUNIDADE ECONÔMICA EUROPÉIA. [CEE 85/613] **Decisão do Conselho, de 20 de dezembro de 1985, relativa à adoção, em nome da Comunidade, de programas e medidas respeitantes às descargas de mercúrio e cádmio no âmbito da Convenção para a prevenção da poluição marinha de origem telúrica.** Disponível em: <[http://europa.eu.int/eur-lex/pt/lif/dat/1985/pt\\_385D0613.html](http://europa.eu.int/eur-lex/pt/lif/dat/1985/pt_385D0613.html)>. Acesso em: 17 maio 2001.

CHANG, S. B.; SIEW, C.; GRUNINGER, S. E. Examination of blood levels of mercurial in practicing dentists using cold-vapor atomic absorption spectrometry. **J. Anal. Toxicity**, v. 11, p. 149-53, 1987.

CHASIN, A. M.; NASCIMENTO, E. S.; RIBEIRO-NETO, L. M.; SIQUEIRA, M. E. P. B.; ANDRAUS, M. H.; SALVADORI, M. C.; FERNÍCOLO, N. A. G.; GORNI, R.; SALCEDO, S. Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. **Rev. Bras. Toxicol.**, v. 11, n. 1, p. 1-6, 1998.

[CHEMINFO - ATSDR] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for mercury (update)**. Draft. US Department of Health and Human Services, August, 1997. v. A16.

[CHEMINFO - CCOHS] CANADIAN CENTER FOR OCCUPATIONAL HEALTH AND SAFETY. Nov. 2000. Issue 2000-4. Disponível em: <<http://www.ccohs.ca>>. Acesso em: 17 maio 2001.

CHIN, G.; CHONG, C. G.; KLUCZWESKA, A.; LAU, A.; GORGY, S.; TENNANT, M. The environmental effects of dental amalgam. **Aust. Dent. J.**, v. 45, n. 4, p. 246-249, 2000.

CHOU, H.N.; NALEWAY, C. A.- Determination of mercury by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 56, n. 9, p. 1737-1738, 1984.

CLARKSON, T. W. The toxicology of mercury. **Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.**, v. 34, n. 4, p.369-403, 1997.

CLAYTON, G. D.; CLAYTON, F. E. (Eds.). **Patty's Industrial Hygiene and Toxicology**: Volume 2A, 2B, 2C: Toxicology. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1981-1982. 1780 p.

COLEY, P.; HARTLEY, Y. T. Automated determination of mercury in urine and blood by the Magos reagent and cold vapor absorption spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 53, p. 354-356, 1981.

CRUMP, C.; BEAREAR, C. F.; PASCHAL, D. C.; RODENBAUGH; ETZEL, R. A. Mercury exposure in high school chemistry teachers. **Arc. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 31, p. 206-209, 1996.

CUADRADO, C.; KUMPULAINEN, J.; MOREIRAS, O. Lead, cadmium e mercury contents in average Spanish market baskets diets from Galicia, Valênciâ, Andalucia e Madrid. **Food Add. Contam.**, v. 12, n. 1., p.107-118, 1995.

DAS, A. K.; CHAKRABORTY, M.; CERVERA, M. L.; GUARDIA, M. Metal speciation in biological fluids - a review. **Mikrochim. Acta**, v. 122, p. 209-246, 1996.

DE LA REZA, G. F.; PEREIRA, L. E. D. Bioacumulação de mercúrio em *Jenynsia lineata*: um monitor em potencial para poluentes acumulativos em ambientes estuarinos do Sudoeste da América do Sul. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE UTILIZAÇÃO DO ECOSISTEMAS COSTEIROS: PLANEJAMENTOS, POLUIÇÃO E PRODUTIVIDADE, 1982, Rio Grande. **Resumos...** Rio Grande: Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 1982. p. 36.

DEN TONKELAAR, E. M.; VAN ESCH, G. J.; HOFMAN, B. Mercury and other elements in the blood of deutch population. In: INTERNAT. SYMP. ON RECENT ADVANCES IN THE ASSESSMENT OF THE HEALTH EFFECTS OF ENVIRON. POLLUT., 1974, Paris. **Proceedings...** Luxemburg: CEC, 1974. v. 2, p. 1017-27.

DENNIS, C. A. R.; FEHR, F. Mercury level in whole blood of Saskatchewan residents. **Sci. Total Environ.**, v. 3, p. 267, 1975.

- DEVITO, S. C. Mercury. In: KROSCHWITZ, J. I. (Ed.). **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. v. 16.
- DINMAN, B. D. Functional tests. In.: HORVATH, M. **Adverse effects of environmental chemicals**. New York: Elsevier, 1973. v. 1, p. 165.
- D'ITRI, F.M. Biological methylamines of mercury i the environment. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). **The environmental mercury problem**. Cleveland: CRC Press, 1972, p. 167.
- DOREA, J.G.; MOREIRA, M. B.; EAST, G.; BARBOSA, A. C. Selenium and mercury concentrations in some fish species of the Madeira River, Amazon Base, Brazil. **Biol. Trace Elem. Res.**, v. 65, n. 3, p. 211-20, 1998.
- [DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Mercúrio**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/sumav2000/MERCURIO.doc>>. Acesso em: 10 mar. 2001.
- DOULL, J.; KLASSEN, C. D.; AMDUR, M. D. (Eds.). **Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons**. 3rd ed. New York: Macmillan, 1986. 606 p.
- DUDKLA, S.; MILLER, W. P. Accumulation of potentially elements in plants and their transfer to human food chain. **J. Environ. Sci. Health**, v. B34, n. 4, p. 681-708, 1999.
- EVANS, D. W.; KATHMAN, R. D.; WALKER, W. W. Tropic accumulation and depuration of mercury by blue crabs (*Callinectes sapidus*) and pink shrimp (*Penaeus duorarum*). **Marine Environ. Res.**, v. 49, n. 5, p. 419-434, 2000.
- FALANDYSZ, J.; CHWIR, A. The concentrations and bioconcentration factors of mercury in mushrooms from the Mierzeja Wi slana sand-bar, northern Poland. **Sci. Total. Environ.**, v. 203, n. 3, p. 221-8, 1997.
- [FDA] UNITED STATES FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Center for Drug Evaluation and Research, 1997. Disponível em: <<http://www.fda.gov/cder/fdama/mercuryreport.htm>>. Acesso em: 22 abr. 2001.
- FARANT, J. P.; BRISSETTE, D.; MONCION, L.; BRIGAS, L.; CHARTRAND, A. Improved cold-vapor atomic absorption technique for micro determination of total and inorganic mercury in biological samples. **Anal. Toxicol.**, v. 5, p. 47-51, 1981.
- FERNANDES, H. M. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of digenetic processes in reducing metal toxicity in button sediments. **Environ. Pollution**, v. 97, n. 3, p. 317-325, 1997.

FERRARA, R.; MASLERTI, B. E.; ANDERSSON, M.; EDNER, H.; RAGNARSON, P.; SVANBERG, S.; HERNADEZ, A. Atmospheric mercury concentration and fluxes in the Almadén district (Spain). **Atmospheric Environment**, v. 32, p. 3897-3904, 1998.

FERRARI, C. P.; MOREAU, A. L.; BOUTRON, C. F. Clean conditions for the determination of ultra low levels of mercury in ice and snow samples. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 366, n. 5, p. 433-437, 2000.

FILLIPPELLI, M. Determination of trace amounts of organic and inorganic mercury in biological materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry and organic mercury speciation by gas chromatography. **Anal. Chem. Washington**, v. 59, p. 116-118, 1987.

\_\_\_\_\_ ; BALDI, F.; BRINCKMAN, F. E.; OLSON, G. J. Methylmercury determination as volatile methylmercury hydride by purge and trap gas chromatography in line with fourier transform infrared spectroscopy. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 1457-1460, 1992.

FRIBERG, L.; NORDBERG, G. R.; VOUK, V. B. **Handbook on the toxicology of metals**. New York: Elsevier North Holland, 1979. 517 p.

FRIBERG, L.T. The rationale of biological monitoring of chemicals with special reference to metals. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, v. 46, n. 11, p. 633-42, 1985.

FUGITA, M.; TAKABATAKE, E. Continuous flow reducing vessel in determination of mercuric compounds by liquid chromatography/cold vapor atomic absorption spectrometry. **Anal. Chem., Washington**, v. 55A, p. 454-457, 1983.

GALBREATH, K. C.; ZYLGARLICKE, C. J. Mercury speciation in coal combustion and gasification flue-gases. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, n. 8, p. 2421-26, 1996.

GOLDVARD, L.; SMITH, H. Determination of methylmercury in human blood. **Analyst**, v. 105, p. 726-729, 1980.

GONZALES, J. G.; ROSS, R. T. Interfacing of an atomic absorption spectrophotometer with a gas-liquid chromatograph for the determination of trace quantities of alkyl mercury compounds in fish tissue. **Anal. Lett.**, v. 5, n. 10, p. 683-694, 1972.

GOODMAN, L.; GILMAN, A. **As bases farmacológicas da terapêutica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1995.

GOTHE, C. J.; LANGWORTH, S.; CARLESON, R.; TUFVESSON, B. Biological monitoring of exposure to metallic mercury. **Clin. Toxicol.**, v. 23, n. 4-6, p. 381-389, 1985.

GOYER, R.A. Toxic effects of metals. In: KLAASSEN, C. D.; AMDUR, M. O.; DOULL, J. (Eds.). **Casarett and Doull's toxicology**: the basic science of poisons. 5th ed. New York. Mc.Graw Hill, 1995. p. 691-736.

GRAEME, A. K.; POLLOCK, C. V. Heavy metal toxicity, part I: arsenic and mercury. **The Journal of Emergency Medicine**, v. 16, n. 1, p. 45-56, 1998.

GRANT, W. M. **Toxicology of the eye**. 3rd ed. Springfield, IL: Charles C. Thomas Publisher, 1986. 587 p.

GUI-BIN, J.; ZHE-MING, N.; SHUN-RONG, W.; HENG-BIN, H. Organic mercury speciation in fish by capillary gas chromatography interfaced with atomic absorption spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 334, p. 27-30, 1989.

HAC, E.; KRZYZANOWSKI, M.; KRECHNIAK, J. Total mercury in human renal cortex, liver, cerebellum and hair. **The Science of the Total Environment**, v. 248, n. 1, p. 37-43, 2000.

HAMMOND, D. P. Metals. In.: HANENSON, I. B. (Ed.). **Quick reference to clinical toxicology**. Philadelphia,: Lippincott, 1980. p. 164-167.

HARADA, M. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. **Crit. Rev. Toxicol.**, v. 25, p. 1-24, 1995.

HEAVEN, S.; ILYUSHCHENKO, M. A.; KAMBEROV, I. M.; POLITIKOV, M. I.; TANTON, T. W.; ULLRICH, S. M.; YANIN, E. P. Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan: II. Floodplain soils and riverbank silt deposits. **The Science of the Total Environment**, v. 260, n. 1-3, p. 45-55, 2000.

HAXTON, J.; LINDSAY, D. G.; HISLOP, J. S.; SALMON, L.; DIXON, E. J.; EVANS, W. H.; REID, J. R.; HEWITT, C. I.; JEFFRIES, A. Duplicate diet study on fishing communities in the United Kingdom: mercury exposure in a “critical group”. **Environ. Res.**, v. 18, p. 351-68, 1979.

HAYES JUNIOR, W. J. **Pesticides studied in man**. Baltimore/London: Williams and Wilkins, 1982. 12 p.

HILSON, G. Barriers to implementing cleaner technologies and cleaner production (CP) practices in the mining industry: a case study of the Americas. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 7, p. 699-717, 2000.

HOLSBECK, L.; SIEBERT, U.; JOIRIS, C. R. Heavy metals in dolphins stranded on the French Atlantic coast. **The Sci. Total Environ.**, v. 217, p. 241-249, 1998.

HORVAT, M.; MAY, K.; STOEPPLER, M.; BYRNE, A. R. Comparative studies of methylmercury determination in biological and environmental samples. **Appl. Organomet. Chem.**, London, v. 2, p. 515-524, 1988.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. Mercury. In: TOMES CPS SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

IKINGURA, J. R.; AKAGI, H. Methylmercury production and distribution in aquatic systems. **Sci. Total Environ.**, v. 234, n. 1-3, p. 109-118, 1999.

[ILO] INTERNATIONAL LABOUR OFFICE. **Encyclopaedia of occupational health and safety**. 4th ed. Geneva, 1997. CD-ROM.

JONASSON, I. R; BOYLE, R. W. Effects of mercury in the Canadian environment, p. 32, 1979. **Bull. Can. Inst. Min. Metal**, v. 65, p.32-39, 1972. Como citado em National Research Council Canada. NRCC n. 16739.

JORDAN, S. A.; BAHTNAGAR, M. K. Hepatic enzyme activity after combined administration of methylmercury, lead and cadmium in the pekin duck. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 44, p. 623-628, 1990.

KAMBAMANOLI-DIMOU, A.; KILIKIDIS, S.; KAMARIOANOS, A. Methylmercury concentrations in broiler's meat and hen's meat and eggs. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 42, p. 728-734, 1989.

KLAASEN, C.D. Biliary excretion of metals. **Drug. Metab. Ver.**, v. 5, p. 165-196, 1986.

KEHRIG, H.A.; MALM, O.; MOREIRA, I. Mercury in a widely consumed fish *Micropogonias furnieri* (Demarest, 1823) from four main Brazilian estuaries. **Sci. Total Environ.**, v. 213, p. 263-271, 1998.

KOLI, A.K.; CANTY, W. T. Determination of methylmercury in fish of South Carolina. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 20, p. 237-543, 1978.

KRULL, I. S.; BUSHEE, D. S.; SCHLEICHER, R.G.; SMITH JUNIOR, S. B. Determination of inorganic and organ mercury compounds by high-performance liquid chromatography-induced coupled plasma emission spectrometry with cold vapor generation. **Analyst**, v. 111, p. 345-349, 1986.

LACERDA, L. D.; BIDONE, E. D.; GUIMARÃES, A. F.; PFEIFFER W. C. Mercury concentrations in fish from the Itacaiunas-Parauapebas River system, Carajás region, Amazon. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 66, n. 3, p. 373-379, 1994.

\_\_\_\_\_; MARIN, R. V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. **J. Geochem. Exploration**, v. 58, n. 2-3, p. 223-229, 1997.

LAUWERYS, R. R. Occupational toxicology. In.: DOULL, J.; KLAASSEN, C. D., AMOUR, M. O.; DOULL, J. (Eds.). **Casarett and Doull's toxicology**: the basic science of poisons. 3nd ed. New York: McGraw Hill, 1986. p. 909.

\_\_\_\_\_. Occupational toxicology. In.: DOULL, J.; KLAASSEN, C. D., AMOUR, M. O.; DOULL, J. (Eds.). **Casarett and Doull's toxicology**: the basic science of poisons. 5th ed. New York: McGraw Hill, 1995. p. 987-1009.

LEINO, T.; LODENIUS, M. Human hair mercury levels in Tucuruí area, State of Pará, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 175, p. 119-125, 1995.

LINDBERG, S. E. Introduction: the fourth international conference on mercury global pollutant. **Atmospheric. Environ.**, v. 12, p. 807-808, 1998.

LIST of MAK and BAT Values 1996. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. **Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace**. Weinheim: Wiley-VCH. Report n. 32.

LOMMEL, A.; KRUSE, H.; WASSERMANN, O. Organochlorines and mercury in blood of a fish-eating population at river Elbe Schleswig-Holstein, FRG. **Arch. Toxicol.**, suppl. v. 8, p. 264-8, 1985.

LUNN, G.; SANSONE, E. B. **Destruction of hazardous chemicals in the laboratory**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.

MAGOS, L. Selective atomic-absorption determination of inorganic mercury and methylmercury in undigested biological samples. **Analyst**, v. 96, p. 847-853, 1971.

MAGOS, L., CLARKSON, T. W. Atomic absorption determination of total inorganic and organic mercury in blood. **J. Assoc. Offic. Anal. Chem.**, v. 55, p. 966-71, 1972.

MALM, O.; CASTRO, M., BASTOS, W. R.; BRANCHES, F. J. P.; GUIMARÃES, J. R. D.; ZUFFO, C. E.; PFEIFFER, W. C. An assessment of Hg pollution in different gold mining areas, Amazon, Brazil. **The Science of Total Environment**, v. 175, n. 2, p. 127-140, 1995.

MARINS, R. V.; LACERDA L. D.; PARAQUETTI, H. H. M.; PAIVA, E. C.; VILLAS BOAS, R. C. Geochemistry of mercury in sediments of a subtropical coastal lagoon, Sepitiba Bay, Southeastern Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 61, p. 57-64, 1998.

MARSH, D. O.; CLARKSON, T. W.; COX, C.; MYERS, G. J.; AMIN-ZAKI, L.; AL-TIKRITI, S. Fetal methylmercury poisoning. **Arch. Neurol.**, v. 44, n. 10, p. 1017-1022, 1987.

MARSH, D.; TURNER, M. D.; SMITH, J.; WUN CHOI, J.; CLARKSON, T. W. Methylmercury in human populations eating large quantities of marine fish. In: American Samoa: cannery workers and fisherman. **Proc. First International Conference on Mercury**. Barcelona, 1974. v. 2, p. 235-9.

MASON, R. P.; LAPORTE, J. M.; ANDRES, S. Factors controlling the bioaccumulation of Methylmercury, arsenic, Selenium, and Cadmium by freshwater invertebrates and fish. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 38, p. 283-297, 2000.

MAURICE-BOURGOIN, L; QUIROGA, I; CHINCEROS, J.; COURAU, P. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. **The Sci. Total Environm.**, v. 260, p. 73-86, 2000.

MEECH, J. A.; VEIGA, M. M. An adaptative fuzzy model to evaluate technological evolution. **Minerals Engineering**, v. 11, n. 7, p. 597-604, 1998.

MEECH, J. A.; VEIGA, M.M.; TROMANS, D. Emissions and stability of mercury in the Amazon. **Canadian Metallurgical Quaterly**, v. 36, n. 4, p. 231-239, 1997.

MEYER, U.; HAGEN, W.; MEDEIROS, C. Mercury in northeastern Brazilian mangrove area, a case study: potential of the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae* as bioindicator for Hg. **Marine Biology**, v. 131, p. 113-121, 1998.

MORAES, E. de C. F. Índices biológicos de exposição a agentes químicos. **Revista Bras. Saúde Ocup.**, v. 9, n. 33, p. 7-12, 1981.

MUCCI, A.; LUCOTTE, M.; MONTGOMERY, S.; PLOURDE, Y.; PICHE, P.; VANTRA, H. Mercury remobilization from flooded soils in a hydroelectric reservoir of Northern Quebec, La Grande-2-results of a soil resuspension experiment. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 52, n. 11, p. 2507-2517, 1995.

NAKAGAWA, R.; YUMITA, Y. Change and behavior of residual mercury in paddy soils and rice of Japan. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1483-1487, 1998.

\_\_\_\_\_; HIROMOTO, M. Geographical distribution and background levels of total mercury in air in Japan and neighboring countries. **Chemosphere**, v. 34, n. 4, p. 801-806, 1997.

\_\_\_\_\_. Estimation of mercury emissions from geothermal activity in Japan. **Chemosphere**, v. 38, n. 8, p. 1867-1871, 1999.

NASCIMENTO, I. A. Inhibition of embryonic development of the mangrove oyster (*Crassostrea chizophoare*) by heavy metals. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE UTILIZAÇÃO DE ECOSISTEMAS COSTEIROS: PLANEJAMENTO, POLUIÇÃO E PRODUTIVIDADE, 1982, Rio Grande. **Resumos...** Rio Grande: Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 1982. p. 84.

NEUMANN, C. M.; KAUFFMAN, K. W.; GILROY, D. J. Methylmercury in fish from Owyhee Reservoir in southeast Oregon scientific uncertainty and fish advisories. **The Sci. of Total Environ.**, v. 204, n. 3, p. 205-214, 1997.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Pocket guide to chemical hazards**. Washington, 1985. p. 152.

\_\_\_\_\_. **Pocket guide to chemical hazards**. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1997. 192 p. DHHS. Publication No. 97-140.

\_\_\_\_\_. Pocket Guide to chemical hazards. **Mercury compounds [except (organo) alkyls] (as Hg)**. Last updated: august, 1996. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/7439976.htm>>. Acesso em: 2 jun. 2001.

\_\_\_\_\_. Pocket Guide to chemical hazards. **Mercury (organo) alkyl compounds (as Hg)**. Last updated: august, 1996. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/merc-hg.html>>. Acesso em: 2 jun. 2001.

\_\_\_\_\_. Pocket Guide to chemical hazards. **Mercury (organo) alkyl compounds (as Hg)**. Last updated: august, 1996. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0384.html>>. Acesso em: 2 jun. 2001.

[NOAA] NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Contaminants in aquatic habitats at hazardous waste sites**: mercury. Seattle, 1996. (NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 100). Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov/cpr/sediment/mercury.pdf>>. Acesso em: 27 maio 2001.

NOWAKOWSKA, B.; PRAZANOWSKI, M.; PALMOWSKA, M.; SZYMCZAK, W. Effect of occupational exposure to metallic mercury on selected homeostasis parameters. **Med. Pr.**, v. 48, n. 5, p. 529-38, 1997.

[OECD] ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Mercury and the environment**. Paris, 1974. p.135-141.

OLIVERO, J.; NAVAS, V.; PEREZ, A.; SOLANO, B.; ACOSTA, I.; ARGUELLO, E.; SALAS, R. Mercury levels in muscle of some fish species from the Dique Channel, Colombia. **Bull Environ. Contam. Toxicol.**, v. 58, n. 6, p. 865-70, 1997.

OPS. OMS. **Mercúrio**. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. (OPS/OMS), n. 7, 1987. Serie Vigilancia.

PACCAGNELLA, R.; PRATI, L.; BIGONI, A. Epidemiological study on fish mercury content and human health in the Italian Mediterranean island of S. Pietro (Cagliari). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE PROBLEMS OF CONTAMINATION OF MAN AND ITS ENVIRONMENT BY MERCURY AND CADMIUM, 1973, Luxembourg. **Proceedings...** Luxembourg: CEC, 1974. p. 463-479.

PANARO, K. W.; ERICKSON, D. Determination of methylmercury in fish by gas chromatography - direct current plasma atomic emission spectrometry. **Analyst**, v. 112, p. 1097-1105, 1987.

PATTERSON, J. W.; PASSINO, R. **Metals speciation, separation and recovery**. New York: Lewis Publishers, 1995.

PAZART, L.; DEVILLIERS, E.; BOUTE, C.; AHO, S.; RUPIN, C.; GOUYON, J. B. Substitution des thermometers à mercure: comment anticiper? / Substitution of mercury thermometers: how to anticipate? **Presse Med.**, v. 26, n. 5, p. 214, 1997.

PFEIFER, W. C.; MALM, O.; SOUZA, C. M.; LACERDA, L. D.; SILVEIRA, E. G. A. Ameaça de mercúrio nos garimpos. **Ciência Hoje**, v. 11, n. 61, p. 12-16, 1990.

\_\_\_\_\_; LACERDA, L. D.; MALM, O.; SOUZA, C. M.; SILVEIRA, E. G.; BASTOS, W. R. Mercury concentrations in inland waters of gold mining areas in Rondônia. **Sci. Total Environm.**, v. 87-88, p. 233-40, 1989.

PILGRIM, W.; SCHROEDER, W.; PORCELLA, D. B.; SANTOS-BURGOA, C.; MONTGOMERY, S.; HAMILTON, A.; TRIP, L. Developing consensus: mercury science and policy in the NAFTA countries (Canada, United States e Mexico). **Sci. Tot. Environ.**, v. 261, n. 1-3, p.185-193, 2000.

\_\_\_\_\_; POISSANT, L.; TRIP, L. The Northeast States and Eastern Canadian Provinces mercury Study: a framework for action: summary of the Canadian chapter. **The Sci. of Total Environ.**, v. 21, n. 1-3, p. 177-184, 2000.

PRASAD, P.; NIEMI, D.; POWERS, B. A. North American Inventory of anthropogenic emissions. **Fuel Processing Technol.**, v. 65-66, p. 101-115, 2000.

QUEIROZ, I. R. **Determinação de metilmercúrio em peixes de região de garimpo**. 1995. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAMIREZ, G. B.; CRUZ, M. C.; PAGULAYAN, O.; OSTREA, E.; DALISAY, C. The Tagum study I: analysis and clinical correlates of mercury in maternal and cord blood, breast milk, meconium, and infants' hair. **Pediatrics**, v. 106, n. 4, p. 774-81, 2000.

RAHMAN, L.; CORNS, W. T.; BRYCE, D. W.; STOCKWELL, P. B. Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 52, n. 5, p. 833-843, 2000.

RODRIGUES, K.; SILVA, L. W. Lâmpadas do apagão têm risco ambiental. **Folha de S. Paulo**, São Paulo, 19 de jun. 2001. Cotidiano, p. 5.

RODRIGUEZ-VALQUEZ, J. A. Gas-chromatographic determination of organomercury (II) compounds. **Talanta**, v. 25, p. 299-310, 1978.

ROELS, H.; ABDELADIM, S.; CEULEMANS, E.; LAUWERYS, R. Relationships between the concentrations of mercury in air and in blood or urine in workers exposed to mercury vapour. **Ann. Occup. Hyg.**, v. 31, n. 2, p. 135-45, 1987.

\_\_\_\_\_; LAUWERYS, R.; BUCHET, J. P.; BERNARD, A.; BARTHELS, A.; OVERSTEYN, M.; GAUSSIN, J. Comparison of renal function and psychomotor performance in workers exposed to elemental mercury. **Int. Arch. Occup. Environ. Health.**, v. 50, p. 77-93, 1982.

ROOCA, A. C.; IACOVONE, A. M.; BARROTI, A. J.; CASARINI, D.; GLOEDEN, E.; STRAUS, E.; ROMANO, J.; RUIZ, L.; SILVA, L.; SAITO, L.; PIRES, M. C.; LEÃO, M. L.; CASTRO NETO, P.; COLLUCCI, R.; CUNHA, R. A. **Resíduos sólidos industriais**. 2. ed., São Paulo: CETESB, 1993.

RUBI, E.; LORENZO, R. A.; CASAIS, C.; CARRO, A. M.; CELA, R. Evaluation of capillary columns used in the routine determination of methylmercury in biological and environmental materials. **J. Chromatogr.**, v. 605, p. 69-80, 1992.

SÁNCHEZ URÍA, J. E.; SANZ-MEDEL, A. Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples. **Talanta**, v. 47, p. 509-524, 1998.

SCHLUTER, K. Review: evaporation of Hg from soils. An integration and synthesis of current knowledge. **Environ. Geology**, v. 39, p. 249-271, 2000.

SCHUURS, A. H. B. Reproductive toxicity of occupational mercury. A review of the literature. **Journal of Dentistry**, v. 27, n. 4, p. 249-256, 1999.

SFERRA, J. C.; FUCHSMAN, P. C.; WENNING, R. J.; BARBER, T. R. A site-specific evaluation of mercury toxicity in sediment. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 37, p. 488-495, 1999.

SHARHISTANI, H.; SHIHAB, K.; HADDAD, I. K. Mercury in hair as an indicator of total body burden. In.: CONFERENCE ON INTOXICATION DUE TO ALKYL MERCURY-TREATED SEED, 1974, Baghdad, Iraq. **Proceedings...** Geneva: WHO, 1976. p. 105-12.

SHEPARD, T. H. **Catalog of teratogenic agents.** 4th ed. Baltimore, MD: Johns Hopkins University, 1983. 278 p.

SHERLOCK, J. C.; LINDSAY, D. G.; HISLOP, J. E.; EVANS, W. H.; COLLIER, T. R. Duplication diet study on mercury intake by fish consumers in the United Kingdom. **Arch. Environ. Health**, v. 37, n. 5, p. 271-278, 1982.

SHRADER-FRECHETTE, K. S. What risk management teaches us about ecosystem management. **Landscape and urban planning**, v. 40, p. 141-150, 1998.

SIKORSKI, R.; JUSZKIEWICZ, T.; PASZKOWSKI, T.; SZPRENGIER-JUSZKIEWICZ, T. Women in dental surgeries: reproductive hazards in occupational exposure to metallic mercury. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**, v. 59, n. 6, p. 551-557, 1987.

SILBERG, E. K.; DEVINE, P. J. Mercury - are we studying the right endpoints and mechanisms? **Fuel Processing Tech.**, v. 65-66, p. 35-42, 2000.

SIMON, M.; JONK, P.; WUHL-COUTRIEL, G.; DAUNDERER, M. Mercury, mercury alloy, and mercury compounds. In: HANS-JÜRGEN, A. (Ed.). **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.** 5th ed. New York: CVH, 1990. v. A16, p. 269-298.

SIMSEK, O.; GULTEKIN, R.; OKSUZ, O.; KURULTAY, S. The effect of environmental pollution on the heavy metal content of raw milk. **Nahrung**, v. 44, n. 5, p. 360-363, 2000.

SKERFVING, S.; COPPLESTONE, J. F. Poisoning caused by the consumption of organomercury-dressed seed in Iraq. **Bull. World Health Organ.**, v. 54, p. 101-112, 1976.

SMITH, J. C.; FARRIST, F. F. Methylmercury pharmacokinetics in man: a reevaluation. **Toxicol. and Applied Pharmacol.**, v. 137, p. 245-252, 1996.

STORELLI M.; MARCOTRIGIANO G. O. Fish for human consumption: risk of contamination by mercury. **Food Addict. Contam.**, v. 17, n. 12, p. 1007-1011, 2000.

SUNDBERG, J.; ERSSON, B.; LONNERDAL, B.; OSKARSSON, A. Protein binding of mercury in milk and plasma from mice and man - a comparison between methylmercury and inorganic mercury. **Toxicology**, v. 137, n. 3, p. 169-184, 1999.

SUNDERLAND, E. M.; CHMURA, G. L. An inventory of historical mercury emissions in Maritime Canada: implications for present and future contamination. **Sci. Total Environm.**, v. 256, n. 1, p. 39-57, 2000.

SUZUKI, T. Metabolism of mercurial compounds. In.: GOYER, R. A.; MEHLMAN, M. A. (Eds.). **Toxicology of trace elements**. Washington, D.C.: Hemisphere Pub., 1977. p. 1-39.

\_\_\_\_\_; MIYAMA, T.; KATSUNUMA, H. Comparison of mercury contents in maternal blood, umbilical cord blood and placental tissues. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 5, p. 502-508, 1971.

SWENSSON, A.; ULFARSSON, V. Toxicology of organic mercury compounds used as fungicides. **Occup. Health Ver.**, v. 15, p. 5-11, 1963.

SYGMA-ALDRICH Química Brasil. **Aldrich**: catalog of handbook of fine chemicals 1998-1999. São Paulo: Aldrich Chemical, 1998.

TAN, H. E. J. L.; LIANG, L.; LAZOFF, S.; SOMMER, J.; XIAO, Z. F.; LINDQVIST, O. Atmospheric mercury deposition in Guizhou. **China. Sci. Total Environ.**, v. 259, p. 223-230, 2000.

TAYLOR, A.; BRANCH, S.; CREWS, H. M.; HALLS, D. J. Atomic spectrometry update-clinical and biological materials, food and beverages. **J. Anal. Atomic Spectrom.**, v. 7, p. 67r-154r, 1992.

TAYLOR, J. K. Mercury reduction efforts in Michigan. **Fuel Processing Technol.**, v. 65-66, p. 69-77, 2000.

TEVES, M. L. U. **Lixo urbano contaminação por resíduos de tintas e vernizes**. São Paulo: Fundacentro, 2001.

THORNTON, I. Impacts of mining on the environment: some local, regional e global issues. **Applied Geochemistry**, v. 11, p. 355-361, 1996.

TIKRITI, K.; MUFTI, A. W. An outbreak of organomercury poisoning among Iraqi farmers. In.: CONFERENCE ON INTOXICATION DUE TO ALKYL MERCURY-TREATED SEED, 1974, Baghdad, Iraq. **Proceedings...** Geneva: WHO, 1976. p. 15-21.

TOMAZELA, J. M. Subestações abandonadas são risco, diz Cetesb. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 1 maio 2001. Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/agestado/noticias/2001/abr/05/304.htm>>. Acesso em: 12 maio 2001.

TOOLE-O'NEIL, B.; TEWALT, S. J.; FINKELMAN, R. B.; AKERS, D. J. Mercury concentration in coal - unraveling the puzzle. **Fuel**, v. 78, n. 1, p. 47-54, 1999.

TURNER, M. D.; MARSH, D. O.; CRISPIMSMITH, J.; INGLIS, J. B.; CLARKSON, T. W.; RUBIO, C. E.; CHIRIBOGA, J.; CHIRIBOGA, C. C. Methylmercury in populations eating large quantities of marine fish. **Arch. Environ. Health.**, v. 35, p. 367-78, 1980.

\_\_\_\_\_; MARSH, D. O.; RUBIO, C. E. Methylmercury in populations eating large quantities of marine fish. I Northern Peruvian. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY. 1., 1974, Barcelons. **Proceedings...** Barcelons, 1974. v. 2, p. 229-34.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Clean up the Nation's waste sites**: markets and technology trends. Washington, 1966. (EPA 542-R-96-005/PB 96-178041).

\_\_\_\_\_. **Mercury health effects**. Washington, 1998. (EPA 600/8-84-019F).

\_\_\_\_\_. **Mercury study report to Congress**. v. V: Heath effects of mercury and mercury compounds (1997). [EPA 452/R-97-009]. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttncaaa1/t3/reports/volume5>>. Acesso em: 25 abr. 2001.

\_\_\_\_\_. **Technologies for immobilizing high mercury subcategory wastes (1998)**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/ldr/mercury/imoblzn2.pdf>>. Acesso em: 24 maio 2001.

\_\_\_\_\_. Office of Water. **Mercury impact on fish advisories (1999)**. [EPA-823-F-99-016]. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience/fish/mercury.html>>. Acesso em: 25 maio 2001.

VASILIEV, O. F.; OBOLENSKIY, A. A.; YAGOLNITSER, M. A. Mercury as a pollutant in Siberia: souces, fluxes, and a regional budget. **Sci. Total Environm.**, v. 213, n. 1-3, p. 73-84, 1998.

VIEIRA, J. L. F. **Determinação de mercúrio total em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor a frio**. 1994. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

VIJAYALAKSHMI, K.; BAPU, C.; SOOD, P. P. Diferencial effects of methylmercury, thiols and vitamins on galactosidades of nervous and non nervous tissues. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 49, p. 71-77, 1992.

VILLAS BÔAS, R. C. The problem in the Amazon due to gold extraction. **J. Geochem. Exploration**, v. 58, p. 217-222, 1997.

VON BURG, R.; FARRIS, F.; SMITH, J. C. Determination of methylmercury in blood by gas chromatography. **J. Chromatogr.**, v. 97, p. 65-70, 1976.

WARFVINGE, K., BRUUN, A. Mercury accumulation in the Squirrel monkey eye after mercury vapour exposure. **Toxicology**, v. 107, n. 3, p. 189-200, 1996.

WEBELEMENTS™. **The periodic table on the www**. United Kingdom: Mark Winter [The University of Sheffield and WebElements Ltd], 2001. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 18 maio, 2001.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Conference on intoxication due to alkylmercury-treated seed**. Geneva, 1976. 138 p. (Baghdad, Iraq, 9-13, Sept. 1974).

\_\_\_\_\_. **Mercury**. Geneva, 1978. Environmental Health Criteria 1. 148 p.

\_\_\_\_\_. **Recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals**. Report of a WHO study group inorganic mercury. Geneva, 1980. (Tech.Rep.Ser.647).

\_\_\_\_\_. **Mercury - environmental aspects**. Geneva, 1989. Environmental Health Criteria 86. 115p.

\_\_\_\_\_. **Methylmercury**. Geneva, 1990. Environmental Health Criteria 101. 144 p.

\_\_\_\_\_. **Inorganic mercury**. Geneva, 1991. Environmental Health Criteria 118. 168 p.

\_\_\_\_\_. **Major poisoning episodes from environmental chemistry**. Geneva, 1992. Environmental and Occupational Epidemiology series, IPCS. 105 p.

WILLIAMS, T. M.; WEEKS, J. M.; APOSTOL JUNIOR, A. N.; MIRANDA, C. R. Cases and solutions: assessment of mercury contamination and human exposure associated with coastal disposal of waste from a cinnabar mining operation, Palawan, Philippines. **Environ. Geol.**, v. 39, n. 1, p. 51-60, 1999.

WILHELM, S. M.; BLOOM, N. Mercury in petroleum. **Fuel Proc. Technol.**, v. 63, n. 1, p. 1-27, 2000.

WINEK, C. L. **Drug and chemical blood-level data**. Pittsburgh, PA: Allied Fischer Scientific, 1985.

WISCONSIN MERCURY SOURCEBOOK. **Food Industry**, v. 323, p. 4. Disponível em: <<http://www.epa.gov/grtlakes/bnsdocs/hgsbook/food.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2001.

YAMADA, M.; MINAMI, T.; YAMADA, G.; TOHNO, Y.; TOHNO, S.; IKEDA, Y.; TASHIRO, T.; KOHNO, Y.; KAWAKAMI, K. Different element ratios of red cosmetics excavated from ancient burials of Japan. **Sci Total Environ.**, v. 199, n. 3, p. 293-298, 1997.

YOSHIDA, M.; YAMAMURA, Y.; SATOH, H. Distribution of mercury in guinea-pig offspring after in utero exposure to mercury vapor during late gestation. **Arch. Toxicol.**, v. 58, p. 225-228, 1986.

YSART, G.; MILLER, P.; CROASDALE, M.; CREWS, H.; ROBB, P.; BAXTER, M.; DE L'ARGY, C.; HARRISON, N. 1997 UK total diet study-dietary exposures to aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. **Food Additives and Contaminants**, v. 17, n. 9, p. 775-86, 2000.

YU, J. C.; ZHANG, B.; LAI, Y. K. Direct determination of mercury in atmospheric particulate matter by graphite plate filtration-electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 4, p. 395-402, 2000.

ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. **Imunotoxicology of environmental and occupational metals**. London: Taylor & Francis, 1998.

ZHU, C.; LIU, L. Discussion on the influential factors of Hg in urine determined by the cold atomic absorption method. **Guangdong Weiliang Yuansu Kenxue**, v. 4, n. 5, p. 29-33, 1997.