

2005 WORKSHOP  
INTERNACIONAL  
DE GEOLOGIA MÉDICA

RIO DE JANEIRO, BRASIL

# GEOLOGIA MÉDICA NO BRASIL

EFEITOS DOS MATERIAIS  
E FATORES GEOLÓGICOS  
NA SAÚDE HUMANA  
E MEIO AMBIENTE



## EDITORES

Cassio Roberto da Silva  
Bernardino Ribeiro Figueiredo  
Eduardo Mello De Capitani  
Fernanda Gonçalves da Cunha



[www.cprm.gov.br/pgagem](http://www.cprm.gov.br/pgagem)

[seus@rj.cprm.gov.br](mailto:seus@rj.cprm.gov.br)

Tel.: (21) 2295-5997

Fax: (21) 2295-5897



Secretaria de Geologia,  
Mineração e Transformação Mineral

Ministério de  
Minas e Energia

# **GEOLOGIA MÉDICA NO BRASIL**

## **EFEITOS DOS MATERIAIS E FATORES GEOLÓGICOS NA SAÚDE HUMANA E MEIO AMBIENTE**

2005 WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA  
RIO DE JANEIRO, BRASIL

### **EDITORES**

*Cassio Roberto da Silva*  
Geólogo, MSc, Chefe do  
Departamento de Gestão Territorial do  
Serviço Geológico do Brasil - CPRM/RJ

*Bernardino Ribeiro Figueiredo*  
Geólogo, Professor Dr  
do Instituto de Geociências da  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP

*Eduardo Mello De Capitani*  
Médico, Professor Dr. da Faculdade de Ciências Médicas da  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP

*Fernanda Gonçalves Cunha*  
Geóloga, Dra. do Departamento de Geologia do  
Serviço Geológico do Brasil - CPRM/RJ

RIO DE JANEIRO, BRASIL

2006

CPRM – Serviço Geológico do Brasil

Rio de Janeiro

Coordenação – DEPAT/DIEDIG

Editoração/Diagramação/Design

550.289      Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores  
geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente /  
Cássio Roberto da Silva (Ed.)... [et al.]. — Rio de Janeiro :  
CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2006.  
220 p. ; 28 cm

Textos do 2005 Workshop Internacional de Geologia  
Médica.

1. Geologia médica. 2. Geociências. I. Workshop Interna-  
cional de Geologia Médica, 2005, Rio de Janeiro. II. Silva,  
Roberto da (Ed.). III. Título.

CDD 550.289

# SUMÁRIO

|   |     |
|---|-----|
| Apresentação . . . . .  | vii |
| 1. Geologia Médica . . . . .<br><i>Selinus, O.</i>  | 1   |
| 2. Geologia Médica no Brasil . . . . .<br><i>Silva, C.R., Figueiredo, B.R., De Capitani, E.M.</i>   | 6   |
| 3. Epidemiologia e Geologia Médica . . . . .<br><i>De Capitani, E.M.</i>  | 15  |
| 4. Vigilância em Saúde Relacionada a Químicos no Âmbito do Sistema Único de Saúde. . . . .<br><i>Netto, G.F.</i>  | 19  |
| 5. Geoquímica Multielementar de Superfície na Delimitação de Riscos e Impactos Ambientais,<br>Estado do Paraná, Brasil . . . . .<br><i>Licht, O.A.B.</i>  | 21  |
| 6. Geoquímica dos Solos Brasileiros: Situação Atual . . . . .<br><i>Pérez, D.V., Manzato, C.V., Alcântara S., Wasserman, M.A.V.</i>   | 36  |
| 7. Biofortificação como Ferramenta para Combate a Deficiências em Micronutrientes . . . . .<br><i>Nutti, M.</i>   | 43  |
| 8. Evaluación de Riesgo una Herramienta para el Proceso de Gerenciamiento Socioambiental:<br>Estudio de Caso Región Norte de Mato Grosso . . . . .<br><i>Hacon, S.</i>                                      | 48  |
| 9. Riscos à Saúde de Substâncias Orgânicas Naturais. . . . .<br><i>Mello, C.S.B. de</i>   | 55  |
| 10. Arsênio no Brasil e Exposição Humana . . . . .<br><i>Figueiredo, B.R., Borba, R.P., Angélica, R.S.</i>  | 64  |
| 11. O Arsênio nas Águas Subterrâneas de Ouro Preto (MG) . . . . .<br><i>Gonçalves, J.A.C., Pereira, M.A., Paiva, J.F., Lena, J.C. de</i>  | 71  |
| 12. Arsênio em Sedimentos Estuarinos do Canal de Acesso à Baía de Antonina, Paraná. . . . .<br><i>Sá,F., Machado, E.C., Ângulo, J.R.</i>  | 78  |
| 13. Exposição Humana ao Arsênio no Médio Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil . . . . .<br><i>De Capitani, E.M., Sakuma, A.M., Figueiredo, B.R., Paoliello, M.M.B., Okada, I.A., Duran, M.C., Okura, R.I.</i> | 82  |

|  |     |
|--|-----|
| 14. Chumbo e Arsênio nos Sedimentos do rio Ribeira de Iguape, SP/PR . . . . .  | 88  |
| <i>Lopes Jr., I., Figueiredo, B.R., Enzweiler, J., Vendemiatto, M.A.</i>   |     |
| 15. Diagnóstico Ambiental e de Saúde Humana: Contaminação por Chumbo em Adrianópolis,<br>no Estado do Paraná, Brasil . . . . .                             | 97  |
| <i>Cunha, F.C., Figueiredo, B.R., Paoliello, M.M.B., De Capitani, E.M.</i>   |     |
| 16. Estudo da Composição e das Fontes Isotópicas de Pb dos Aerossóis em Brasília (DF) – Brasil Central<br>Goiá, S.M.C.L., Pimentel, M.M., Kerr, A. . . . . | 104 |
| 17. Fluorose Dentária e Anomalias de Flúor na Água Subterrânea no Município de<br>São Francisco – Minas Gerais, Brasil . . . . .                           | 110 |
| <i>Velásquez, L.N.M., Fantinel, L.M., Ferreira, E.F., Castillo, L.S., Uhlein, A., Vargas, A.M.D., Aranha, P.R.A.</i>                                       |     |
| 18. Geoquímica do Flúor em Águas e Sedimentos da Região de Cerro Azul, Estado do Paraná:<br>Definição de Áreas de Risco para Consumo Humano . . . . .      | 118 |
| <i>Andreazzini, M.J., Figueiredo, B.R., Licht, O.A.B.</i>  |     |
| 19. Estudo Hidrogeoquímico do Flúor nas Águas Subterrâneas das Bacias<br>dos Rios Casseribú, Macacú e São João, Estado do Rio de Janeiro . . . . .         | 127 |
| <i>Panagoulas, T.I., Silva Filho, E.V.</i>   |     |
| 20. Mercúrio – Ocorrências Naturais no Estado do Paraná, Brasil . . . . .  | 130 |
| <i>Plawiak, RR AB, Licht, O.A.B., Vasconcelos, E.M.G., Figueiredo, B.R.</i>  |     |
| 21. Contaminação por Mercúrio Antrópico em Solos e Sedimentos de Corrente de<br>Lavras do Sul, RS, Brasil . . . . .  | 140 |
| <i>Grazia, C.A., Pestana, M.H.D.</i>   |     |
| 22. Implicações de Radioelementos no Meio Ambiente, Agricultura e Saúde Pública em<br>Lagoa Real, Bahia, Brasil . . . . .                                  | 148 |
| <i>Oliveira, J.E.</i>  |     |
| 23. Amianto: O que é Também Importante Considerar . . . . .  | 157 |
| <i>Scarpelli, W.</i>   |     |
| 24. Crenoterapia das Águas Minerais do Estado do Rio de Janeiro . . . . .  | 161 |
| <i>Martins, A.M., Mansur, K.L., Pimenta, T.S., Caetano, L.C.</i>   |     |
| 25. Avaliação do Nível de Contaminação das Águas Subterrâneas da Cidade de Parintins,<br>Amazonas, Brasil . . . . .  | 169 |
| <i>Marmos, J.L., Aguiar, C.J.B.</i>  |     |
| 26. Caracterização Geoquímica das Águas de Sistema de Abastecimento Público da<br>Amazônia Oriental . . . . .  | 174 |
| <i>Macambira, E.M.B., Viglio, E.P.</i>   |     |
| 27. Elementos Químicos em Águas de Abastecimento Público no Estado do Ceará . . . . .  | 183 |
| <i>Frizzo, S.J.</i>  |     |
| 28. Avaliação da Contaminação da Água Consumida no Campus da UFRN em Relação à Presença de<br>Nitratos Provenientes de Fossas Sépticas . . . . .           | 192 |
| <i>Petta, R.A., Araújo, L.P., Lima, R.F.S., Duarte, C.R.</i>   |     |

|   |     |
|---|-----|
| 29. Alumínio Dissolvido na Água das Cavas de Extração de Areia – Um Estudo das Possíveis Implicações de sua Toxicidade – Município de Seropédica – RJ. . . . .  | 200 |
| <i>Eduardo Duarte Marques, E.D., Silva Filho, E.V., Tubbs, D., Santelli, R.E., Sella, S.M.</i>  |     |
| 30. A Influência da Área Superficial das Partículas na Adsorção de Elementos Traço por Sedimentos de Fundo: Um Estudo de Caso nas Adjacências da Cidade de Macaíba, Estado do Rio Grande do Norte, Brasil . . . . . | 204 |
| <i>Lima, R.F.S., Guedes, J.A., Brandão, P.R.G., Souza, L.C., Petta, R.A.</i>  |     |

# APRESENTAÇÃO

**E**ste livro tem por objetivos divulgar fundamentos, metodologias e resultados de investigações já realizadas dentro do conceito multidisciplinar da “Geologia Médica”. O conteúdo é composto por artigos relativos às apresentações de pesquisadores brasileiros por ocasião da realização, do Workshop Internacional de Geologia Médica em junho de 2005, no Rio de Janeiro, nas dependências do Serviço Geológico do Brasil – CPRM. Esta iniciativa não tem a pretensão de abarcar todo o universo de pesquisadores atuantes na interface Geociências e Saúde, mas apresentar um panorama que reflita, de forma significativa, a situação atual no Brasil dessa integração de disciplinas no enfrentamento de problemas ambientais de saúde.

São apresentadas no primeiro artigo, escrito pelo Dr. Olle Selinus (IMGA), as noções básicas e a evolução histórica da Geologia Médica no âmbito mundial. Segue uma breve descrição do estado da arte da Geologia Médica no Brasil, ressaltando-se em capítulo específico a importância da Epidemiologia como base da avaliação dos agravos à saúde no contexto da Geologia Médica. Também é apresentado o programa brasileiro de vigilância em saúde relacionadas a substâncias químicas.

Os demais artigos apresentam os resultados de pesquisas realizadas por várias instituições e regiões do Brasil, abordando temas relacionados ao conceito de Geologia Médica. Nesses trabalhos, dados produzidos pelas disciplinas ligadas à Geologia são correlacionados com os dados de saúde das populações, no sentido de busca e definição de nexos causais, ou de levantamento de hipóteses de trabalho a serem desenvolvidas. Finalizando, gostaríamos de agradecer a todos os autores pela valiosa contribuição, em especial à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ, pelo apoio financeiro, ao Serviço Geológico do Brasil – CPRM, a Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq, e a International Medical Geology Association – IMGA pelo incentivo e apoio logístico, certos de que juntos estamos contribuindo para a divulgação e desenvolvimento da Geologia Médica no Brasil, conseqüentemente, melhorar a qualidade de vida de nossa população.

*Os Editores*



# GEOLOGIA MÉDICA

Olle Selinus

Serviço Geológico da Suécia

Tradução: Fernanda Gonçalves da Cunha

(Serviço Geológico do Brasil-CPRM/RJ)

## INTRODUÇÃO

A Geologia Médica é definida como a ciência que estuda a influência de fatores geológicos ambientais relacionados à distribuição geográfica das doenças humanas e dos animais.

Conseqüentemente, a contribuição interdisciplinar é essencial, requer atuação de profissionais de diferentes áreas científicas, como geólogos, médicos, odontólogos, veterinários, toxicologistas, biólogos e agrônomos, entre outros.

### Por que a geologia é importante para nossa saúde?

Nosso ambiente é uma rede de interações geológicas e biológicas caracterizadas pelas relações entre a vida e o planeta Terra. Os elementos químicos formadores das rochas e dos solos podem representar riscos à saúde dos homens, dos vegetais e dos animais. Os teores desses elementos em nosso ambiente podem estar correlacionados com a deficiência e toxicidade dos mesmos nos organismos dos seres vivos. Alguns elementos que ocorrem naturalmente na crosta terrestre são essenciais para manutenção da nossa saúde, porém outros são tóxicos.

Antes de considerar a necessidade de “limpar” ou “proteger” uma área contaminada pelo homem, é prudente conhecer os níveis de *background* da região para determinar o grau de contaminação. Elementos que ocorrem naturalmente no meio ambiente podem produzir efeitos adversos à saúde quando são ingeridos em altas concentrações. Os processos geológicos associados com as atividades humanas podem redistribuir os metais de locais onde não são prejudiciais para outros locais onde podem afetar, negativamente, à saúde dos homens e dos animais.

As rochas são fonte de todos os elementos químicos que ocorrem naturalmente na superfície terrestre. Os metais são onipresentes na litosfera onde são distribuídos heterogeneamente e ocorrem em diferentes formas químicas. Os depósitos minerais representam concen-

trações naturais que são explorados comercialmente. Quando tais acumulações anômalas acontecem, são focos de estudos de geologia econômica. Os níveis de *background* dos metais que ocorrem comumente nas rochas, sedimentos e solos são de grande significância no total da quantidade de metais disponíveis no meio ambiente. Todos os elementos conhecidos estão presentes em algum nível de concentração no ambiente natural, nos organismos humano e animal, nos vegetais e nos minerais, e seus efeitos benéficos ou maléficos estão presentes desde o início da evolução do planeta.

A geologia pode alterar a saúde humana. Entretanto, as rochas são fontes naturais de todos os elementos químicos que são encontrados na Terra. Muitos elementos são essenciais para a saúde das plantas, dos animais e do homem. A maior parte desses elementos entra no corpo humano via alimentação e água e através do ar que nós respiramos. Através dos processos de intemperismo, as rochas se fragmentam e formam os solos, nos quais são cultivados produtos agrícolas e criação de animais que constituem fonte de alimentação. As águas potáveis permeiam rochas e solos fazendo parte do ciclo hidrológico. Grande quantidade de poeira e gases presentes na atmosfera é resultante dos processos geológicos. Portanto, existe um vínculo direto entre a geoquímica e a saúde devido à ingestão e inalação de elementos químicos pela alimentação e respiração.

Nós precisamos entender a natureza e magnitude dessas fontes geológicas para desenvolver pesquisas e avaliar o risco causado pelos metais no meio ambiente. É muito importante saber distinguir entre contribuições naturais e antropogênicas que afetam o meio ambiente. As concentrações dos metais podem ter diferentes ordens de magnitude nas diversas rochas. Por exemplo, as concentrações do níquel e do cromo são muito mais elevadas em basaltos do que em granitos, enquanto que para o chumbo ocorre ao contrário. O intemperismo dessas rochas resulta na mobilização dos elementos no ambiente. Nos sedimentos, os metais pesados tendem a se concentrar nas frações mais finas e naquelas com maior

teor de matéria orgânica. Xistos pretos, uma rocha de granulação fina, por exemplo, tende a se enriquecer nesses elementos.

O conhecimento dos processos geológicos também é fundamental para o entendimento de qual metal foi liberado como resultado da atividade humana.

Vulcanismo e atividades relacionadas à formação das rochas ígneas são os principais processos que trazem os elementos para a superfície terrestre. Por exemplo, o vulcão Pinatubo ejetou em dois dias, em junho de 1991, cerca de 10 bilhões de toneladas de magma e 20 milhões de toneladas de  $\text{SO}_2$ , o que resultou na influência dos aerossóis no clima global por 3 anos. Somente esse evento introduziu 800.000 toneladas de zinco, 600.000 toneladas de cobre e 1.000 toneladas de cádmio na superfície terrestre. Além disso, 30.000 toneladas de níquel, 550.000 toneladas de cromo e 800 toneladas de mercúrio foram também adicionadas ao ambiente superficial da Terra. Erupções vulcânicas redistribuem alguns elementos tóxicos, como o arsênio, berílio, cádmio, mercúrio, chumbo, radônio e urânio, mas a maioria se torna elemento remanescente, muitos têm ainda efeitos biológicos não determinados. É também importante estar consciente que se há uma média de 60 vulcões subaéreos em erupção na superfície terrestre num determinado momento, vários elementos são lançados no ambiente. Vulcanismo submarino é até mais significativo do que os das margens continentais e tem sido estimado cautelosamente que são no mínimo 3.000 chaminés nas cadeias mesoceânicas. Um fato interessante é que cerca de 50% de  $\text{SO}_2$  é de origem natural, principalmente proveniente de vulcões, e somente 50% tem origem nas atividades humanas.

Os elementos que ocorrem naturalmente não são distribuídos igualmente na superfície terrestre e os problemas podem surgir quando as concentrações dos elementos são muito baixas (deficiência) ou muito elevadas (toxicidade). A incapacidade do ambiente prover o balanço químico dos elementos pode levar a sérios problemas de saúde. As interações entre o ambiente e a saúde são particularmente importantes para a sobrevivência das populações que são altamente dependentes do ambiente local para suprir sua alimentação. Aproximadamente 25 dos elementos que ocorrem naturalmente são conhecidos por serem essenciais à vida das plantas e dos animais, incluindo Ca, Mg, Fe, Co, Cu, Zn, P, N, S, Se, I e Mo. Por outro lado, o excesso desses elementos pode causar intoxicação. Alguns elementos como o As, Cd, Pb, Hg e o Al não possuem função biológica ou a possuem de forma limitada e são geralmente tóxicos para o homem.

Muitos desses elementos são conhecidos como elementos-traço porque eles geralmente ocorrem em pequenas concentrações (mg/kg ou ppm) em muitos solos.

A deficiência de elementos-traço nas culturas agrícolas e nos animais são comuns em grandes áreas em várias regiões do mundo e, por essa razão, programas de suplementação mineral são práticas aplicadas na agricultura. Deficiência de elementos-traço pode empobrecer o pasto, dificultar o crescimento animal e causar desordens reprodutivas. Esses problemas freqüentemente geram grande impacto em populações pobres que não podem gastar com intervenções nutricionais para seus animais.

### **Interações, especiação e biodisponibilidade**

Além do entendimento sobre as fontes naturais e antropogênicas das substâncias perigosas ao ambiente, é também importante considerar a exposição e a biodisponibilidade. Exposição é a descrição qualitativa e/ou quantitativa do total da substância química que entra e é assimilada pelas diversas vias de exposição. Biodisponibilidade é a proporção da substância química disponível para entrar no organismo através de uma determinada via de exposição. A biodisponibilidade influencia diretamente na exposição e, portanto, o efeito e risco em relação à saúde. Grandes quantidades de substâncias, potencialmente prejudiciais à saúde podem estar presentes no meio ambiente, mas se não estiverem em forma química biodisponível, o risco para a saúde pode ser mínimo. A biodisponibilidade depende não somente das formas física e química do elemento, mas também de outros fatores ambientais, tais como pH, temperatura e condições de umidade. A biodisponibilidade e a mobilidade de metais como o zinco, chumbo e cádmio são maiores em condições ácidas e tornam-se menos biodisponíveis com o aumento do pH. Também o tipo de solo, o seu conteúdo de argila e areia e suas propriedades físicas afetam a migração dos metais através deles. Os organismos presentes nos solos também afetam a solubilidade, o transporte e a biodisponibilidade do metal.

Além disso, foi demonstrado no caso de estudo com o arsênio em Bangladesh, o perigo potencial somente se torna um problema se existe uma rota de exposição. O potencial de dano à saúde, relacionado aos elevados teores de arsênio nas águas subterrâneas, existe há mil anos, mas somente nos anos recentes, com a necessidade de perfurar poços de água para consumo da população, foi que a via de exposição ficou estabelecida e os efeitos na saúde se manifestaram. Na ausência de exposição, não haveria efeitos adversos.

As vias de exposição incluem ingestão (alimentos, água, ingestão acidental ou não de solo), absorção dermal e inalação. Em termos de ingestão, se dá muita ênfase à água pela facilidade de coleta e análise. Contudo, os solos e os alimentos são de grande importância na dieta porque as concentrações das substâncias potencialmente perigosas nos solos são mais elevadas (ppm) do que na água (ppb). Se a ingestão de solo é

não-intencional ou se é caracterizada pela ingestão deliberada de solo, conhecida como geofagia, essa via de exposição não deve ser subestimada. Por exemplo, estudos no Kênia têm mostrado que 60-90% de crianças entre 5 a 14 anos de idade praticam geofagia e cada criança consome em média 28g de solos por dia.

Na discussão da geologia médica é também necessário conhecer quais elementos são essenciais para os homens e animais. Os principais elementos são: cálcio, cloro, magnésio, fósforo, potássio, sódio e enxofre. Os elementos-traço essenciais são: cromo, cobalto, cobre, flúor, ferro, manganês, molibdênio, zinco e selênio. Os elementos que provavelmente não participam dos processos biológicos são chamados elementos não-essenciais e, freqüentemente, apresentam propriedades perigosas, por exemplo: arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo. Exposição a metais pesados pode resultar em efeitos negativos.

A maior parte dos metais pesados é essencial em diferentes funções biológicas nos organismos (por exemplo, o cobalto, cobre, manganês, molibdênio, zinco, níquel e vanádio). Eles são denominados micronutrientes. Em altas concentrações, no entanto, todos esses metais produzem efeitos adversos nos organismos. A introdução de metais pesados, em larga escala, na sociedade – a tecnosfera – e eventualmente na biosfera tem trazido à tona os efeitos tóxicos nos animais e plantas e caminhos não-sustentáveis. Cádmio, mercúrio, chumbo, cobre e outros metais têm relação com vários efeitos na vida dos organismos. Destes, o mercúrio e o chumbo não participam de nenhuma função biológica nos organismos vivos.

### Exemplos de geologia médica

O **arsênio** inorgânico é um dos elementos tóxicos mais conhecidos. Exposição crônica ao arsênio afeta particularmente a pele, membranas mucosas, sistema nervoso, medula óssea, fígado e coração. A toxicidade do arsênio é altamente dependente de sua forma química. A essencialidade do arsênio tem sido mostrada em estudos com animais, mas não com humanos. As emissões naturais de arsênio no mundo para a atmosfera na década de 80 foram 1,1 a 23,5 toneladas por ano, devidas principalmente aos vulcões, partículas de solo levadas pelo vento, spray marinho e processos biogênicos. Apenas a combustão de carvão contribui com 20% das emissões atmosféricas, e o arsênio das cinzas do carvão pode ser lixiviado para os solos e para as águas.

Está havendo um aumento do conhecimento sobre a toxicidade do arsênio devido à exposição a elevadas concentrações no ambiente geoquímico. Os efeitos na saúde humana devidos ao arsênio são reconhecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que tem reduzido o nível de segurança para o arsênio em águas

potáveis de 50mg/l para 10mg/l. Entre os países com casos estudados e documentados de intoxicação por arsênio estão Bangladesh, Índia (West Bengal), Taiwan, China, México, Chile e Argentina. Os sintomas mais comuns da toxicidade crônica do arsênio são conjuntivites, melanomas, despigmentação, queratose e hiperqueratose. Como nos casos da Índia e Bangladesh, a relação entre a exposição excessiva ao arsênio e casos de câncer interno e de pele também ocorrem em Taiwan. A fonte do arsênio é natural, o elemento está presente nos minerais formadores das rochas, incluindo os óxidos de ferro e as argilas, mas principalmente em sulfetos, especialmente em pirita e arsenopirita.

O **radônio** é um gás radioativo que ocorre naturalmente, é incolor, inodoro, e sem paladar, e somente pode ser detectado com equipamento especial. Ele é produzido por decaimento radioativo do rádio, o qual, por sua vez, é derivado por decaimento radioativo do urânio. O urânio é encontrado em baixas concentrações em solos e nas rochas, variando de lugar para lugar. O radônio, sob forma de partículas radioativas pode entrar no corpo através da inalação, levando ao risco de câncer no trato respiratório, especialmente nos pulmões. O radônio inalado no ar do interior das casa é responsável por cerca de 20.000 casos de morte ao ano, por câncer de pulmão, nos Estados Unidos, e 2.000 a 3.000 no Reino Unido. Somente o cigarro causa mais mortes por câncer de pulmão.

A geologia é o fator mais importante para controlar a fonte e a distribuição do radônio. Os níveis relativamente altos de emissão de radônio estão associados com um determinado tipo de rocha e depósitos inconsolidados, por exemplo, granitos, rochas fosfáticas e xistos enriquecidos em matéria orgânica. A liberação do radônio das rochas e solos é controlada largamente pelos tipos de minerais nos quais o urânio e o radônio ocorrem. Somente o gás radônio é liberado desses minerais, sua migração para a superfície é controlada pela permeabilidade do leito rochoso e do solo; é carregado através de fluidos, incluindo o gás dióxido de carbono e a água subterrânea; e por fatores meteorológicos tais como pressão barométrica e chuvas.

O radônio dissolvido nas águas subterrâneas pode migrar por longas distâncias através de fraturas e cavernas dependendo da velocidade do fluxo do fluido. O radônio é solúvel em água e pode ser transportado por distâncias maiores do que 5km em drenagens subterrâneas, em calcários. Se emitido diretamente na fase gasosa, pode ocorrer em água potável de mesa (águas minerais). A presença de gás como meio de transporte, tal como o dióxido de carbono favorece a migração do radônio. Esse parece ser o caso em certas formações carbonáticas, onde as cavernas e fissuras subterrâneas possibilitam a rápida transferência da fase gasosa. O ra-

dônio em água para consumo pode resultar em exposição humana por dois caminhos: por ingestão e por liberação do radônio para o ar durante o banho ou pela chuva, permitindo que o radônio e seus produtos de decaimento sejam inalados. A presença de radônio nos solos sob as casas é a maior fonte de radônio no ar dentro das casas, e apresenta o maior risco para câncer de pulmão do que o radônio em água potável. Entretanto o radônio em água potável pode ser um problema para as crianças pequenas.

A ligação entre o bócio e a deficiência de **iodo** é um exemplo clássico de geologia médica. A correlação entre geologia-água-alimentação-doenças pode ser claramente mostrada para o iodo. O bócio era comum nos povos antigos da China, Grécia, Egito e entre os Incas, onde os solos e/ou a água são usualmente deficientes em iodo, mas foi sucessivamente tratado com alga que contém altos teores de iodo. O iodo é um componente da tireóide no hormônio tiroxina, e muito bem conhecido como elemento essencial para os homens e animais mamíferos. A deficiência de iodo resulta numa série de distúrbios na saúde, "Iodine Deficiency Disorders (IDD)", sendo a mais comum o bócio endêmico. As áreas com IDD tendem a ser geograficamente definidas. A mais severa ocorrência do bócio endêmico e o cretinismo ocorrem em áreas localizadas no alto de montanhas e regiões centrais dos continentes.

O bócio ocorre devido ao crescimento da glândula tireóide como tentativa para compensar a insuficiência do iodo. Como exemplo, numa estimativa acerca da população de 17 milhões no Sri Lanka, aproximadamente 10 milhões apresentam risco para desenvolver o bócio. A deficiência de iodo em mulheres grávidas pode também levar ao cretinismo e prejuízo da função cerebral da criança. A OMS estima que 1,6 bilhão de pessoas apresentam risco relacionado à deficiência de iodo e que, hoje, é a maior causa de retardamento mental no mundo. Só a China tem 425 milhões de pessoas com risco de desenvolver algum tipo de IDD.

Outro elemento importante é o **flúor**. A geoquímica do flúor em água subterrânea e a saúde dental em comunidades, particularmente aquelas que dependem da água subterrânea para suprir as necessidades de água potável, é um dos maiores exemplos de relação entre a geoquímica e a saúde. Em muitos dos sistemas de suprimento de água, particularmente em países em desenvolvimento, onde a escavação de poços profundos é a maior fonte de água, a água contém excesso de flúor e como tal é prejudicial à saúde dental.

O flúor é um elemento essencial com recomendação de ingestão diária de 1,5 a 4,0 mg/dia. Problemas de saúde tais como cáries ou dentes manchados ou fluorose esquelética podem ocorrer devidos ao excesso ou deficiência de flúor. Ao contrário de outros elementos es-

senciais para os quais a alimentação é a principal fonte, a principal fonte do flúor é a água. O flúor em águas superficiais e subterrâneas é proveniente de fontes naturais: (a) lixiviação de rochas enriquecidas em flúor; (b) dissolução de fluoretos dos gases vulcânicos por percolação da água subterrânea através de falhas e juntas em grande profundidades e em nascentes; (c) água de chuva, onde pode agregar pequena quantidade de fluoretos provenientes de aerossóis marinhos e poeira continental contaminada; (d) emissões e efluentes industriais; (e) lixiviação de fertilizantes fosfatados, utilizados ostensivamente em plantações em áreas agrícolas.

Por exemplo, após a erupção do vulcão Hekla em Islandia em 1693, 1766 e 1845, severos incidentes de fluorose foram constatados e descritos. Desde a Segunda Guerra Mundial, o Hekla entrou em erupção em 1947, 1970 e 1980, e análises para flúor foram executadas. O vulcão liberou grande quantidade de flúor e concentrações de 4.300ppm em gramíneas foram encontradas.

No início do século XX ficou conhecido que altos teores de flúor podem causar fluorose. A concentração natural de flúor em água potável é normalmente 0,1 a 1ppm. Em muitos países, entretanto, a concentração pode ser tão alta quanto 40ppm, o que pode causar fluorose severa. A situação é um pouco menos complicada porque existe o efeito antagonico. O molibdênio e o selênio podem reduzir os efeitos das altas concentrações de flúor. Um dos maiores benefícios do flúor é seu antagonismo com o alumínio. Em Ontário, no Canadá, existe um número menor de casos de doença de Alzheimer onde a água potável contém mais flúor.

Um aspecto totalmente diferente na geologia médica é a **geofagia**, é o hábito compulsivo de ingerir solo. Em muitas sociedades rurais antigas a exposição aos elementos químicos ocorria principalmente através do hábito compulsivo de ingerir solo, ou de preparações medicamentosas derivadas de solo. Tal comportamento é na medicina conhecido como pica ou mais especificamente como geofagia. Geofagia é comum entre sociedades tradicionais e é reconhecida desde o tempo de Aristóteles como meio de cura para problemas de saúde.

Hoje a geofagia é conhecida como uma resposta do subconsciente para dietas tóxicas ou estresse onde se torna necessidade a ingestão de solo, podendo se desenvolver ao extremo de tornar-se obsessiva ou compulsiva. Essa ânsia ocorre geralmente imediatamente após a chuva. No Quênia, a quantidade de solo ingerido pelas pessoas pode ser calculada em 20 gramas por dia. Isto representa 400 vezes mais do que a quantidade de solo ingerida através da atitude de levar as mãos à boca (isto é, 50 miligramas por dia). A ingestão de grande quantidade de solo aumenta a exposição aos elementos-traço nutrientes, e promove também um significativo aumento da exposição às patologias biológicas e à potencialidade tóxica dos elemen-

tos-traço, especialmente em áreas associadas com extração mineral ou ambientes urbanos poluídos.

**Poeiras ocorrem naturalmente.** A exposição às poeiras minerais pode causar vários problemas respiratórios. Os efeitos na saúde à exposição das poeiras minerais foram descritos décadas atrás, sendo os asbestos um exemplo clássico. A exposição à poeira pode também afetar vastas regiões, tais como as poeiras levantadas por terremotos nas regiões áridas do sudoeste dos Estados Unidos e nordeste do México. A exposição às poeiras pode ter dimensões globais. As cinzas ejetadas pelas erupções vulcânicas podem viajar ao redor do mundo e, imagens de satélite recentes mostraram ventos levando poeira dos desertos do Saara e de Gobi a distâncias que cobrem mais da metade do caminho ao redor do mundo. O maior efeito para a saúde humana é a inalação das partículas finas da poeira. Sob este ponto de vista, trabalho considerável está sendo conduzido para identificar as partículas das poeiras derivadas de solos, sedimentos e de superfícies das rochas intemperizadas.

### O futuro da Geologia Médica

Naturalmente ocorrem materiais como rochas, minerais, poeiras, águas que podem causar efeitos profundos na saúde humana, das plantas e dos animais. O entendimento do complexo relacionamento entre o ambiente natural e a saúde dos animais e do homem requer colaboração entre médicos, veterinários, geocientistas e toxicologistas. O campo emergente da geologia médica é o elo entre esses campos interdisciplinares. Isto requer coordenação entre os países desenvolvidos e os em desenvolvimento.

A geologia médica é uma ciência interdisciplinar com rápido crescimento. Devido a importância dos fato-

res geológicos para a saúde, a comissão COGEOENVIRONMENT (Comissão das Ciências Geológicas para o Planejamento Ambiental) do IUGS, criou em 1996 o International Working Group on Medical Geology coordenado pelo Geological Survey of Sweden, SGU, com o principal objetivo de aumentar a consciência dessa questão entre os cientistas, especialistas médicos e o público em geral. Em 2000 um novo projeto IGCP foi estabelecido pela UNESCO: IGCP#454 Medical Geology. O International Council of Scientific Unions (ICSU) também patrocinou em 2002-2003 mini cursos internacionais com esse objetivo, em cooperação com o SGU, United States Geological Survey e o US Armed Forces of Pathology em Washington. Esses cursos têm tido continuidade em todo mundo e, mais recentemente, um no Brasil, em junho de 2005. Em março de 2002, o IUGS anunciou que o International Working Group on Medical Geology foi indicado para operar com o status de Projeto Especial, operando diretamente com a IUGS. Olle Selinus é o diretor em atividade. José Centeno e Bob Finkelman são co-diretores. A nova associação internacional, International Medical Geology Association – IMGGA ([www.medicalgeology.org](http://www.medicalgeology.org)), é agora também estabelecida com um conselheiro no Brasil. No Ano do Planeta Terra, um dos principais tópicos é a geologia médica.

Os serviços geológicos, universidades e sociedades geológicas deverão dar continuidade e fornecer as informações geológicas necessárias, relacionadas à geologia médica e apoiar o desenvolvimento de grupos de trabalho locais multidisciplinares, de geologia médica. Se necessário, desenvolver estudos de metodologias para estudar os fatores geológicos na medicina ambiental e formular recomendações para mitigação dos efeitos danosos naturais e induzidos pelo homem.

# GEOLOGIA MÉDICA NO BRASIL

<sup>1</sup>Cassio Roberto da Silva, *cassio@rj.cprm.gov.br*

<sup>2</sup>Bernardino Ribeiro Figueiredo, *berna@ige.unicamp.br*

<sup>2</sup>Eduardo Mello De Capitani, *capitani@hc.unicamp.br*

<sup>1</sup>Serviço Geológico do Brasil – CPRM/RJ

<sup>2</sup>Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

## HISTÓRICO

No Brasil, a integração de conhecimentos específicos das Ciências da Terra e Ciências da Saúde tem história antiga e relativamente profícua quanto ao diagnóstico, e propostas de controle, de algumas doenças endêmicas. Estudos mais voltados à descrição do clima, hidrografia e condições biogeográficas, chamadas à época de paisagem botânica e zoogeografia, compunham os fundamentos da Geografia Médica, definida como o estudo da geografia das doenças ou da patologia à luz dos conhecimentos geográficos. Eram sinônimos de Geografia Médica, a Patologia Geográfica, a Geopatologia ou Medicina Geográfica (Lacaz, 1972). A Geografia Médica era considerada um ramo da Geografia, como a Biogeografia, a Geografia humana e a Geografia física.

A Geomedicina, definida por Zeiss (*apud* Lacaz, 1972) como o ramo da medicina que estuda a influência das condições climáticas e ambientais sobre a saúde, foi incluída na Geografia Médica, ampliando os horizontes desta última. No entanto, a grande maioria dos estudos de Geografia Médica relacionava-se às doenças infecciosas-parasitárias, dentro de um marco teórico dado pela Medicina Tropical, que sempre valorizou os aspectos geográficos físicos e climáticos em seus estudos epidemiológicos, estudando fatores ligados à ecologia de insetos transmissores e animais carreadores de bactérias, vírus e protozoários, por exemplo. Nessas situações os aspectos geológicos e geoquímicos das regiões estudadas não eram levados em conta, pois o modelo explicativo da causa das doenças não necessitava desse tipo de dado para funcionar. Situação atípica nesse contexto da Geografia Médica, que em geral privilegiava doenças infecto-contagiosas, foram os estudos realizados pelo Instituto de Manguinhos (hoje FIOCRUZ) e pelo Departamento Nacional de Saúde, sobre prevalência de bócio endêmico nas diversas regiões do Brasil, na década

de 50. A menor prevalência da doença no litoral comparado com áreas do Centro-Oeste, onde o índice de acometidos chegava a 54% da população chamava a atenção para um fator causal geográfico/geológico (Sampaio, 1972).

A partir da década de 80, pesquisadores da Universidade Federal da Bahia, estabeleceram uma base de estudos de avaliação de contaminação de crianças e adultos por chumbo e cádmio em Santo Amaro da Purificação (BA), onde os rejeitos da metalurgia de minério de chumbo contaminaram o solo e o lençol freático do município, sendo pioneiros na abordagem desse tipo de problema no Brasil (Carvalho *et al.* 1984; Carvalho *et al.* 1985).

Mais recentemente, Licht (2001), a partir de levantamento geoquímico de baixa densidade, com amostragens de sedimento, água e solos em todo o estado do Paraná, identificou fluorose dentária em crianças na região de Itambaracá – PR, associada a águas subterrâneas e, brometo e cloreto em solos, possivelmente relacionados às doenças cancerígenas que ocorrem na região norte do referido estado.

Pesquisadores da Universidade de Campinas – UNICAMP, Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais – FEAM e outras instituições do estado de Minas Gerais, em colaboração com a Universidade de Freiberg da Alemanha (Matschullat, *et al.* 2000), identificaram elevados teores de As em urina de crianças, residentes na proximidade de antigas minerações de Au do Quadrilátero Ferrífero. No Amapá, Santos *et al.* (2003) do Instituto Evandro Chagas, pesquisaram exposição ao As em população residente próximo ao rejeito da metalurgia de manganês (Mineração ICOMI), analisando amostras de cabelo e sangue, sem no entanto identificar risco significativo para as pessoas.

No período de 1998 a 2003, pesquisadores da UNICAMP em parceria com instituições da área de saúde identificaram contaminação de chumbo em sangue

de crianças e adultos, residentes na proximidade da metalurgia da Plumbum S.A. em Adrianópolis, Paraná (Paoliello, 2002; Cunha, 2003; Figueiredo, 2005). Na mesma região, em Iporanga, Estado de São Paulo, embora tenham sido identificadas concentrações anômalas de arsênio em solo e sedimentos, os níveis de exposição humana revelaram-se baixos, não representando risco à saúde da população (Sakuma, 2004).

Diversos trabalhos de avaliação de risco humano à assimilação de mercúrio em garimpos, principalmente da região amazônica, têm sido realizados por pesquisadores do CETEM, FIOCRUZ, Instituto Evandro Chagas, UFPA, INPA, UFAM e UFRO. Nos sites dessas instituições pode-se encontrar inúmeros trabalhos sobre o referido assunto.

A partir de 2002, após o Congresso Brasileiro de Geologia, ocorrido em João Pessoa, Paraíba, um grupo de pesquisadores de mais de uma dezena de universidades e instituições, decidiram criar um grupo de discussão, denominado Rede de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – REGAGEM (regagem@ige.unicamp.br), atualmente com 345 membros. O objetivo desse grupo foi o de conceber e propor o Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – PGAGEM e disponibilizar informações deste programa, links e demais dados relacionados à geologia médica no site [www.cprm.gov.br/pgagem](http://www.cprm.gov.br/pgagem).

O primeiro evento de geologia médica ocorrido no Brasil, o International Workshop on Medical Geology, foi realizado na UNICAMP, em outubro de 2003, com o minicurso ministrado pelos pesquisadores Olle Selinus, Robert Finkelman e José Centeno do IGCP 454 da IUGS-UNESCO, contando com a participação de 110 brasileiros, principalmente das áreas de geociências, saúde e química. Um resultado interessante dessa atividade na comunidade foi que já no Simpósio de Geologia Médica do 32º Congresso Internacional de Geologia, ocorrido em Florença-Itália, em setembro de 2004, do total de 33 apresentações 4 foram de pesquisadores brasileiros.

O segundo workshop ocorreu em junho de 2005 no Rio de Janeiro, nas dependências do Serviço Geológico do Brasil, tendo o minicurso, atualizado, com os mesmos pesquisadores internacionais mencionados acima. Nesse evento foram feitas apresentações de pesquisas brasileiras que alcançaram a marca surpreendente de 56 trabalhos (12 palestras e 44 painéis). Contou com a participação de 210 profissionais das áreas das geociências (48%), saúde (16%), química (4%), outras profissões (11%) incluindo estudantes de graduação e pós-graduação em geologia (21%). Os participantes eram oriundos de vários estados brasileiros (Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Goiás, Distrito Federal, Bahia, Pernam-

buco, Ceará, Rio Grande do Norte, Pará, Amazonas e Rondônia).

Graças à qualidade e quantidade dos trabalhos apresentados pelos pesquisadores brasileiros no Workshop Internacional de Geologia Médica no Rio de Janeiro foi possível editar o presente livro, abordando temas relativos a As, Hg, F, Pb, amianto, substâncias orgânicas e qualidade de águas para abastecimento público.

## GEOLOGIA MÉDICA

No Brasil, pesquisadores da área de Geologia Médica têm recorrido principalmente aos livros e artigos de Selinus *et al.*, (2005), Skinner & Berger (2003), Cortecci (2002), Singh (2000), Licht (2001) e Figueiredo (2005b).

Assim, com base nesses autores, a Geologia Médica pode ser definida como “o estudo das relações entre os fatores geológicos naturais e a saúde, visando o bem-estar dos seres humanos e outros organismos vivos”. Outro entendimento mais conciso é de ser “o estudo do impacto dos materiais e processos geológicos na saúde pública”. De acordo com esta visão, a geologia médica inclui “a identificação e caracterização das fontes naturais e antrópicas de materiais nocivos no ambiente, buscando prever o movimento e alteração dos agentes químicos, infecciosos e outros causadores de doenças ao longo do tempo e espaço, bem como compreender como as pessoas estão expostas a tais materiais e o que pode ser feito para minimizar ou evitar tal exposição”.

A união proporcionada pela Geologia Médica entre geólogos e outros cientistas como médicos, odontólogos, veterinários e biólogos, num esforço para resolver local e globalmente as questões de saúde, objetiva fortalecer e integrar pesquisas que possam reduzir as ameaças ambientais para a saúde e bem-estar dos humanos e animais.

As questões associadas à saúde geralmente se referem a seres humanos e outras criaturas vivas, ao passo que o foco da geologia é sobre o inanimado e o passado distante. Assim, embora possam estar em áreas distintas do conhecimento ou requeiram diferentes abordagens de investigação, as relações diretas entre estas duas disciplinas não podem ser ignoradas. “A vida desenvolve-se numa matriz de materiais da terra – rochas, minerais, solos, água, ar – cuja disponibilidade exerce um profundo controle sobre o que todas as criaturas vivas ingerem e como elas se desenvolvem biológica e culturalmente”, assim, “somos o que comemos e bebemos”.

O ar que respiramos, a água que bebemos e os nutrientes que consumimos dependem do ambiente geológico, que podemos controlar somente de forma parcial. Como lutamos para nos adequar a um mundo de 10 bilhões de pessoas, um melhor entendimento acerca dos processos pelos quais o ambiente natural influencia a

nossa saúde deverá permitir decisões mais apropriadas no futuro. É consenso geral que as mudanças globais estão relacionadas aos poderosos impactos produzidos pelo homem na sua vizinhança. É justamente os efeitos nocivos ou benéficos que por vezes os materiais e processos geológicos provocam sobre os seres humanos constituem o tema central da Geologia Médica.

A combinação dos conhecimentos oriundos das ciências da terra com aqueles provenientes da medicina e das ciências da vida oferece a oportunidade de inúmeras aplicações e possibilidades para a solução de questões concernentes à saúde. Essa integração de esforços pode melhorar a definição do problema, auxiliar nas estratégias de abordagem, definir e localizar fontes de água potável, e desenvolver soluções econômicas baseadas em princípios geológicos que podem ajudar a minorar, mas principalmente prevenir sofrimento e doença.

Há a expectativa de que os geocientistas, juntamente com os profissionais da saúde, contribuam significativamente para a melhoria da qualidade da saúde pública. Segundo geocientistas europeus, os estudos efetuados nos últimos 15 anos são apenas a ponta de um iceberg, uma pequena mostra do espectro da pesquisa que agora se inicia e que transitará no extenso espaço entre a geologia e a medicina.

A Geologia Médica é uma “ciência” de equipe, exigindo bom entrosamento e entendimento com outras ciências. Em detalhe, estuda variações regionais ou locais na distribuição dos elementos, principalmente os metálicos e metalóides, seu comportamento geológico-geoquímico, as contaminações naturais e artificiais e os danos à saúde humana, animal e vegetal, por excessos ou deficiências.

A vida na terra se desenvolveu na presença de todos os 97 elementos que ocorrem naturalmente, incluindo os que chamamos de essenciais, não essenciais, tóxicos e os possivelmente tóxicos (Garret, 2005). O corpo humano necessita de 25 elementos reconhecidos até o momento como essenciais ao seu funcionamento adequado. Dentre os elementos que são considerados essenciais o principal deles é o carbono (C), sem o qual não haveria qualquer forma de vida como é conhecida hoje. Cadeias moleculares de carbono são a base estrutural de milhares de diferentes compostos constituintes das células, como as proteínas e o DNA. Como mais de 60% da massa corporal é constituída de água (H<sub>2</sub>O), o oxigênio e o hidrogênio têm uma participação significativa como elementos essenciais. O oxigênio supera qualquer outro elemento em quantidade no corpo humano (61% da massa corpórea) por sua participação também na estrutura óssea na forma de fosfato de cálcio. Da mesma forma, o nitrogênio (N) faz parte desse grupo seletivo dos 4 mais importantes elementos essenciais (junto com o O, H, e C), pois participa praticamente de todas as proteínas e do DNA. Os outros 21

elementos essenciais costumam ser divididos em macronutrientes (que necessitam ser absorvidos através da dieta em grande quantidade) participando da massa corporal em concentrações maiores que 0,1% (Ca, Cl, P, K, Na, S) e micronutrientes, com concentrações corpóreas abaixo de 0,1% (Mg, Si, Fe, F, Zn, Cu, Mn, Sn, I, Se, Ni, Mo, V, Cr, Co). Tabela 1.

Apesar de não essenciais, muitos elementos são regularmente absorvidos através da dieta (alimentos e água) e inalados junto com o ar respirado. Dessa forma, podem ocorrer quantidades variáveis desses elementos que se depositam no corpo humano de acordo com suas afinidades químicas por determinados tecidos, como por exemplo: alumínio (Al), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As), mercúrio (Hg), estrôncio (Sr), urânio (U), prata (Ag) e ouro (Au) (Emsley, 2001).

Os elementos constituintes das rochas ao serem liberados pelo intemperismo podem ser disponibilizados no solo para em seguida serem levados para as águas dos rios e subterrâneas. No solo, podem ser assimilados pelas raízes de plantas, entrando na cadeia alimentar. Também entram na cadeia alimentar quando carreados em solução pela drenagem e assimilados por seres aquáticos. Mas, além da dieta, as substâncias químicas podem ainda ser também assimiladas pelos seres vivos por inalação ou pela pele.

De modo geral, o solo, as águas correntes e as plantas refletem a composição das rochas do substrato, essa relação é muito usada em exploração mineral para a descoberta de depósitos minerais. Ao alimentar-se da vegetação, os animais silvestres também refletem o quimismo da região onde vivem. Essa relação é observada também com humanos, havendo casos clássicos de doenças acompanhando faixas geológicas que exibem anomalias litológicas ou geoquímicas (Figuras 1 e 2). Anomalias são relacionadas a efeitos de poluição, porém não podem ser ignoradas contaminações naturais como, por exemplo, as provocadas pela deposição de cinzas ejetadas em erupções vulcânicas e pelas nuvens de pó geradas em áreas desérticas.



Figura 1 – Doença de Kaschin-Beck, China distúrbio de formação óssea afetando o crescimento e produzindo deformidades, causados por deficiência de selênio na água e solos.



Tabela 1 – Função de elementos químicos no corpo humano

| FUNÇÃO DOS ELEMENTOS CONSIDERADOS ESSENCIAIS AOS HUMANOS |  |
|--|--|
| O, H, N e C  | Ver discussão sobre estes elementos no texto acima.  |
| Ca   | É o metal mais abundante no corpo humano na forma de fosfato de cálcio nos ossos e dentes. É essencial na regulação da atividade de membranas celulares, especialmente na contração muscular e na condução dos estímulos nervosos. Participa da coagulação sanguínea, divisão celular e liberação de hormônios (Qtdd total média no corpo = 1.200 g).          |
| Cl   | Manutenção do equilíbrio hídroeletrolítico e secreções do corpo; digestão dos alimentos como ácido clorídrico no estômago (Qtdd total no corpo =95 g).   |
| K  | Manutenção do equilíbrio dos fluidos em nível intracelular (concentra-se dentro das células), participando da contração muscular e condução nervosa (Qtdd total no corpo =110-140 g).  |
| Mg   | Atua na manutenção da estrutura dos ossos; regula a passagem de substâncias através das membranas celulares; participa como co-fator de mais de 100 enzimas e na fabricação de proteínas, sendo importantíssimo no processo de crescimento e desenvolvimento normal (Qtdd total no corpo =25 g).   |
| Na   | Manutenção do equilíbrio hídroeletrolítico permanecendo sempre fora das células, participando da contração muscular e condução nervosa (Qtdd total no corpo = 100 g).  |
| P  | Constituinte dos ossos e dentes na forma de fosfato de cálcio. É essencial o processo de produção química de energia através de moléculas orgânicas do tipo ATP (trifosfato de adenosina), além de fazer parte da molécula de DNA (Qtdd total no corpo = 780 g).   |
| S  | Faz parte da estrutura da queratina, principal constituinte dos cabelos, unhas e camada externa da pele. Faz parte de várias enzimas essenciais ao metabolismo normal e da vitamina B1 (Qtdd total no corpo = 140 g).  |
| Co   | Constituinte da vitamina B12 envolvida na manutenção da integridade do sistema nervoso e na produção de glóbulos vermelhos.  |
| Cr   | Essencial para o metabolismo da glicose. Apesar de sua provável relação com desenvolvimento de diabetes no adulto, casos clínicos de deficiência humana desse elemento não foram ainda descritos.  |
| Cu   | Constituinte de uma dezena de enzimas importantes no metabolismo humano como a superoxi-dismutase, envolvida no controle de radicais livres.   |
| F  | Essencial à manutenção da estrutura sadia de dentes (esmalte) e ossos em doses mínimas.  |
| Fe   | Componente da hemoglobina é responsável pelo transporte de oxigênio no sangue e reserva desse elemento nos músculos.   |
| I  | Essencial ao funcionamento normal da tireóide, pois é constituinte dos hormônios tireoidianos, tiroxina e triiodotironina. A deficiência nutricional de hormônio é bastante conhecida como produtora de déficit de crescimento normal e sérios distúrbios mentais cognitivos.  |
| Ni   | Considerado essencial e ligado ao controle do crescimento, mas pouco conhecido quanto aos seus mecanismos de ação no metabolismo normal.   |
| Mn   | Apesar de ser considerado essencial, suas funções específicas são pouco conhecidas; ainda participa de reações enzimáticas e da atividade da vitamina B1 em quantidades mínimas.   |
| Mo   | É constituinte de várias enzimas importantes, entre elas a xantina-oxidase, envolvida no metabolismo de proteínas e a aldeído-oxidase, envolvida na biotransformação do álcool etílico.  |
| Se   | A definição de essencialidade do selênio é recente, de 1975, quando se descobriu que era constituinte da molécula da enzima glutatona peroxidase, importantíssima no controle de formação de radicais livres no metabolismo humano. Em 1991 descobriu-se que também faz parte da molécula da deiodinase, que participa da produção dos hormônios tireoidianos. |
| Si   | A partir de 1972 foi definido que o silício é essencial e ligado ao processo de crescimento ósseo.   |
| Sn   | Ainda controverso com relação à sua real essencialidade em humanos. Não são conhecidos efeitos de sua deficiência. Foi considerado essencial anteriormente por sua suposta participação no hormônio gastrina.  |
| V  | Está relacionado com a regulação de enzimas envolvidas no equilíbrio do sódio-potássio no sistema nervoso. Menos de 0,5% do Vanádio ingerido é absorvido na dieta.   |
| Zn   | Ocorre em todos os tecidos, principalmente em ossos, músculos e pele; atua no sistema imunológico; regula crescimento corpóreo, proteção ao fígado. Deficiência reduz crescimento corpóreo.  |



Figura 2 – Mais de 100 milhões de pessoas no mundo sofrem de fluorose, no Brasil ocorrem, principalmente em crianças, nas regiões de São Francisco – MG e Itambaracá – PR.

## PROGRAMA NACIONAL DE GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOLOGIA MÉDICA

O Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – PGAGEM, sob a coordenação do Serviço Geológico do Brasil – CPRM, caracteriza-se por ser multiinstitucional, interdisciplinar e com resultados para multiusos. Foi concebido e elaborado por pesquisadores do *Serviço Geológico do Brasil – CPRM*, *Universidade de Campinas – UNICAMP*, *Minerais do Paraná – MINEROPAR*, *Universidade do Estado de São Paulo – USP*, *Universidade Federal do Estado do Pará – UFPA*, *Universidade Estadual de Londrina – UEL*, *Instituto Evandro Chagas*, *Instituto Adolfo Lutz*, *Escola Nacional de Saúde Pública – ENSP (FIOCRUZ)* e *Empresa Brasileira de Agropecuária – EMBRAPA (Solos)*.

Atualmente conta com parcerias internacionais do *U.S. Geological Survey (USGS)*, *U.S. Armed Forces Institute of Pathology (AFIP)*, *Geological Survey of Sweden (SGU)*, *International Union of Geological Sciences (IUGS)*, *International Medical Geology Association (IMGA)* e *Universidade de Freiberg-Alemanha*.

Esse programa foi concebido a partir de 2003 com os seguintes objetivos específicos:

- executar estudos geoquímicos, preferencialmente em parcerias, para identificar e avaliar possíveis fontes de contaminações naturais e antropogênicas, integrado-os com as informações de saúde pública, visando apontar quais áreas e comunidades estão expostas aos efeitos adversos relacionados aos elementos e substâncias tóxicas;
- disponibilizar os resultados analíticos para fins de prospecção mineral;
- subsidiar estudos com informações geoambientais, em parceria com órgãos governamentais, universidades e institutos de pesquisa, nas áreas de toxicologia e epidemiologia;
- indicar estratégias e tecnologias na área de geoquímica ambiental para estudos de remediação ambiental;

- contribuir para o diagnóstico de solos com deficiências em micro e macronutrientes para agricultura;
- desenvolver, na sua área de responsabilidade e em conjunto com órgãos de saúde pública, trabalho de educação ambiental para as populações afetadas.

Adicionalmente, o PGAGEM contempla outros desdobramentos como, por exemplo:

- estabelecer padrões e métodos de amostragem de campo, bem como de padronização e certificação laboratorial química no desenvolvimento de metodologias analíticas para materiais geológicos em estudos ambientais;
- contribuir para o desenvolvimento da Rede Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – REGAGEM, estabelecendo parcerias com instituições federais, estaduais e municipais do setor de saúde pública e meio ambiente, usando as possíveis correlações entre os dados geoquímicos reunidos e os dados de mortalidade ou de incidência de doenças em humanos e animais, eventualmente disponíveis no território brasileiro;
- incentivar e subsidiar trabalhos de integração de dados utilizando pesquisas nas áreas de geoquímica ambiental, epidemiologia e ecotoxicologia geradas na rede de pesquisa utilizando equipes multidisciplinares;
- capacitar recursos humanos de nível superior e médio para serviços de campo, de laboratório e de tratamento e interpretação de dados geoquímicos e geológicos com fins multidisciplinares relacionados ao meio ambiente e saúde pública, além da pesquisa mineral;
- apoiar o fortalecimento da infra-estrutura de laboratórios analíticos nas áreas de geoquímica e toxicologia atuantes no Brasil, incentivando o trabalho em rede em projetos específicos, testes de proficiência e certificação interlaboratorial;
- constituir um banco de dados referencial de todo o território nacional, com as informações de campo e laboratório, geradas pela CPRM e entidades participantes; e, criar uma coleção de materiais geológicos (alíquotas de sedimentos, solos e rochas) relacionados a estudos ambientais.

Espera-se com esses objetivos que o programa seja útil às instituições e aos programas multidisciplinares correlatos das entidades participantes, tais como:

- planejamento de políticas localizadas de saúde pública em áreas onde forem identificados riscos

de contaminação da população por elementos químicos;

- planejamento de atividades, na área de estudos ambientais, do Ministério da Saúde, do Ministério do Meio Ambiente e de outros órgãos ambientais, estaduais e municipais, da Agência Nacional de Águas – ANA, e dos comitês de bacias hidrográficas;
- identificação de focos superficiais de contaminação natural ou antropogênica em áreas urbanas ou rurais;
- caracterização geoquímico-ambiental das zonas de recargas de aquíferos;
- determinação da extensão da pluma de contaminação nas águas superficiais e subterrâneas, notadamente aquelas próximas a lixões e aterros;
- elaboração de mapas de vulnerabilidade de solos e de águas subterrâneas e mapas de riscos;
- geração de informações de geoquímica de solo para estudos pedológicos de fertilidade e uso agrícola e pastoril.

Os procedimentos metodológicos assumidos pelo PGAGEM foram, na medida do possível, adequados aos padrões geoquímicos estabelecidos pelo projeto IGCP-259 da UNESCO – IUGS e pelo *Working Group on Global Geochemical Baselines* do IUGS – IAGC, para permitir comparações com estudos similares em outros países. Exemplos com êxito de mapeamento geoquímico de baixa densidade com a elaboração de mapas de multiuso são o “Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region”- Kola Project (600 estações em 188.000 km<sup>2</sup>), o Barents Ecogeochemistry (1.373 estações em 1.500.000 km<sup>2</sup>), o Atlas Geoquímico do Estado do Paraná (697 estações em 166.000 km<sup>2</sup>) e os efetuados pelo Serviço Geológico do Brasil no estado do Rio de Janeiro (200 estações em 44.000 km<sup>2</sup>), nas bacias dos rios Mogi Guaçu e Pardo (99 estações em 21.000 km<sup>2</sup>), e Vale do Rio Ribeira (187 estações em 28.000 km<sup>2</sup>).

O PGAGEM abrange todo o território brasileiro, focalizando inicialmente regiões e bacias hidrográficas onde existem problemas de saúde que podem estar relacionados com o meio ambiente. Serão também estudadas, prioritariamente, as áreas com indícios de alterações na qualidade dos corpos d’água e do solo que podem causar efeitos adversos à saúde dos seres vivos.

A amostragem geoquímica compreende a coleta de amostras de água superficial (onde houver) e de sedimentos ativos de corrente nas drenagens das bacias hidrográficas da região estudada com adensamento diferenciado. Na região amazônica, devido ao problema de acesso, serão amostradas bacias com áreas de captação em torno de 2.000 km<sup>2</sup> (1.000 – 3.000 km<sup>2</sup>). Nas demais regiões as bacias selecionadas têm entre 100 e 200 km<sup>2</sup>.

São previstas também a coleta de amostras de água de consumo doméstico nos municípios onde não haja estação de tratamento de água ou este seja deficiente, e de solos superficiais (0-25 cm), na quantidade de três amostras por município, em áreas cultivadas.

A figura 3 apresenta a programação de amostragens por regiões, com cerca de 29.700 estações, com a coleta de sedimento e água (onde houver), que somadas apontam cerca de 59.400 amostras. Estima-se ainda a coleta de mais 5.000 amostras de águas para abastecimento e 10.000 amostras de solos, que totalizariam 74.400 amostras para todo o programa.

Mais detalhes sobre os procedimentos metodológicos adotados pelo PGAGEM podem ser obtidos na página [www.cprm.gov.br/pgagem](http://www.cprm.gov.br/pgagem), Lins (2002).

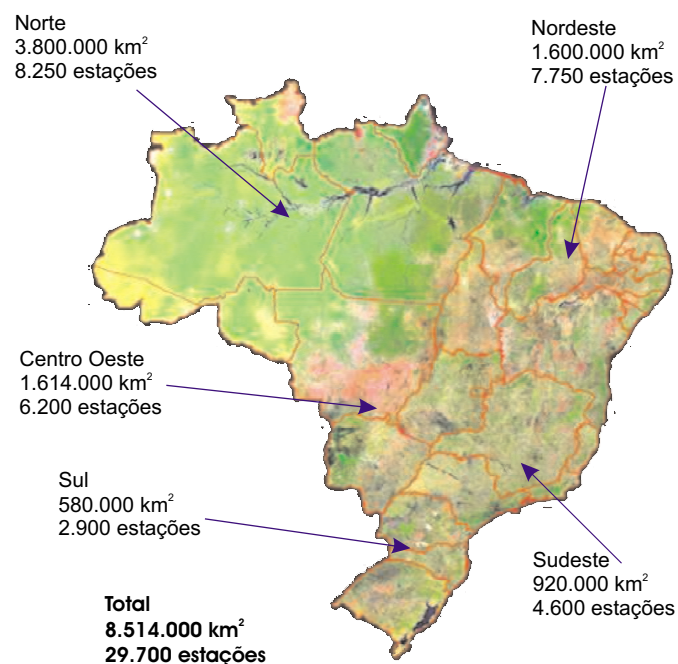


Figura 3 – Distribuição regional das estações de amostragens de sedimento de corrente (fundo) e água de drenagem.

## Resultados Parciais

No âmbito do PGAGEM já foram executados vários trabalhos no período de apenas dois anos de 2003 a 2005.

Sob a responsabilidade da CPRM e instituições conveniadas foram coletadas cerca de 4.041 amostras de água, sedimento de corrente e solos e, destas, cerca de 2.960 amostras foram analisadas e os resultados de algumas áreas como, Parintins no Amazonas, NE (parte oriental) do Estado do Pará, Lagoa Real na Bahia, Vale do Ribeira-SP/PR, Estado do Ceará e Lavras no Rio

Grande do Sul, encontram-se neste livro. Os demais resultados das outras regiões (Rondônia, Estado de Goiás, Teresina e Itinga-MG) deverão ser divulgados no ano de 2006.

A ilha de Parintins, localizada na margem direita do Rio Amazonas, cerca de 350 km a jusante de Manaus, hoje um destacado pólo turístico da região, pela tradicional festa do Boi-Bumbá, vinha apresentando problemas com a saúde da população, provavelmente associados à má qualidade das águas de abastecimento público, em vista do grande aumento populacional, principalmente na época de festas. As atividades desenvolvidas na ilha, por Marmos & Aguiar (2006), incluíram a análise de 6 amostras de água corrente e 33 de poços tubulares. As primeiras mostraram-se normais, enquanto entre as amostras de água subterrânea, cerca de 63% apresentaram elevados teores de  $\text{NO}_3$  (11-49 mg/L), Al (0,3 – 2,0 mg/L) e amônia (2,9 mg/L) que foram atribuídos à contaminação antrópica, pois somente os poços com profundidades menores que 65 metros apresentaram esses teores elevados.

No nordeste do Pará, segundo Macambira & Viglio (2006), os resultados da análise de 77 amostras de água de abastecimento público, abrangendo cerca de 80% da área estudada, revelaram-se excessivos para Al e Pb, respectivamente, 18 e 145 vezes o valor máximo permitido pelo CONAMA e OMS, seguidos pelos teores de B, Cd, Fe, Cu, K, Mn, Zn e P. Estes dados de qualidade de água estão sendo analisados sob o ponto de vista da sua correlação ou não com alta prevalência na região de doenças endêmicas como verminoses, doenças no aparelho digestivo (câncer), cáries dentárias, anemia e hepatite.

Frizzo (2006) apresenta resultados analíticos obtidos em 234 amostras de água de abastecimento público provenientes de poços tubulares e amazonas, açudes e lagos, fontes e rios, no estado do Ceará, numa área de 146.000 km<sup>2</sup>. Concentrações acima do permitido pelo CONAMA foram detectadas em 43% das amostras, para os elementos considerados tóxicos: Al (0,11 – 0,80 mg/L), As (0,02 mg/L), B (0,63 mg/L), Cd (0,001 – 0,02 mg/L) e Pb (0,01 – 0,46 mg/L) e, para aqueles considerados tóxicos e essenciais: Ba (0,71 – 5,59 mg/L), Fe (0,31 – 12,1 mg/L), Mn (0,11 – 1,21 mg/L), Ni (0,26 mg/L) e Zn (0,18 – 0,76 mg/L). Estas informações foram repassadas para o órgão responsável pelo saneamento do estado, o qual vem procedendo reamostragem da água para ter uma melhor definição das medidas mitigadoras a serem tomadas.

Em Lagoa Real na Bahia, Oliveira (2006) efetuou amostragem em água subterrânea (n=32), solos (n=32) e sedimento de corrente (n=42), numa área de 1.126 km<sup>2</sup>, onde recomenda especial atenção para o consumo de água na região, em vista dos resultados analíticos

que acusaram concentrações de urânio no intervalo de 0,041 a 0,566 mg/L excedendo o teor máximo admitido de 0,02 mg/L de U em 8 poços tubulares. Destaca ainda, o excesso de captação de água subterrânea, prevendo em curto prazo escassez desse bem mineral.

O Projeto Paisagens Geoquímicas e Ambientais do Vale do Ribeira – Avaliação e Prevenção de Risco para o Meio Físico e Saúde Humana Relacionados à Exposição ao Arsênio e Metais Pesados, executado em parceria por geólogos, químicos, médicos e toxicologistas da UNICAMP, Universidade Estadual de Londrina, Instituto Adolfo Lutz e Serviço Geológico do Brasil – CPRM, segundo Figueiredo (2005b), contemplou a elaboração do Atlas Geoambiental (Alto e Médio Vale do Ribeira), do Atlas Geoquímico de Sedimento do Vale do Ribeira e geração de dados inéditos sobre a exposição de Pb e As em ecossistemas e agrupamentos humanos no Alto e Médio Vale do Ribeira- SP/PR. Grande parte dos resultados obtidos nesse projeto consta de outros artigos deste livro e no site [www.ige.unicamp.br/geomed](http://www.ige.unicamp.br/geomed).

No sul do Brasil, Grazia & Pestana (2006) estudaram o distrito aurífero de Lavras do Sul – RS, em vista do passivo ambiental deixado pelas minerações e garimpos desde o final do século XIX. Foram analisadas 43 amostras de sedimento de corrente e 11 de solos. Os solos apresentaram contaminação, principalmente nas áreas próximas às instalações de beneficiamento das mineradoras, em níveis superiores aos de intervenção da CETESB (2005) de 5 ppm para Hg. As concentrações mais elevadas foram encontradas para Hg (10,3 a 18,5 ppm), para As (24,5 – 163 ppm), Cu (124 – 1.469 ppm) e Pb (719 – 1.465 ppm). Os autores recomendam a remediação do solo no entorno das instalações de beneficiamento da CRM, Chiapetta e Cerro Rico, as quais podem constituir fator de risco à saúde humana.

Os exemplos dados acima revelam que as atividades que vêm se desenvolvendo no âmbito do PGAGEM tendem a atingir um nível significativo embora ainda reste muito a ser feito. Normalmente, após a identificação e constatação de valores anômalos de elementos tóxicos que possam causar efeitos adversos à saúde das populações, espera-se que profissionais/instituições da saúde possam viabilizar a aplicação de técnicas de análise dos riscos aos quais as populações estão sujeitas. Os resultados tanto relativos à geoquímica quanto da parte médica devam impreterivelmente ser dados ao conhecimento dos órgãos responsáveis pela saúde pública, visando ações coordenadas para que não ocorram alar-des desnecessários.

É também aconselhável que, de acordo com a área estudada e o tipo de contaminação, sejam desenvolvidos em parceria com os órgãos de saúde, programas de comunicação de risco e de educação ambiental com a população afetada.

O PGAGEM pode servir de incentivo aos pesquisadores que compõem a REGAGEM para, através de suas instituições, estabelecerem parcerias com o SGB-CPRM ou com outras entidades, com a finalidade de pleitear recursos ante órgãos financiadores de pesquisas (CNPq, FINEP, Fundos de Pesquisa e Setoriais) visando a execução de novos projetos. Muitos outros projetos em áreas específicas e que exigem maior detalhamento podem ser propostos para regiões metropolitanas, bacias hidrográficas, em distritos mineiros e em zonas agrícolas especiais. Estes projetos podem ter a participação ativa de entidades de pesquisas federais, estaduais e municipais e universidades.

Convém destacar neste programa de geoquímica a importância da homogeneização nos procedimentos de coleta e análise das amostras, pelas instituições e pesquisadores, de forma a alimentar o banco de dados de todo o Brasil, disponível e acessível na internet para toda a comunidade científica e público em geral.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em paralelo à execução do PGAGEM e considerando que a Geologia Médica ainda é uma atividade inovadora e desconhecida no Brasil, os participantes da REGAGEM têm realizado inúmeras atividades de divulgação, incluindo a distribuição de impressos, em português e inglês, realização de palestras, cursos e participação em mesas-redondas em congressos e simpósios, relacionados a geologia, recursos hídricos, meio ambiente e da área médica, assim como em semanas de geologia promovidas por graduandos do curso de geologia em diversas universidades do país.

A Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP e a Pontifícia Universidade Católica de Goiás – PUC/GO, já incluíram em seus programas de pós-graduação alguns conteúdos de Geologia Médica. Vislumbra-se para o futuro uma inserção crescente da nova disciplina nos cursos de graduação e pós-graduação de geologia e de medicina, contando-se para isso com a difusão do livro texto “Essentials of Medical Geology” recém-publicado. Recentemente, foram adquiridos exemplares desse livro e distribuídos entre os profissionais do Serviço Geológico do Brasil – CPRM e pesquisadores de diversas instituições e regiões do país.

Os dados e fatos relatados acima denotam que a Geologia Médica no Brasil vem tendo um acentuado crescimento a partir de 2003, devido principalmente à criação da rede de discussão REGAGEM, à execução do programa nacional de pesquisa PGAGEM e manutenção de website próprio. Partindo de menos de uma dezena de pesquisadores em 2000, estima-se que, atualmente, devam estar atuando na área de Geologia Médica aproximadamente 80 pesquisadores no Brasil. Para o

contínuo fortalecimento dessa área, continuarão a ser importantes os encontros científicos periódicos e a realização de minicursos que doravante deverão contar com o apoio da Associação Internacional de Geologia Médica – IMGA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARVALHO F.M.; BARRETO, M.L.; SILVANY NETO, A.M.; WALDRON, H.A.; TAVARES, T.M. Multiple causes of anaemia amongst children living near a lead smelter in Brazil. *Sci Total Environ*, Amsterdam, v. 35, n. 1, p. 71-84, Apr. 1984.
- CARVALHO, F.M.; SILVANY-NETO, A.M.; TAVARES, T.M.; LIMA, M.E.; WALDRON, H.A. Lead poisoning among children from Santo Amaro, Brazil. *Bull Pan Am Health Organ*. Washington, v. 19, n. 2, p. 165-175, 1985.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Decisão de Diretoria No 195/2005*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 01 jun. 2006.
- CORTECCI, G. *Geologia e Salute*. Disponível em: <<http://www.dst.unipi.it/fist/salute/salute.htm>>. Acesso em 31 jul. 2006.
- CUNHA, F.G. *Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil*. 2003. 111p. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- EMSLEY, J. *Nature's Building Blocks : an A-Z guide to the elements*. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- FIGUEIREDO, B.R. A contaminação ambiental e humana por chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR). Com ciência, Campinas, n. 71, nov. 2005. Disponível em: <<http://www.comciencia.br>>. Acesso em: 31 jul. 2006.
- FIGUEIREDO, B. R. *Estudo geoquímicos e ecotoxicológicos do Vale do Ribeira*. [S.l.]: FAPESP; UNICAMP; IAL; UEL; CPRM, 2005. 1 CDROM. Projeto Paisagens Geoquímicas e Ambientais do Vale do Ribeira.
- FRIZZO, S. J. Elementos químicos em águas de abastecimento público no Estado do Ceará. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON MEDICAL GEOLOGY, 2005, Rio de Janeiro. [Trabalhos apresentados]. Rio de Janeiro: CPRM, 2006.
- GARRET, R.G. Natural distribution and abundance of elements. In: SELENIUS, O. (Ed). *Essentials of Medical Geology: impact of the natural environment on public health*. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 17-41.
- GRAZIA, C. A.; PESTANA, M.H. D. Contaminação por Mercurio Antrópico em Solos e Sedimentos de Corrente de Lavras do Sul – RS – Brasil.

- In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON MEDICAL GEOLOGY, 2005, Rio de Janeiro. [*Trabalhos apresentados*]. Rio de Janeiro: CPRM, 2005.
- LACAZ, C.S. Conceituação: atualidade e interesse do tema: súmula histórica. in: In: LACAZ C.S. et al (Eds), *Introdução à Geografia Médica do Brasil*. São Paulo: Edgard Blücher; EDUSP, 1972. P.1-22.
- LICHT, O.B. *A Geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. Curitiba, 2001. 236 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental)-Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- LINS, C. A C. 2002. *Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica*. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem>>. Acesso em: 31 jul. 2006.
- MACAMBIRA E. B.; VIGLIO E. P. Caracterização geoquímica das águas de sistema de abastecimento público da Amazônia Oriental. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON MEDICAL GEOLOGY, 2005, Rio de Janeiro. [*Trabalhos apresentados*]. Rio de Janeiro: CPRM, 2005.
- MARMOS, J.L.; AGUIAR, C.J.B.; Avaliação do nível de contaminação das águas subterrâneas da cidade de Parintins - AM - Brasil. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON MEDICAL GEOLOGY, 2005, Rio de Janeiro. [*Trabalhos apresentados*]. Rio de Janeiro: CPRM, 2005.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.F.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, [Amsterdam], v. 15, n. 2, p. 181-190, fev. 2000.
- OLIVEIRA, J.E. Implicações de radioelementos no meio ambiente, agricultura e saúde pública em Lagoa Real, Bahia, Brasil. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON MEDICAL GEOLOGY, 2005, Rio de Janeiro. [*Trabalhos apresentados*]. Rio de Janeiro: CPRM, 2005.
- PAOLIELLO, M.M.B. *Exposição humana ao chumbo e cádmio em áreas de mineração, Vale do Ribeira, Brasil*. 2002. 173p. Tese (Doutorado em Saúde Coletiva)- Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- SAKUMA, A. M. *Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil*. 2004. 197p. Tese (Doutorado em Saúde Coletiva)- Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- SAMPAIO, A.A. Geografia do bócio endêmico no Brasil. In: LACAZ C.S. et al (Eds), *Introdução à geografia médica do Brasil*. São Paulo: Edgard Blücher; EDUSP, 1972. P.477-488.
- SANTOS, E.C.O.; JESUS, I.M.; BRABO, E.S.; FAYAL, K.F.; LIMA, M.O. Exposição ao mercúrio e ao arsênico em Estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 171-185, jun. 2003.
- SELINUS, O.; ALLOWAY, B.; CENTENO, J.A.; FINKELMAN, R.B.; FUGE, R.; LINDH, U.; SINGH, H.; SMEDLEY, P. *Essentials of Medical Geology*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005.
- SINGH, H. *Theoretical Basis for Medical Geology*. Disponível em: <<http://home.swipnet.se/medicalgeology/PDF/MedGeo.pdf>>. Acesso em: 01 ago. 2006.
- SKINNER, H.C.W.; BERGER, A.R (Ed.). *Geology and Health: closing the gap*. Oxford: Oxford University Press, 2003.

# EPIDEMIOLOGIA E GEOLOGIA MÉDICA

Eduardo Mello De Capitani  
Departamento de Clínica Médica  
Centro de Controle de Intoxicações  
Faculdade de Ciências Médicas  
Universidade Estadual de Campinas

## INTRODUÇÃO

A geologia médica é definida por Selinus (2005) como “a ciência que lida com as relações entre fatores geológicos naturais e saúde humana e animal”. Segundo esse autor, é também “... a ciência que visa entender a influência de fatores ambientais ordinários na distribuição geográfica de tais problemas de saúde”. A palavra “fator” e a expressão “problemas de saúde” nessa definição nos levam ao conceito de “causa e efeito”, que por sua vez, na área de saúde, leva ao conceito de “epidemiologia”.

A epidemiologia é a disciplina que “estuda como as doenças, ou eventos relacionados ao binômio saúde-doença, se distribuem nas populações e quais os fatores que determinam essa distribuição” (Gordis, 1996). Assim, a epidemiologia tem por base estudar todos os fatores possíveis envolvidos no complexo saúde-doença, tais como, genéticos, infecciosos, relacionados a hábitos de vida (incluindo tipo de alimentação, tabagismo, consumo de álcool, padrão de prática de exercícios físicos, etc.), ocupacionais, além dos relacionados com o meio ambiente (incluindo os fatores geológicos naturais, escopo da geologia médica, e os antropogênicos).

São poucas as doenças de causa ambiental que são patognomônicas no sentido de que apenas aquela exposição específica está relacionada àquele grupo de sinais e sintomas. Em geral, várias substâncias ou elementos químicos podem produzir o mesmo tipo de sintomatologia ou doença. Da mesma forma, são inúmeras as possibilidades de fatores ocupacionais, genéticos e de hábitos pessoais causarem os mesmos problemas (Nielsen & Jensen, 2005).

Assim, para qualquer estudo relacionado à geologia médica, no qual nos defrontaremos com a necessidade de definir se determinado fator geológico natural está associado ou não de forma causal com os agravos à saúde observados, o concurso da epidemiologia é essencial.

A epidemiologia parte do pressuposto que a doença não ocorre aleatoriamente, ao contrário, sua ocorrência está ligada a características específicas daquela população. A definição de uma causa relacionada a um fator geológico natural, ou ambiental ordinário, como colocam Selinus (2005), passa necessariamente pelo estudo epidemiológico daquela situação específica, no qual a hipótese geológica será uma dentre outras possíveis, num primeiro momento.

## OBJETIVOS DA EPIDEMIOLOGIA

Os estudos epidemiológicos têm por objetivo (Gordis 1996):

- a) identificar a etiologia (ou causa), e os chamados fatores de risco para a ocorrência da doença em investigação, tentando definir a forma de transmissão ou a via de exposição, por exemplo;
- b) determinar a extensão da doença dentro da comunidade;
- c) estudar a história natural da doença (por exemplo, se a apresentação do evento é aguda, subaguda, crônica, qual a duração do problema, qual o prognóstico quanto à cura, cronificação, seqüelas, e morte);
- d) estudar a mudança da distribuição das doenças ao longo do tempo, como mudanças no padrão de mortalidade, mudança na incidência da doença com relação ao sexo e faixas etárias, expectativa de vida, etc.
- e) avaliar medidas terapêuticas e preventivas;
- f) com os resultados dos estudos, fundamentar políticas públicas e decisões sobre regulação relacionadas a problemas de contaminações ambientais, por exemplo.

## ABORDAGEM EPIDEMIOLÓGICA

Os estudos epidemiológicos se iniciam, em geral, descrevendo as situações a partir de dados de incidên-

cia e prevalência disponíveis, ou coletados especialmente.

Incidência de uma doença ou evento de saúde é definida como o número de casos novos sobre o número de pessoas expostas ao risco naquela comunidade (bairro, cidade, estado, país, continente, etc.) por período de tempo (em geral por ano, ou durante epidemias, por mês ou semana).

Prevalência diz respeito ao número de casos acumulados durante certo período de tempo, incluindo os incidentes, e os que cronicaram ou ainda não se curaram. Estes seriam os dados referentes à morbidade.

Morbidade é “um termo genérico usado para designar o conjunto de casos de uma dada afecção ou a soma de agravos à saúde que atingem um grupo de indivíduos” (Pereira, 2000). As estimativas de morbidade de uma dada população são baseadas em diversas fontes de registro, como dados de prontuários de serviços de saúde; notificação compulsória de determinadas doenças (em geral as infecto-contagiosas); registros especiais de doenças como câncer, tuberculose, AIDS, lepra; arquivos de laboratórios de anatomia-patológica; dados de internações do SUS (Sistema Único de Saúde), e outras fontes. A qualidade desses dados está sempre relacionada ao grau de cobertura desses registros e à qualidade da assistência médica fornecida.

Dados sobre mortalidade são também extremamente importantes e, dependendo da situação, podem ter mais relevância epidemiológica que os dados de morbidade.

Os dados de mortalidade estão baseados em registros feitos a partir dos atestados ou declarações de óbito, padronizadas internacionalmente, nos quais devem constar informações sobre: a) a causa básica da morte (ou seja, a doença ou lesão que desencadeou a série de acontecimentos patológicos, e que redundou diretamente na morte); b) complicações eventuais ocorridas; e c) outros estados patológicos significativos que não tenham tido relação direta com a morte.

A padronização no preenchimento das declarações de óbito trouxe grandes benefícios quanto à possibilidade de comparação de dados em nível internacional. Ocorre que a qualidade do preenchimento ainda é um grande problema em todo o mundo, sendo dependente do nível de assistência médica local, do treinamento específico dado aos médicos, do interesse pessoal do médico, da padronização dos termos médicos, etc.

Assim, frente a dados de morbidade ou mortalidade, existe a necessidade de se perguntar, primeiramente, se os dados são reais, ou seja, se são representativos da situação de saúde daquela população, e se são comparáveis com outras regiões (qualidade da coleta, grau de cobertura de saúde daquela população, etc.).

Qualquer inferência sobre relação causal entre determinado fator (ambiental, ocupacional, genético, relacionado a hábitos alimentares, etc.), que for feita ao final de um estudo epidemiológico deverá estar referenciada à qualidade do dado de morbidade e mortalidade inicial.

Com relação à definição da etiologia de determinado agravo à saúde, o investigador deve proceder seguindo duas etapas essenciais ao raciocínio epidemiológico: 1º) determinar se existe uma ASSOCIAÇÃO entre um fator (por exemplo, determinada exposição ambiental) e um agravo à saúde e, 2º) no caso de haver uma associação, derivar inferências apropriadas sobre a existência de RELAÇÃO CAUSAL na associação, seguindo critérios de julgamento já bem definidos (ver adiante).

### Tipos de estudos (desenhos) epidemiológicos

Os estudos epidemiológicos podem ser divididos didaticamente em observacionais e experimentais (Quadro 1). Os estudos observacionais são divididos em descritivos, de um lado, e analíticos, de outro.

Os estudos experimentais em epidemiologia limitam-se basicamente aos chamados ensaios clínicos terapêuticos controlados, usados para avaliar a eficácia de novos medicamentos ou tratamentos, nos quais se tenta controlar todas as variáveis interferentes no processo de tratamento, selecionando adequadamente os doentes, definindo critérios de diagnóstico da doença, determinando doses de exposição, e estabelecendo o tipo de resultado que se espera de um novo medicamento ou tratamento em comparação com o tradicional, ou mesmo com o tratamento placebo (medicamento sem princípio ativo, por exemplo).

Quadro 1 – Tipos de estudos epidemiológicos.

|   |
|---|
| OBSERVACIONAIS  |
| 1. Descritivos (descrevem a situação e geram hipóteses de relação causal) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prevalência / incidência</li> <li>• Estudos Transversais (<i>cross sectional</i>)</li> <li>• Estudos Ecológicos</li> </ul> |
| 2. Analíticos (investigam a causa) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Estudos caso-controle (retrospectivos)</li> <li>• Estudos de coorte (seguimento prospectivo)</li> </ul>   |
| EXPERIMENTAIS   |
| 1. Ensaios clínicos terapêuticos controlados<br>2. Intervenção na comunidade  |



Dentro da epidemiologia ambiental, os estudos experimentais têm apenas um representante, que é o estudo de intervenção na comunidade. Tal estudo tem utilidade quando se propõe, por exemplo, adicionar determinado suplemento vitamínico, ou elemento químico na dieta ou na água potável de certas populações, baseado em estudos preliminares mostrando efeito benéfico dessa suplementação (exemplo do iodo no sal, flúor na água potável, etc.). Os estudos experimentais, sejam eles clínicos com novos medicamentos, sejam eles de intervenção comunitária, devem levar em conta e respeitar diversos aspectos éticos envolvidos em seu planejamento e execução.

Dentro dos estudos observacionais, ou seja, sem intervenção experimental, temos dois tipos básicos, os descritivos e os analíticos. Os estudos descritivos, como o nome diz, descrevem as situações e geram hipótese de eventuais associações estatísticas ou epidemiológicas entre determinados fatores e os agravos à saúde em estudo. Investigam a incidência e a prevalência dos problemas em questão e têm, em geral, um caráter de corte transversal no tempo, ou seja, estudam a situação dentro de um limite estreito de tempo, realizando um retrato estático da situação naquele momento. Investigando os fatores que podem estar relacionados com os agravos de saúde, esses estudos geram hipótese de relação causal a partir de associações existentes entre variáveis. Não têm, no entanto, poder de estabelecer correlações causais na grande maioria das situações epidemiológicas.

Inferências de tipo causal são mais fáceis de serem feitas utilizando desenho de tipo analítico. Num estudo de tipo analítico, testa-se a hipótese de associação causal gerada pelo estudo descritivo. Para isso, dispõe-se de três subtipos básicos de estudos, que serão utilizados dependendo das características do agravo à saúde que se está estudando, e do tipo e características da exposição em questão.

Num estudo observacional analítico de tipo caso-controle, o pesquisador parte do agravo diagnosticado (uma doença específica, um sintoma, um resultado de exame complementar, etc.) e tenta definir que tipo de fator está associado causalmente com ele de forma retrospectiva. O desenho básico desse tipo de estudo envolve o agrupamento de vários indivíduos com o mesmo problema (“casos”) que será comparado com outro agrupamento de indivíduos com um tipo de problema diferente (“controles”). Nos dois grupos serão pesquisados os mesmos fatores (variáveis relacionadas à alimentação, ocupações passadas, *hobbies*, uso de medicamentos, hábitos, procedência geográfica, etnia, etc.). O fator ou variável que predominar de forma significativa no grupo de estudo (“casos”) poderá ser imputado como provável fator causal, caso preencha a maioria dos crité-

rios epidemiológicos de causação estabelecidos por Hill (1965), e discutidos mais adiante.

Num estudo analítico de tipo coorte, parte-se da exposição comum de determinado grupo populacional e busca-se a ocorrência do agravo à saúde ao longo do tempo, comparando a incidência deste agravo nesse grupo com um grupo populacional não exposto. Trata-se de um desenho prospectivo ao longo do tempo. São estudos trabalhosos e caros, pois envolvem problemas operacionais de toda ordem relacionados ao seguimento de grande número de pessoas por prolongados períodos de tempo (o período de tempo depende do tipo de agravo, se é de ocorrência aguda, subaguda ou crônica). Tome-se, por exemplo, o estudo de determinado tipo de câncer e exposição ambiental a um determinado elemento químico. Como o câncer é doença de ocorrência tardia, com tempos de latência longos, de 20 a 30 anos, pode-se ter uma idéia da dificuldade de se manter populações inteiras sendo acompanhadas ao longo de 30 ou 40 anos. Esse tipo de estudo é bastante poderoso no sentido de estabelecimento de relação denexo causal entre exposição e agravo à saúde.

Ainda dentro dos estudos observacionais temos os estudos ecológicos, que comparam dados populacionais, como peso, altura, peso ao nascer, dados nutricionais, prevalência de doenças, parâmetros laboratoriais específicos, entre duas populações em áreas geográficas diferentes, ou mesmo comparando esses dados na mesma população, mas em épocas diferentes. Esse tipo de estudo tem muito de descritivo, gerando hipóteses de relação causal que deverão ser testadas usando-se outros desenhos mais apropriados. A diferença com os estudos descritivos básicos é que não coleta dados individuais. São bastante úteis na avaliação de impacto de medidas de intervenções populacionais, como programas de saúde, por exemplo (Kleinbaum *et al*, 1982).

## CRITÉRIOS DE ASSOCIAÇÃO CAUSAL

Frente a uma associação estatisticamente significativa entre uma variável (fator estudado) e a doença ou agravo à saúde (questão), a decisão se ela é causal ou não, passa por uma série de considerações lógicas, que devem ser estudadas com cuidado. Para facilitar, e até mesmo padronizar esse raciocínio, Hill estabeleceu uma lista de critérios de causação (pouco modificados ao longo dos anos) que devem ser preenchidos para se considerar uma associação entre variáveis como de nexocausal (Hill, 1965; Gordis, 1996). O Quadro 2 expõe esses critérios e seus significados de forma didática. Para detalhamento e exemplificação de cada um deles, remeto o leitor à bibliografia citada no final deste texto. Esses critérios permanecem basicamente os mesmos até hoje, apesar de modificados por outros autores no

Quadro 2 – Critérios de julgamento da associação causal em estudos epidemiológicos

|  |   |
|--|---|
| <p>Relação Temporal</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a causa deve sempre preceder o efeito</li> </ul>  | <p>Especificidade</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>o efeito observado não deve ocorrer sem a exposição à causa presumida (o não preenchimento deste critério não deve negar a relação de causa e efeito definida pelos outros critérios)</li> </ul> |
| <p>Força da Associação</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>quanto maior o risco relativo (RR) ou a razão de chance (OR), maior a força da associação causal</li> </ul>  | <p>Coerência com o conhecimento atual</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a associação causal não deve conflitar com fatos já estabelecidos</li> </ul>   |
| <p>Relação de Dose-Resposta</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>o risco de adoecer deve aumentar com o aumento da dose de exposição (numa mesma população, o grupo de pessoas mais exposto deve ter a maior incidência de agravos à saúde)</li> </ul> | <p>Consideração de Explicações Alternativas</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>interpretação de uma associação causal deve passar pela discussão de todos os possíveis fatores de confundimento envolvidos</li> </ul>                                 |
| <p>Consistência (replicação dos achados)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a relação causal observada neste estudo deve ser replicada em outros estudos</li> </ul>  | <p>Cessação da Exposição</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>se um fator é causa de uma doena, espera-se que o afastamento desse fator reduza ou elimine a ocorrência dessa doena</li> </ul>   |
| <p>Plausibilidade Biológica</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>a relao causal deve estar baseada em mecanismos biológicos reconhecidos</li> </ul>   | <p>Analogia</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>semelhana com outra associao causal aceita anteriormente</li> </ul>  |

sentido de dar melhor clareza. O não cumprimento de todos os critérios não necessariamente exclui a possibilidade de nexos causal, mas enfraquece, mais ou menos, a inferência causal possível na situao.

Este texto não tem a inteno de substituir a busca de informaoes mais aprofundadas em inúmeros livros textos de epidemiologia existentes. Ele tem apenas a inteno de levantar a discussão sobre a complexidade da epidemiologia envolvida em estudos de geologia médica que por ventura venham a ser desenvolvidos em nosso meio. Além dos aspectos metodológicos e lógicos envolvidos no planejamento e execuo de estudos epidemiológicos, deve-se sempre levar em conta os aspectos  ticos que qualquer tipo de estudo possa acarretar nas populaoes envolvidas. Não foi motivo deste texto levantar essa discussão, mas ela deve estar presente sempre que se planeje estudos desse tipo, que devem passar obrigatoriamente pela avaliao dos comitês de  tica das instituioes de pesquisa envolvidas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GORDIS, L. *Epidemiology*. Philadelphia: W.B. Saunders, 1996.
- HILL, A.B. The environment and disease: association or causation? *Proc. R. Soc. Med.*, [S.l.], v. 58, p. 295, 1965.
- KLEINBAUM, D.G.; KUPPER, L.L.; MORGENSTERN, H. *Epidemiologic Research: principles and quantitative methods*. New York: John Wiley and Sons, 1982.
- NIELSEN, J.B.; JENSEN, T.K. Environmental epidemiology. In: SELINUS, O. (Ed). *Essentials of Medical Geology: impacts of the natural environment on public health*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005. p.529-540.
- PEREIRA, M.G. *Epidemiologia: teoria e prática*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001.
- SELINUS, O. (Ed). *Essentials of Medical Geology: impacts of the natural environment on public health*. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005.

# VIGILÂNCIA EM SAÚDE RELACIONADA A QUÍMICOS NO ÂMBITO DO SISTEMA ÚNICO DE SAÚDE

*Guilherme Franco Netto, Médico, Ph.D.*  
Coordenador Geral de Vigilância em Saúde Ambiental  
Secretaria de Vigilância em Saúde  
Ministério da Saúde

A Constituição Federal do Brasil, promulgada em 1988, estabelece um conjunto de deveres e direitos fundamentais à melhoria da qualidade de vida da população brasileira.

O Capítulo da Saúde, posteriormente estabelecido e ampliado na Lei nº 8080, conhecida como a Lei do Sistema Único de Saúde – SUS, determina que a saúde é um direito da cidadania e um dever do Estado, baseado em princípios que assegurem o universal acesso da população a serviços de promoção, prevenção, atenção e recuperação da saúde.

A complexidade da vida contemporânea, em que coexistem o desenvolvimento e a aplicação de ciência e tecnologia em larga escala e profunda iniquidade econômica e social, traduz-se em múltiplos novos riscos à saúde, seja nos ambientes formais e informais de trabalho, seja nos ambientes domésticos, bem como nos ambientes públicos e comunitários.

Nesse contexto, a exposição humana a substâncias químicas é cada vez maior, e decorre de diversas atividades e fontes: produtos e serviços que os contêm; atividades laborais que os produzem e manipulam (extração mineral, processamento e transformação industrial); disposição inadequada de resíduos; contaminação ambiental de corpos d'água, atmosfera e solos, entre outros.

Iniciativas internacionais, no âmbito das Nações Unidas, têm demonstrado a importância de que o tema da segurança química seja adequadamente tratado. Assim, protocolos e compromissos tais como o Fórum Internacional de Segurança Química, o banimento de Produtos Orgânicos Persistentes, o Informe Prévio de Comercialização de Químicos, a Regulação Internacional do Transporte de Resíduos Perigosos, e mais recen-

temente, a Estratégia Global de Segurança Química, visam reduzir os riscos à saúde e ao ambiente, por meio de mecanismos de controle das substâncias químicas ao longo de seus ciclos de vida.

No Brasil, a Comissão Nacional de Segurança Química, CONASQ, presidida pelo Ministério do Meio Ambiente, da qual o Ministério da Saúde é integrante, expressa as preocupações e iniciativas do governo e da sociedade brasileira nesse tema.

O Ministério da Saúde vem se estruturando e organizando serviços na direção de colaborar com a estratégia da segurança química. Dentre estes, destaca-se o Programa Nacional de Vigilância em Saúde Relacionada a Substâncias Químicas – VIGIQUIM, que está em fase de estruturação.

O VIGIQUIM consiste na detecção, conhecimento, mapeamento e no monitoramento de populações expostas a substâncias químicas de reconhecido interesse à saúde em razão de seus efeitos prejudiciais. Na presente fase, foram eleitos cinco (5) contaminantes prioritários: amianto; agrotóxicos; benzeno; chumbo e mercúrio.

Outra iniciativa é o Programa Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Áreas com Solos Contaminados – VIGISOLO, o qual consiste na detecção, conhecimento, mapeamento e monitoramento de populações expostas a áreas com solos contaminados. A análise dos dados obtidos pelo Ministério da Saúde, informa que existem pelo menos 689 áreas que exigem a aplicação de metodologia de avaliação de risco à saúde.

Os padrões de controle do risco à saúde relacionada à contaminação da água por químicos são regulados pela Portaria MS nº 518. A sua aplicação e monitoramen-

to é exercida pelo Programa Nacional de Vigilância em Saúde Relacionado à Qualidade da Água Para Consumo Humano – VIGIÁGUA.

Com essas iniciativas, dentre outras já existentes, o Ministério da Saúde, em cooperação com diversos mi-

nistérios, está efetivamente contribuindo com a construção de uma forte agenda de segurança química no Brasil, voltada a assegurar com que a defesa da saúde e do meio ambiente sejam consideradas no desenvolvimento econômico.

# GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR DE SUPERFÍCIE NA DELIMITAÇÃO DE RISCOS E IMPACTOS AMBIENTAIS, ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

Otávio.A.B Licht, otavio@pr.gov.br  
Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR

## INTRODUÇÃO

Um correto diagnóstico ambiental passa, necessariamente, pelo conhecimento adequado do quimismo do meio físico. Essas características são identificadas por meio de levantamentos baseados na coleta de amostras de diversos meios, como água e sedimentos de fundo de bacias hidrográficas e solos. Mapas geoquímicos apresentam a distribuição dos elementos e compostos químicos em amostras de materiais naturais representando o somatório dos efeitos de fontes naturais ou antrópicas. Por esse motivo, têm sido considerados como instrumentos básicos para investigações ambientais multipropósito, incluindo geomedicina, geologia médica e a ecotoxicologia. A compilação de dados geoquímicos produzidos por projetos de exploração mineral e a elaboração de mapas geoquímicos integrados pode ser a primeira abordagem para indicação de áreas de risco à saúde. Entretanto, a aplicação correta dos mapas geoquímicos na investigação das correlações entre a geoquímica ambiental e doenças endêmicas será atingida apenas se os dados analíticos forem produzidos e interpretados considerando a biodisponibilidade dos elementos e compostos químicos. Extrações fracas em amostras de sedimentos ativos de drenagem e determinação de íons em amostra de água filtrada são adequa-

das a esse propósito, já que identificam a fração do conteúdo total do elemento, capaz de ser absorvida pela cadeia alimentar. A comparação dos mapas geoquímicos de alguns elementos determinados em amostras de água e de sedimentos de fundo, bem demonstra esse conceito e assim como as diferenças notáveis entre as espécies químicas em ambos meios amostrais (Figuras 7, 8, 9 e 10). A determinação da maior quantidade possível de variáveis analíticas (parâmetros físico-químicos, íons, elementos e óxidos) com os mais baixos limites de detecção possíveis, possibilitará constituir uma poderosa base de dados para a confecção de mapas de distribuição dessas variáveis. Com isso, as mais variadas interpretações são possíveis e relações de causa-efeito são obtidas quando os dados geoquímicos são comparados com a distribuição espacial de parâmetros de mortalidade humana e animal, fertilidade agrícola, fontes pontuais e dispersas de poluição, entre outros. Dessa forma, essas interpretações multi e transdisciplinares têm como resultado, desde a delimitação de áreas com potencial para a prospecção mineral até a delimitação de áreas de risco à saúde. A associação do flúor com a ocorrência de fluorose dentária bem como cloretos e brometos como indicadores de áreas de risco para câncer de fígado são relações já definidas no Estado do Paraná. Outras investigações tornam-se necessárias para

estabelecer o real significado sanitário de algumas áreas de risco indicadas pelo bário, potássio, cálcio, alumínio em águas, chumbo, lantânio, cádmio e mercúrio em sedimentos ativos de drenagem e nos solos.

## LOCALIZAÇÃO

O Estado do Paraná situa-se na região sul do Brasil e ocupa uma superfície de 199.575 km<sup>2</sup> (ITCF, 1987 *apud* Licht, 2001a). Ao Norte, limita-se com o Estado de São Paulo, a Leste com o Oceano Atlântico, ao Sul com o Estado de Santa Catarina, a Sudoeste com a República da Argentina, a Oeste com a República do Paraguai e a Noroeste com o Estado de Mato Grosso do Sul (Figura 1). A Folha Curitiba (SG-22-X-D-I, 1:100.000) está localizada na região metropolitana de Curitiba, e abrange a metade norte da área urbana, além das cidades de Rio

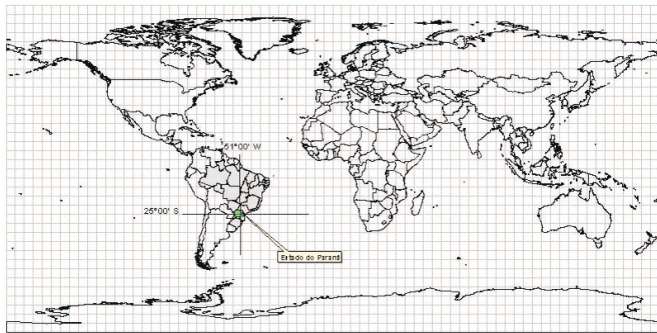


Figura 1 – Localização do Estado do Paraná.

Branco do Sul, Almirante Tamandaré, Colombo, Piraquara, Pinhais e São José dos Pinhais (Figura 2).

## OS LEVANTAMENTOS GEOQUÍMICOS

Levantamentos geoquímicos têm sido aplicados extensivamente desde a década de 30, direcionados à prospecção mineral, sendo inúmeros os casos de sucesso em todas as regiões e ambientes do planeta. No Estado do Paraná, levantamentos geoquímicos têm sido empregados desde a década de 70, por diversas organizações estatais e privadas, possibilitando a descoberta de diversas ocorrências e mineralizações, como a jazida de fluorita de Volta Grande e os graisens mineralizados a W-Sn do Cantagalo. Em 1995, por iniciativa da Mineraias do Paraná S.A. – MINEROPAR, foi iniciado o Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade do Estado do Paraná, baseado na coleta de 696 amostras de água e de sedimentos ativos de drenagem de bacias hidrográficas planejadas de forma a cobrir completamente os 200.000 km<sup>2</sup> do território estadual. Em 2002, foi realizada a segunda fase do levantamento, com a coleta de 307 amostras do horizonte B – dos solos em malha regular. O projeto obedece aos critérios e padrões do Mapa Geoquímico do Mundo, estabelecidos pelos projetos IGCP-259 e IGCP-360 (Darnley, 1995). Seguindo essas recomendações, a partir das amostras originais foram produzidas 43 amostras compostas, cada qual representando uma célula de 80 x 80 km da malha denominada GGRN (Global Geochemical Reference Network) (Figuras 3 e 4).

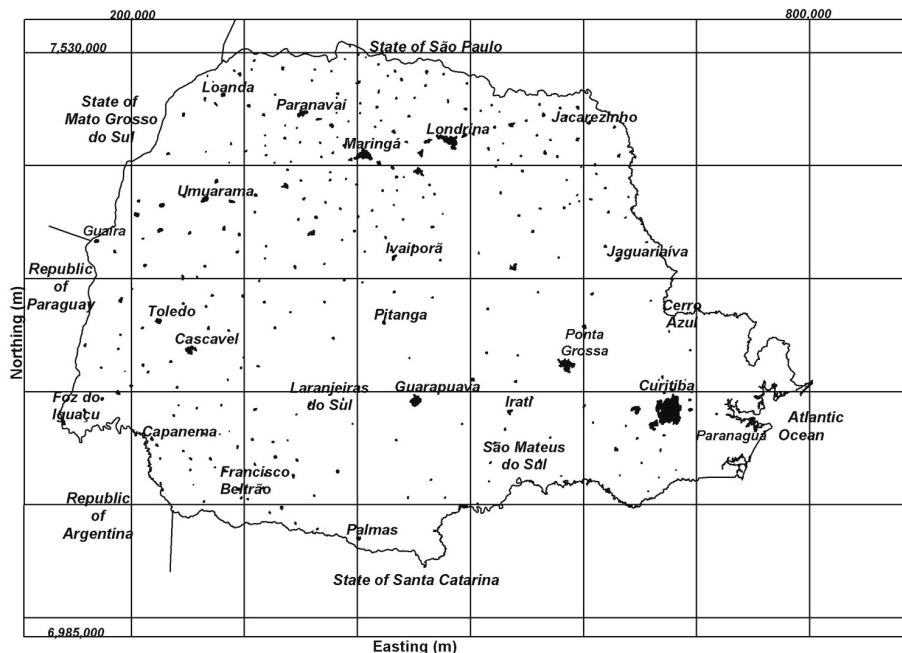


Figura 2 – Limites e principais centros urbanos do Estado do Paraná.

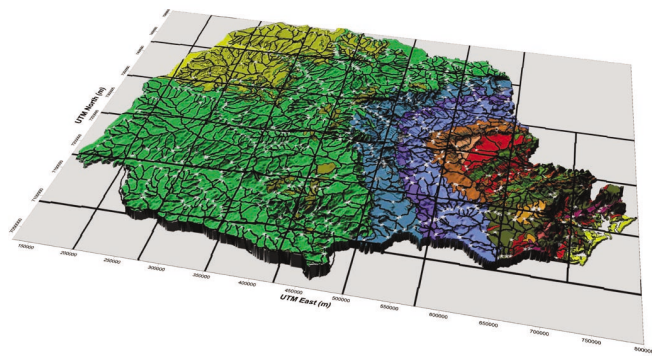


Figura 3 – As células GGRN no Estado do Paraná e as bacias e estações de coleta de sedimentos ativos de drenagem (Licht, 2001)

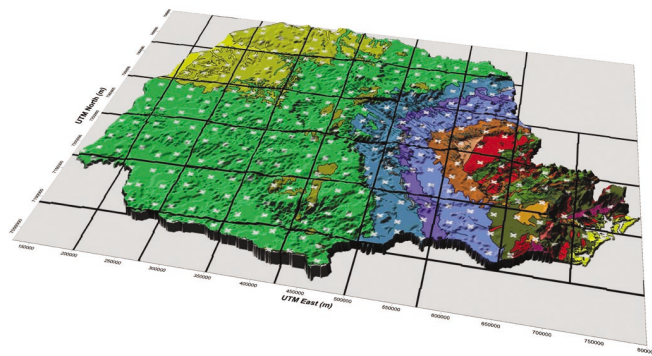


Figura 4 – As células GGRN no Estado do Paraná e as estações de coleta de solos – horizonte B, (Licht e Plawiak, 2005).

Já a campanha de amostragem geoquímica da Folha Curitiba, foi planejada e executada em 1995 em conjunto com a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, sendo coletadas 392 amostras de sedimentos ativos de drenagem em bacias hidrográficas que incluíram a zona densamente urbanizada de Curitiba e cidades limítrofes (Figuras 5 e 6).

### AS BASES DE DADOS GEOQUÍMICOS

**Água de bacias hidrográficas do Estado do Paraná** – As 696 amostras originais foram analisadas no Laboratório de Análises Mineraias – LAMIN/CPRM com determinação de  $Al^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Br^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{3-}$ ,  $Sr^{2+}$ , pH e condutividade (Licht, 2001b).

**Sedimentos de fundo de bacias hidrográficas do Estado do Paraná** – As 696 amostras originais foram analisadas no LAMIN/CPRM com determinação de Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn (Licht, 2001b). As 43 amostras GGRN foram analisadas no Laboratório do Institute of Geophysical and Geochemical Exploration – IGGE, localizado em Lanfang, R.P, China, com determi-

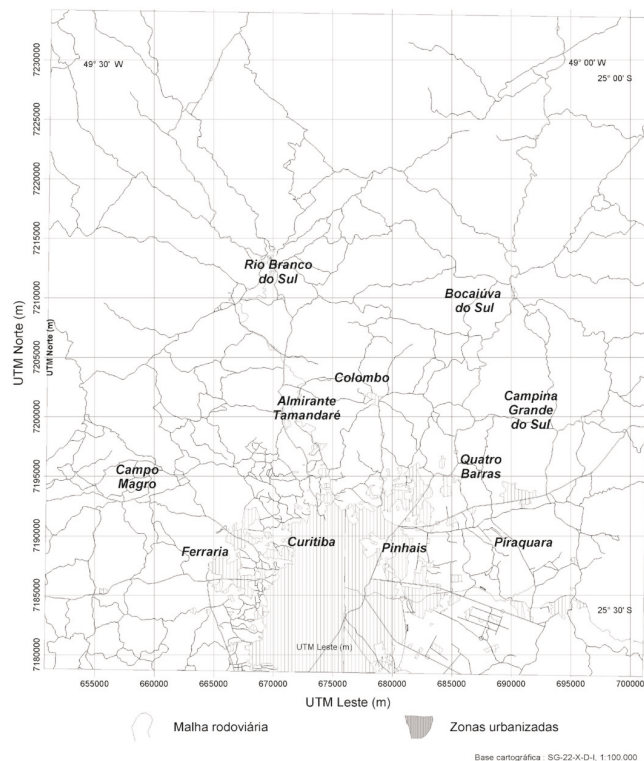


Figura 5 – Principais concentrações urbanas e rede viária da Folha Curitiba (SG-22-X-D-1) .

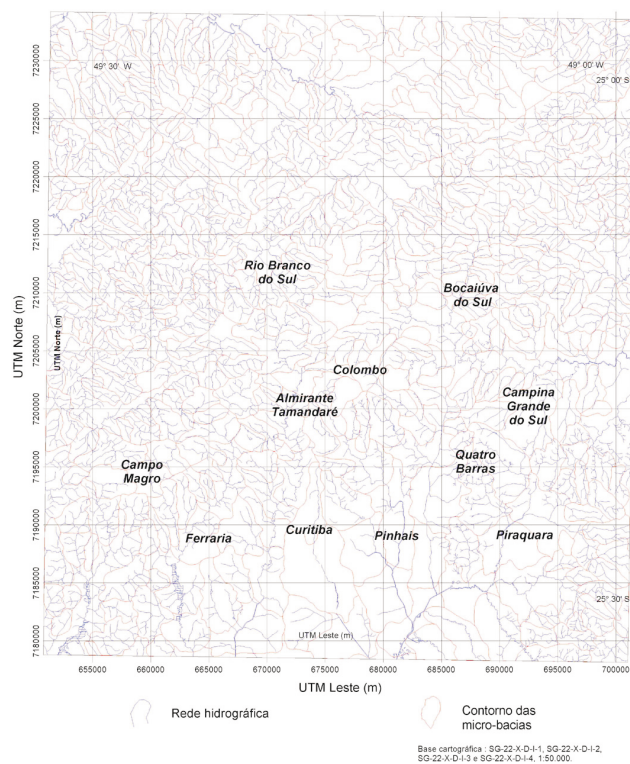


Figura 6 – Rede hidrográfica (azul) e as 392 microbacias (vermelho) da Folha Curitiba (SG-22-X-D-1).

nação de Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, CaO, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hg, Ho, I, K<sub>2</sub>O, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO<sub>2</sub>, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, com limites de detecção analíticos mais baixos que o Clarke respectivo (Licht, 2001a).

**Horizonte B – solos do Estado do Paraná** - As amostras GGRN foram analisadas no IGGE, sendo determinados Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, CaO, Cd, Ce, Cl, Co, C<sub>orgânico</sub>, Cr, Cs, C<sub>total</sub>, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K<sub>2</sub>O, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO<sub>2</sub>, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr com limites de detecção analíticos mais baixos que o Clarke respectivo. Além disso, foram determinados U, K, Th e contagem total por gamaespectrometria e susceptibilidade magnética, pelo Laboratório de Pesquisas Geofísicas Aplicadas - LPGA da Universidade Federal do Paraná - UFPR. Finalmente, no Laboratório de Solos e Tecidos Vegetais do Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR, foram determinados os parâmetros de química agrícola: pH, Al<sub>trocável</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, C, H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup>, Cu<sub>extraível</sub>, Zn<sub>extraível</sub>, Fe<sub>extraível</sub>, Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, B<sub>extraível</sub>, Al%, V% (Saturação de bases), T (Soma das cargas positivas trocáveis) e S (Somadas bases trocáveis) (Licht & Plawiak, 2005).

**Sedimentos de fundo de bacias hidrográficas da Folha Curitiba** – As 392 amostras foram analisadas no LAMIN/CPRM e em laboratório comercial, com determinação de Hg, Nb, F, Zr com extrações fortes e P, Cr, Li, W, As, V, Sc, Ni, K, Sr, La, Mg, Mn, Na, Y, Co, Pb, Cu, Ca, Zn, Al, Ba e Fe com extrações fracas (Licht, 2001c).

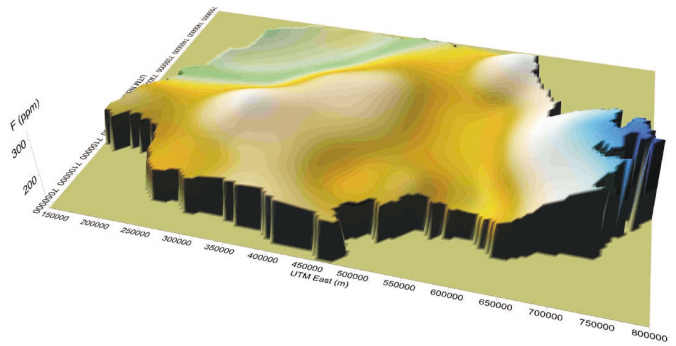


Figura 8 – Superfície geoquímica do F em 39 amostras GGRN (compostas de 698 amostras de sedimentos ativos de drenagem).

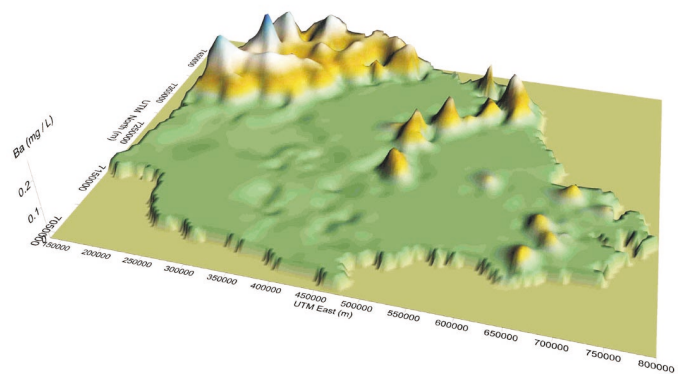


Figura 9 – Superfície geoquímica do Ba<sup>2+</sup> em 696 amostras de águas de bacias hidrográficas.

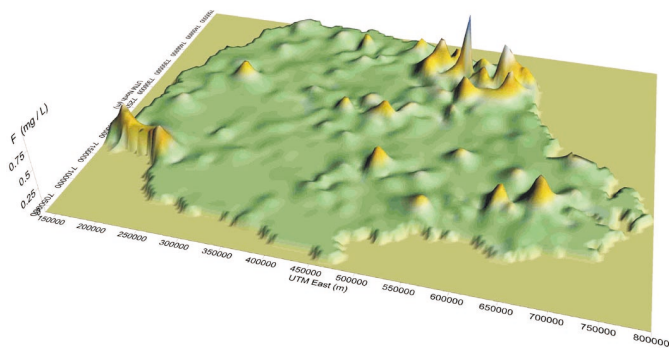


Figura 7 – Superfície geoquímica do F em 696 amostras de águas de bacias hidrográficas.

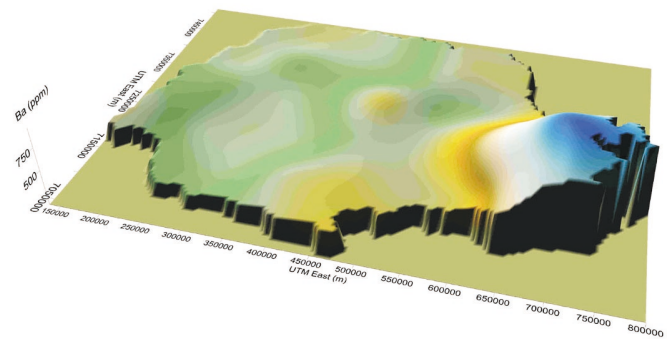


Figura 10 – Superfície geoquímica do Ba em 39 amostras GGRN (compostas de 698 amostras de sedimentos ativos de drenagem).



## RESULTADOS OBTIDOS

As interpretações realizadas até o momento com a base de dados geoquímicos produzida pelos levantamentos anteriormente descritos associados a dados sanitários e epidemiológicos, permitiram delinear com clareza as relações de causa – efeito em algumas áreas de risco à saúde. Referência especial deve ser feita para os fluoretos na água e a prevalência de fluorose dentária, e para os cloretos e brometos nas águas como indicadores de áreas de risco da prevalência e elevação das taxas de mortalidade por neoplasias hepáticas. Outros resultados estão sendo estudados buscando a delimitação mais precisa da área de risco que servirá de base para estudos

epidemiológicos, como é o caso do mercúrio em sedimentos de drenagem e solos. Outros estão ainda à espera de investigações mais detalhadas, como é o caso do lantânio, mercúrio e chumbo na região de Curitiba.

**Fluoretos e fluorose dentária** – é um exemplo concreto das relações de causa-efeito entre geologia e saúde humana. Sua comprovação foi baseada em duas investigações epidemiológicas realizadas na região flúor-anômala, previamente delimitada pelo levantamento geoquímico (Tabela 1).

A anomalia de aproximadamente 10.000 km<sup>2</sup>, localizada no norte do Estado do Paraná (Figura 11) abrange 47 municípios e uma população de aproximadamente 700.000 habitantes. É uma região onde a captação de

Tabela 1 – Prevalência e severidade de fluorose dentária em crianças em idade escolar na vila de São Joaquim do Pontal, município de Itambaracá, Paraná.

| N = 135 pacientes (Morita <i>et al.</i> , 1998) |          |             |        |          | N = 1129 pacientes (Cardoso <i>et al.</i> , 2001) |          |             |       |          |        |
|---|----------|-------------|--------|----------|---|----------|-------------|-------|----------|--------|
| Normal  | Duvidosa | Muito suave | Suave  | Moderada | Normal  | Duvidosa | Muito suave | Suave | Moderada | Severa |
| 52  | 5        | 31          | 38     | 9        | 410   | 30       | 478         | 165   | 41       | 5      |
| 38,52%  | 3,7%     | 22,96%      | 28,15% | 6,67%    | 36,3%   | 2,7%     | 42,3%       | 14,6% | 3,6%     | 0,4%   |

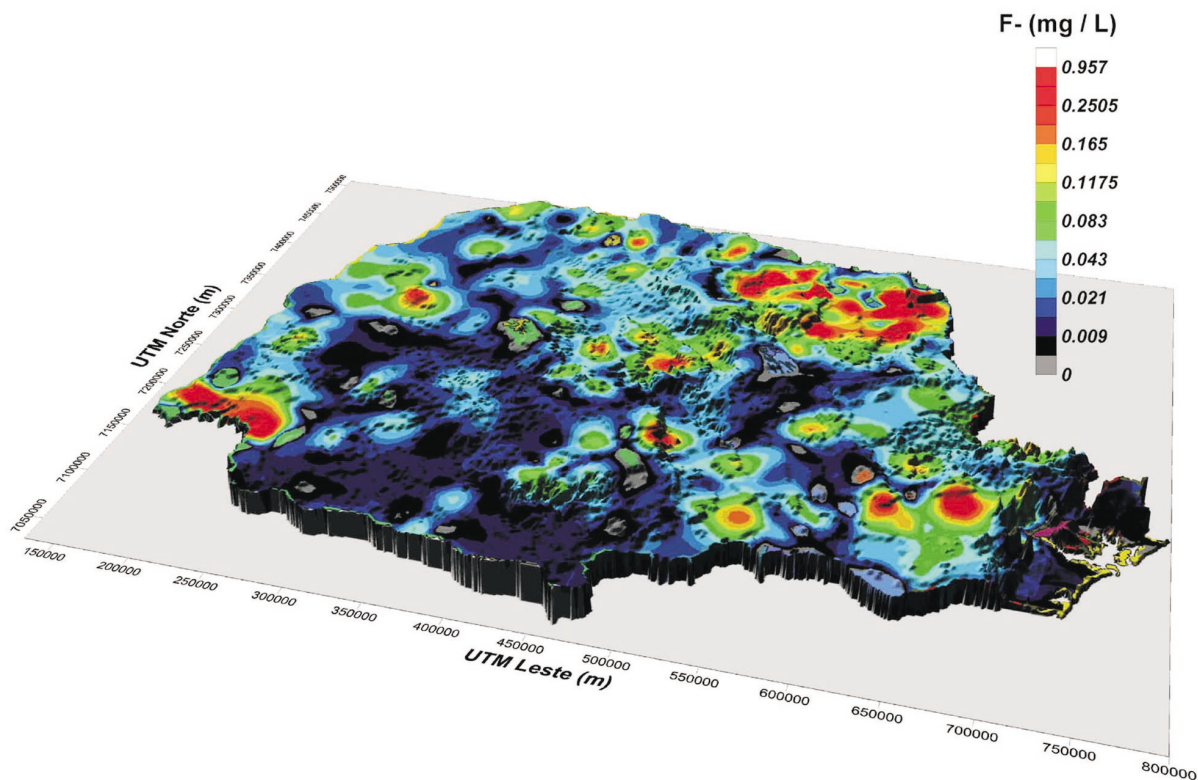


Figura 11 – Mapa geoquímico do F- (mg/L) nas águas de bacias hidrográficas. A área flúor-anômala localizada no norte do estado é a origem da elevada incidência de fluorose dentária em crianças.

água para consumo humano é freqüentemente feita por meio de poços tubulares profundos com teores elevados em fluoretos, atingindo 2,2 mg/L F<sup>-</sup>, causando sérios problemas sanitários com características endêmicas (Figura 12). A água das bacias hidrográficas também contém teores elevados, como foi identificado pelo Levantamento Geoquímico alcançando 0,9 mg/L F<sup>-</sup>.



Figura 12 – Os dentes da arcada superior estão corroídos pela ingestão continuada de água com doses elevadas de fluoretos.

**Brometos, cloretos e neoplasias hepáticas** - A região norte do Paraná, é produtora tradicional de café e de algodão (Figuras 13 e 14). Por muito tempo, até sua proibição legal, pesticidas clorados e bromados foram livremente aplicados no controle de pragas dessas culturas, formando um estoque / passivo ambiental de dimensões desconhecidas. Marzochi *et al.* (1976) já haviam identificado não só a prevalência mas também as elevadas taxas de óbito por neoplasias hepáticas (câncer de fígado) na região. Relacionaram esse problema de saúde com a aplicação de agrotóxicos, especialmente os clorados e os bromados.

O Levantamento Geoquímico identificou a existência de uma elevação do teor de fundo em cloretos e brometos nas águas de bacias hidrográficas (Figuras 15 e 16).

Com base nesses resultados e no Banco de Dados de Mortalidade do Ministério da Saúde - DATASUS, Licht (2001a) estabeleceu o relacionamento espacial entre as taxas de mortalidade, culturas e anomalias geoquímicas, considerando cloretos e brometos nas águas de superfície como indicadores geoquímicos para esse problema sanitário de características endêmicas.

A prevalência das neoplasias hepáticas bem como da elevação das taxas de mortalidade está realmente associada com a aplicação de agrotóxicos clorados e

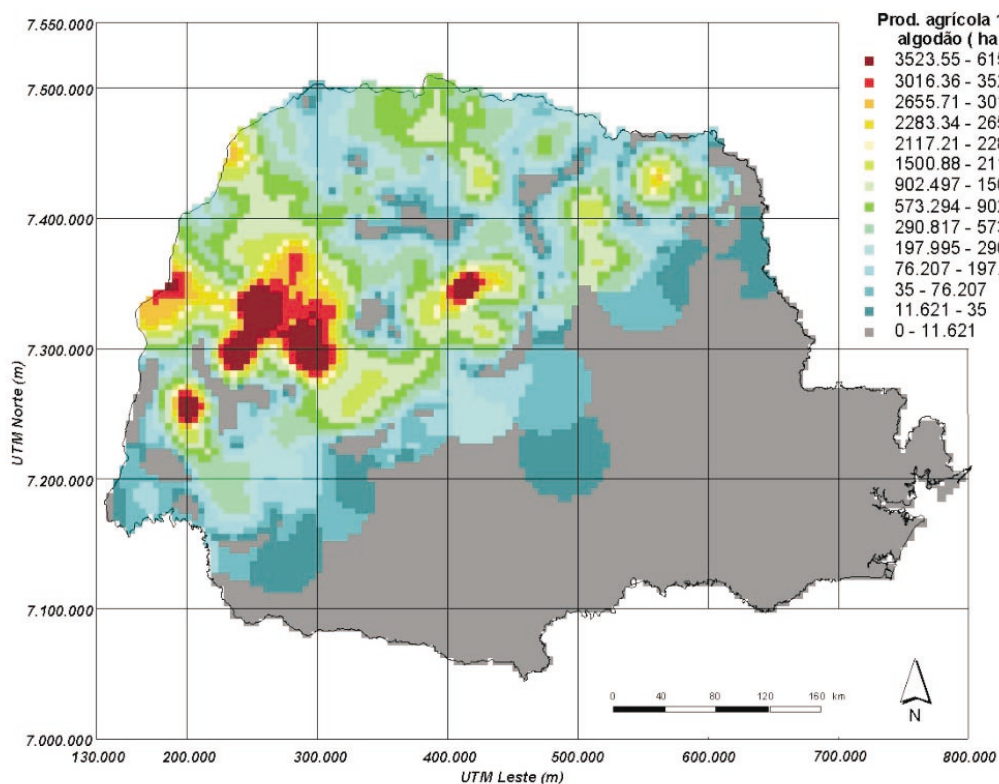


Figura 13 – Área (em hectares) plantada com algodão na safra de 1995.

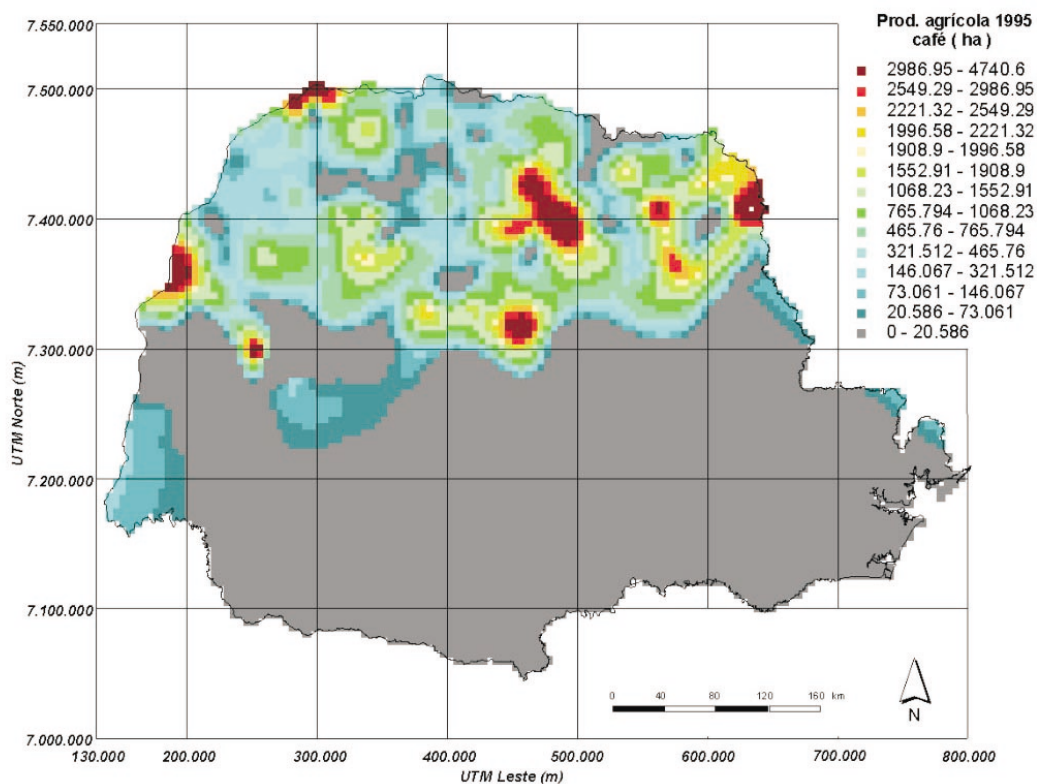


Figura 14 – Área (em hectares) plantada com café na safra de 1995.

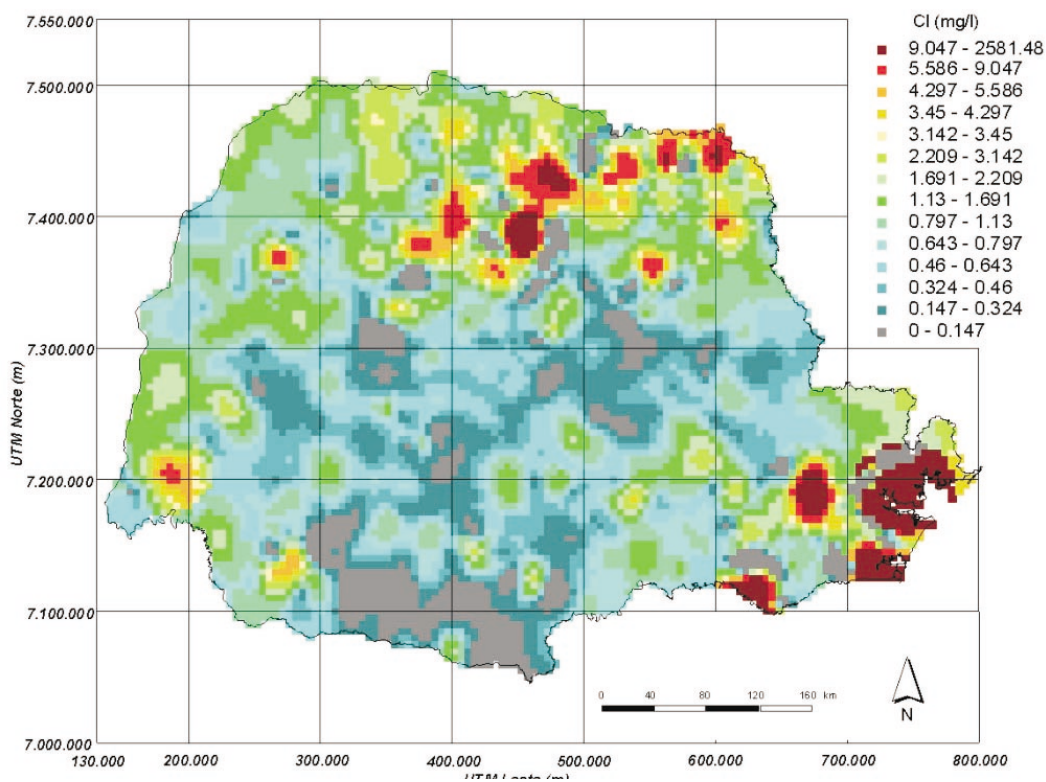


Figura 15 – Mapa da distribuição do Cl- (mg/L) nas águas de 696 bacias hidrográficas.

bromados e as anomalias geoquímicas de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$  à degradação ambiental ativos acumulada por décadas nas áreas das culturas de café e algodão (Figuras 17, 18 e 19).

As taxas de mortalidade por neoplasias hepáticas crescem, no Brasil, da Região Norte (2,14/100.000) em direção à Sul (3,64/100.000) (Figura 20) acompanhando a tradição e a intensidade da atividade agrícola. As taxas de óbito nos dez municípios paranaenses com os valores mais altos (de 7,47/100.000 a 9,29/100.000) (Figura 21) chegam a ser duas a três vezes mais elevadas que as da região sul do Brasil (Figura 20).

Os dez municípios com as mais altas taxas de mortalidade estão incluídos na grande mancha anômala de cloretos e brometos.

**Bário** - O bário não apresenta função biológica conhecida (Winter, 1998 *apud* Licht & Plawiak, 2005). Os compostos insolúveis não são perigosos à saúde e por

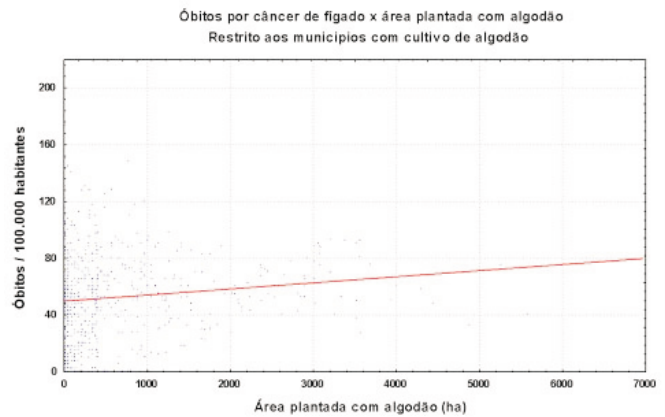


Figura 19 – Taxas de óbito por neoplasias hepáticas (período 1980-1997) contra a área plantada com algodão na safra de 1995.

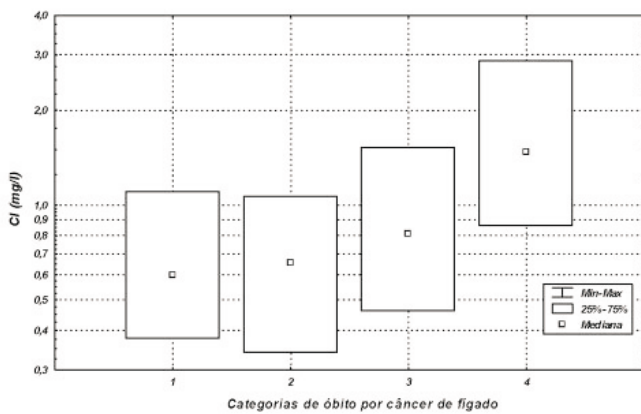


Figura 17 – Taxas de óbito por neoplasias hepáticas (período 1980-1997) contra  $\text{Cl}^-$  (mg/L) nas águas de 696 bacias hidrográficas.

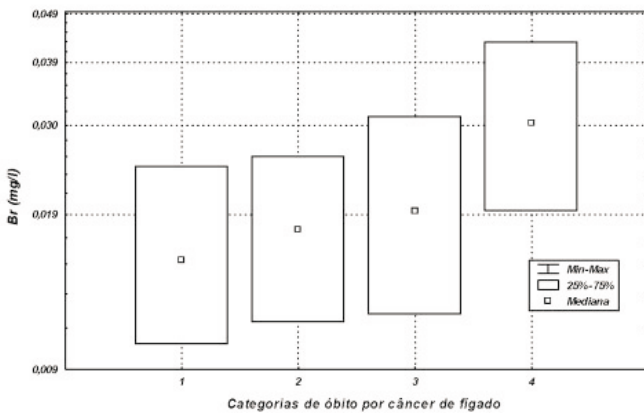


Figura 18 – Taxas de óbito por neoplasias hepáticas (período 1980-1997) contra  $\text{Br}^-$  (mg/L) nas águas de 696 bacias hidrográficas.



Figura 20 – As cinco regiões do Brasil com as respectivas taxas de óbito por neoplasias hepáticas. Média dos óbitos/100.000, no período 1980-1997.

isso são utilizados pela medicina como meio de contraste aos raios-X. Entretanto, os compostos de Ba muito solúveis em água podem agravar a saúde humana, já que o bário, quando na forma iônica, é altamente tóxico (Koljonen *et al.*, 1992 *apud* Licht & Plawiak, 2005). A ingestão de altos níveis de Ba pode produzir problemas no aumento da pressão sanguínea, dificuldades respiratórias, mudanças no ritmo cardíaco, irritações no estômago, fadiga muscular e danos ao coração, fígado, rins e outros órgãos (ATSDR, 1999 *apud* Licht & Plawiak, 2005).

Os dados obtidos pelo Levantamento Regional de Baixa Densidade com amostras de água de 696 bacias hidrográficas (Figura 22), delimitaram uma grande anomalia positiva, situada na região noroeste do Paraná e

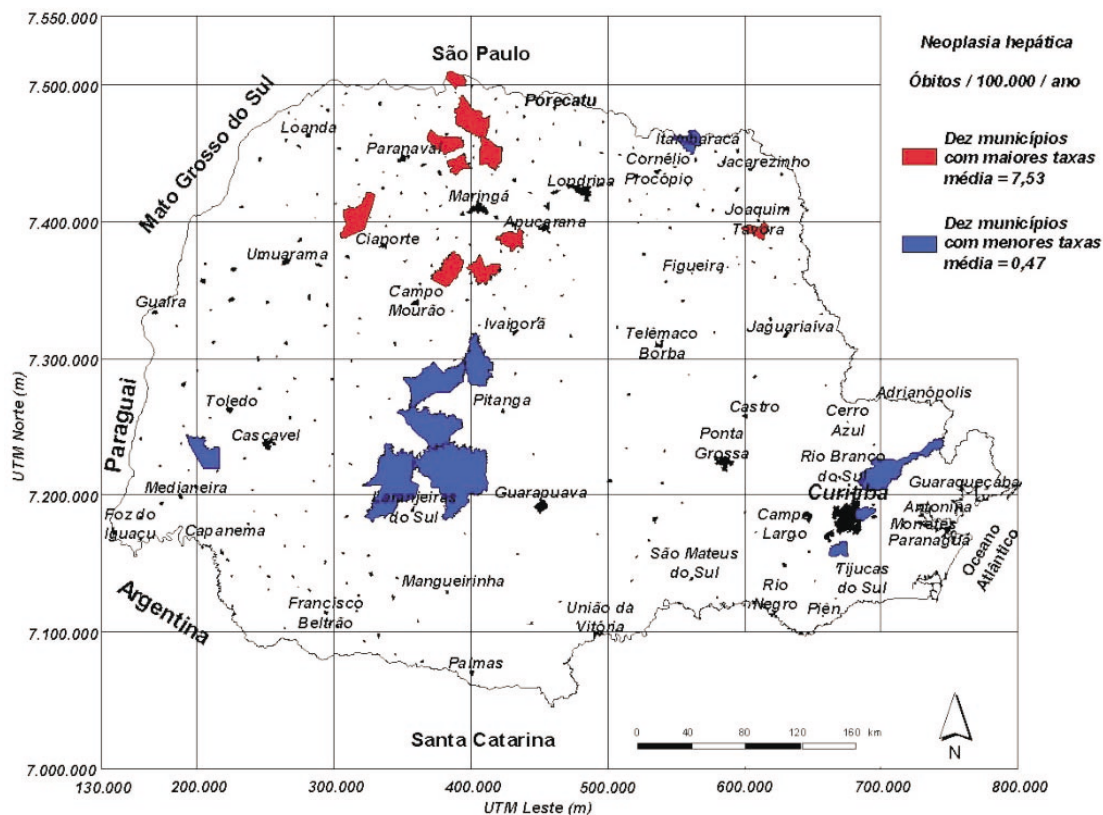


Figura 21 – Os dez municípios do Paraná com as mais altas taxas de óbito por câncer (em vermelho) e os com as menores (em azul). Média dos óbitos/100.000, no período 1980-1997.

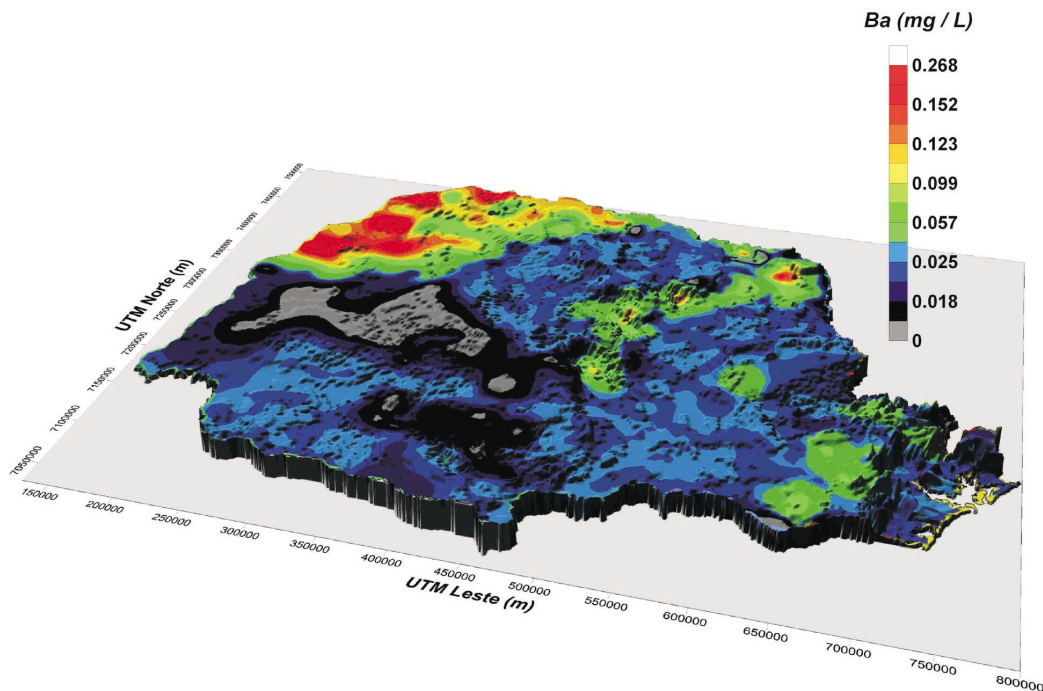


Figura 22 – Mapa geoquímico do Ba (mg/L) nas águas de 696 bacias hidrográficas do Paraná. A grande anomalia positiva a noroeste coincide com os arenitos dos grupos Bauru e Caiuá.

coincidente com a área de exposição das rochas sedimentares cretácicas dos grupos Bauru e Caiuá. Estes siltitos, arenitos e arenitos conglomeráticos foram depositados em ambiente desértico, com sedimentos químicos associados, o que justificaria a existência da anomalia hidrogeoquímica com teores de até 0,3 mg/L  $Ba^{2+}$ . Nessa região o abastecimento público é feito principalmente por meio de poços tubulares com entradas d'água localizadas nessa seqüência sedimentar. O Valor Máximo Permitido - VMP estabelecido na Portaria nº 518 do Ministério da Saúde é de 0,7 mg/L  $Ba^{2+}$  mas em alguns desses poços, os teores de  $Ba^{2+}$  atingiram 1,3 mg/L, com entradas d'água localizadas a cerca de 30 metros de profundidade. A Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR, solucionou o problema com selo de cimento em locais específicos e entradas d'água mais rasas (SANEPAR, com. pessoal, 2005).

**Arsênio** - Concentrações maiores que 10 µg/L As na água potável são consideradas como fator de risco para a saúde humana e animal. Diversas moléstias endêmicas têm sido relatadas em regiões com teores elevados de arsênio, especialmente lesões de pele e mucosas, hiperpigmentação, queratose, câncer de pele e de pulmão, desordens vasculares periféricas, danos nos sistemas nervoso central, respiratório e circulatório (Varsányi *et al.*, 1991 *apud* Licht & Plawiak, 2005). Ao contrário do que

acontece com o mercúrio, os compostos inorgânicos de As são mais tóxicos que os orgânicos. Muitos estudos têm mostrado que o As na forma inorgânica pode aumentar os riscos de câncer de pele, pulmões, bexiga, fígado, rins e próstata (ATSDR, 1999 *apud* Licht & Plawiak, 2005).

O mapa geoquímico do As na Folha Curitiba (Figura 23), caracteriza uma anomalia regional de orientação SW-NE coincidente com o sistema transcorrente da Falha da Lancinha, bem como com os flancos do antiforme Setuva. Os teores nas águas obtidas no aquífero karst por meio de poços tubulares profundos pela Companhia de Saneamento do Paraná, estão abaixo dos VMP de 0,01 mg/L As (SANEPAR, com. pessoal, 2005).

**Mercúrio** - A toxidez do mercúrio é reconhecida, especialmente na forma de vapor e por seus compostos orgânicos. O metil-mercúrio é produzido pela ação bacteriana sobre mercúrio metálico, especialmente em condições redutoras.

Os mapas de distribuição do mercúrio tanto em sedimentos ativos de drenagem (Figura 24) quanto nos solos (Figura 25), mostram grandes anomalias regionais. A anomalia localizada no vale do rio Ribeira (Figura 25) na região nordeste do Paraná, está relacionada com as mineralizações de Pb-Zn-Ba com teores que atingem 14.000 ppb Hg (Daitx, E.C. com. pessoal, 2005). Já as anomalias localizadas na porção central do estado, esta-

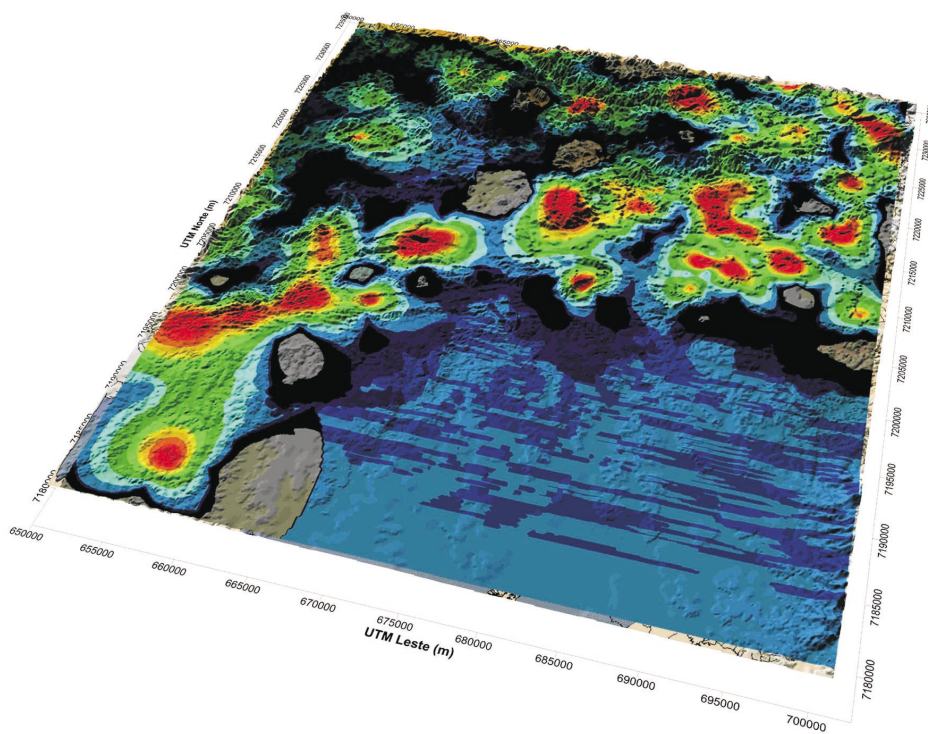


Figura 23 – Mapa geoquímico do As (ppm) na Folha Curitiba. A grande anomalia positiva com orientação SW-NE, está relacionada com a Zona de Falha da Lancinha e antiforme Setuva.

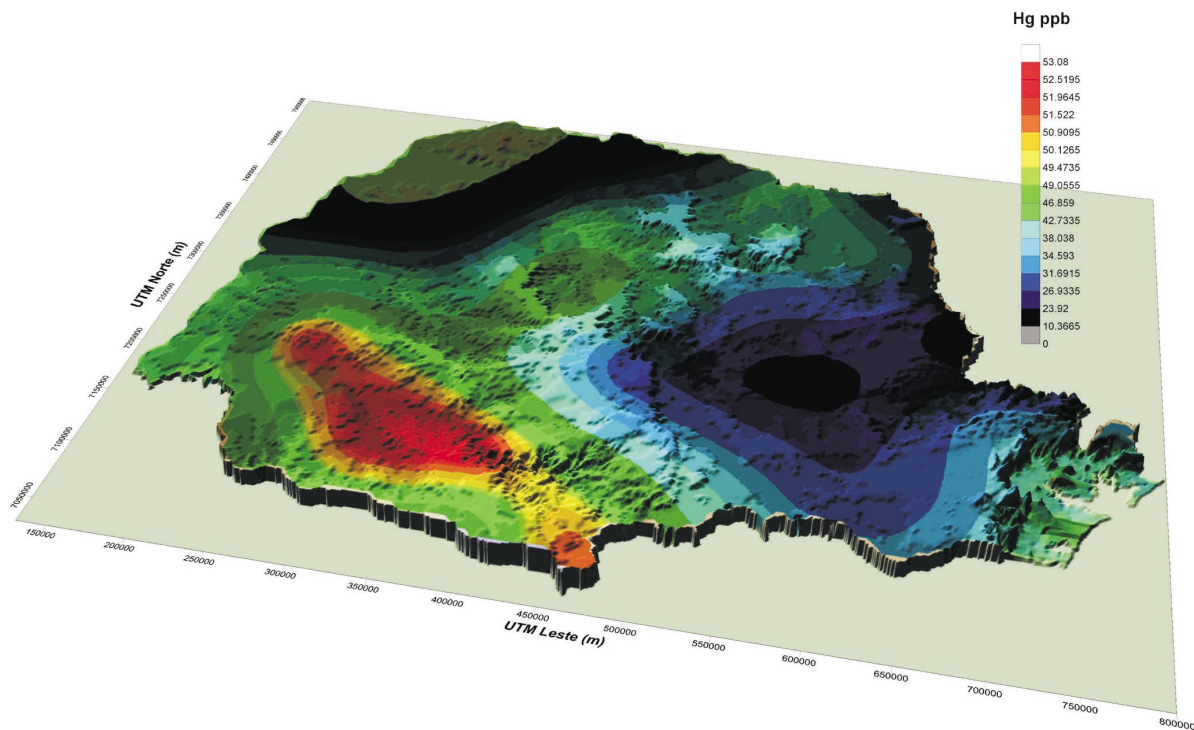


Figura 24 – Mapa geoquímico do Hg (mg/Kg) nas células GGRN (compostas de 696 amostras de sedimentos ativos de drenagem).

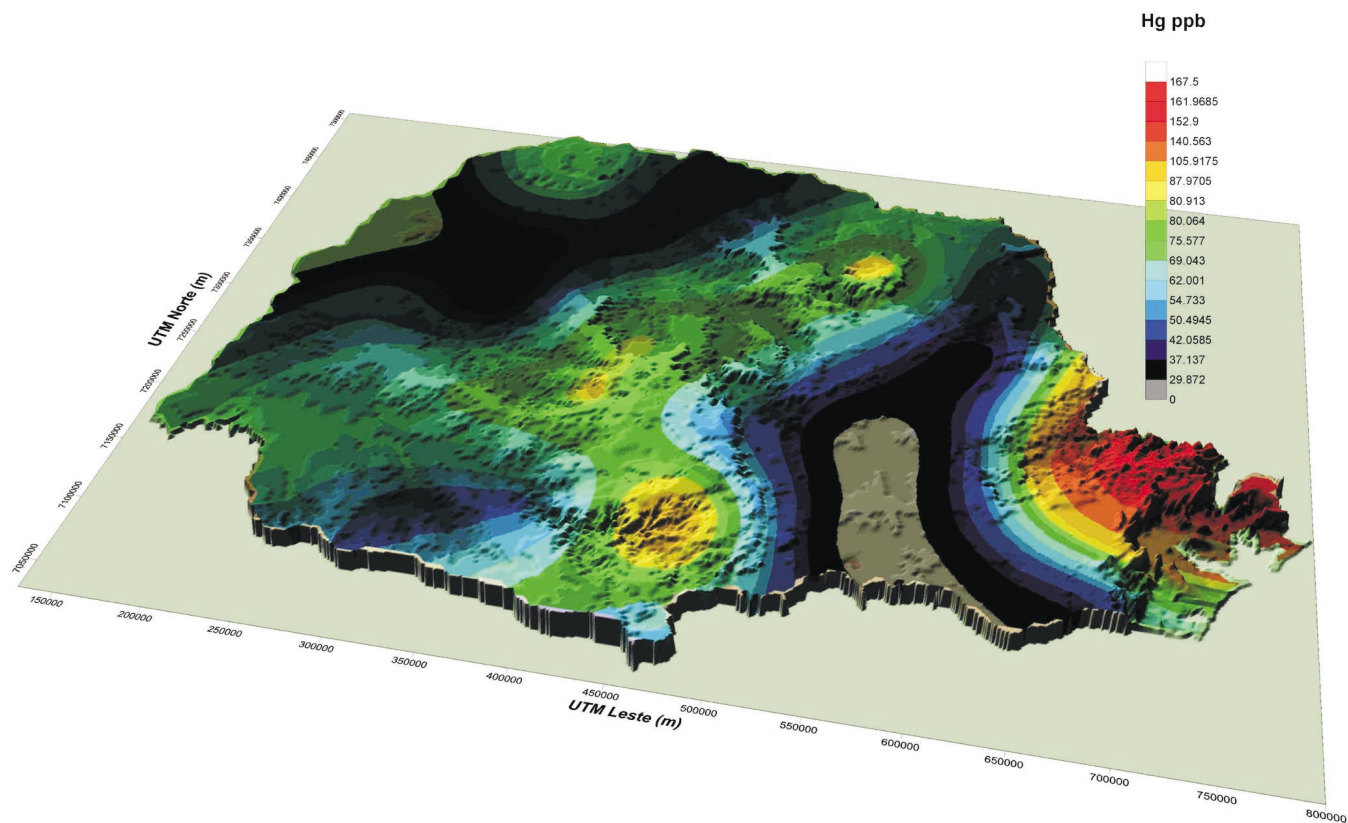


Figura 25 – Mapa geoquímico do Hg (mg/Kg) nas células GGRN (compostas de 307 amostras de solo – horizonte B).

riam relacionadas com concentrações de Hg em rochas sedimentares ricas em matéria carbonosa e carvão, que teria sido mobilizado pela ação de águas termais. Sua migração ocorreria ao longo de falhas profundas até a superfície onde seria depositado pela queda brusca de temperatura (Plawiak *et al.*, 2005). Mesmo que essa migração ocorra em baixos teores, expressos na faixa de 40 a 80 ppb, haverá transporte do metal pelas águas superficiais e deposição em corpos d'água como barragens para geração de energia. Assim, essas anomalias estão delimitando áreas de risco à saúde, constituindo alvos evidentes para investigações epidemiológicas e toxicológicas.

A região litorânea, no extremo-leste do Paraná, também merece investigações da mesma natureza, pois a ocupação do território paranaense pelo colonizador europeu iniciou-se pelo litoral já no século XVI, a partir da vila de Cananéia, em São Paulo, com expedição enviada por Martim Afonso de Souza em busca de ouro aluvionar (Carneiro, 1962; Martins, 1969 *apud* Licht & Plawiak, 2005). Nessa região, de grande fragilidade ambiental, ocorreram os primeiros garimpos do país, com uso frequente de mercúrio para recuperação do ouro e consequente geração de passivo ambiental seja em terra firme

seja nos sedimentos de fundo das baías de Antonina e Paranaguá. Já a anomalia localizada e coincidente com a região urbana de Curitiba, está apontando para o somatório dos impactos de diversas atividades desde gabinetes odontológicos até lâmpadas de vapor de mercúrio para iluminação pública (Figura 26).

**Chumbo** – As fontes industriais de chumbo estão principalmente relacionadas com baterias e acumuladores de energia (50 - 70% do consumo total), revestimento de cabos elétricos (3-4%), tubos e barras, ligas, pigmento de tinta (vermelho e branco) e como escudo anti-radiação. Seu uso como aditivos antidetonantes (5%) na gasolina está caindo rapidamente devido aos impactos ambientais (Koljonen *et al.*, 1992 *apud* Licht & Plawiak, 2005). Apesar de sua virtual eliminação como agente antidetonante nos combustíveis (gasolina e óleo diesel), os impactos do uso dessa forma de chumbo são evidentes no mapa construído com os dados de  $Pb_{\text{trocável}}$  nos sedimentos de fundo de bacias hidrográficas da Folha Curitiba (Figura 27). Uma elevação geral dos teores de fundo com fortes anomalias positivas, coincide com as concentrações urbanas bem como com os traços das principais rodovias, que abrigam um maior volume e tráfego de veículos.

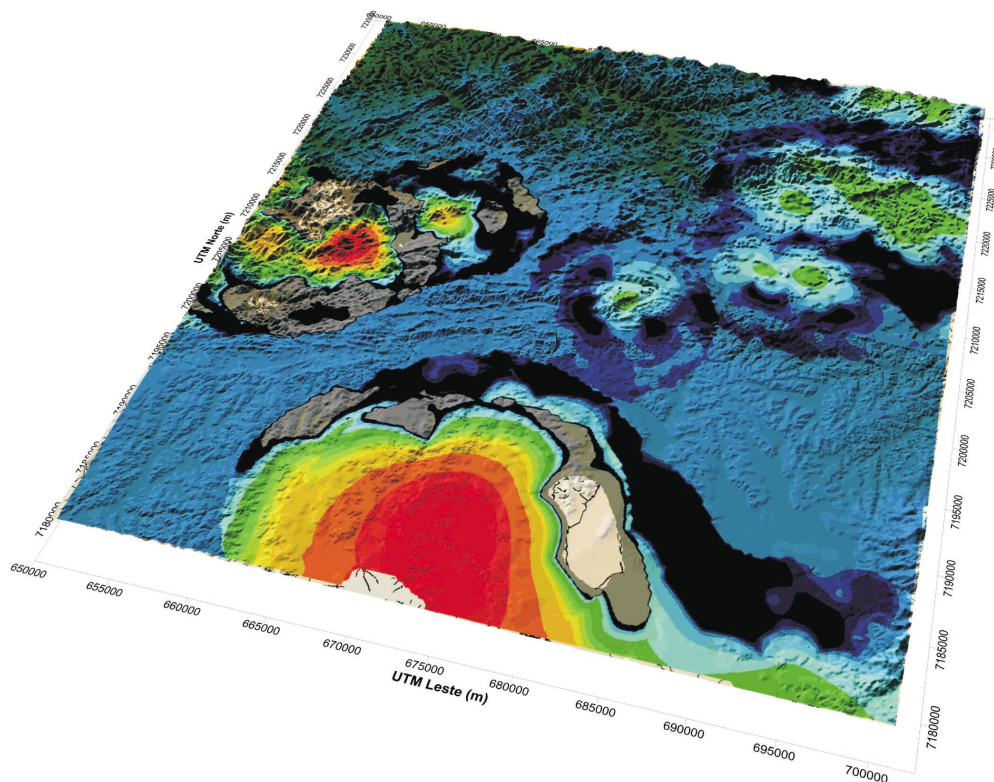


Figura 26 – Mapa geoquímico do Hg (ppb) na Folha Curitiba. A anomalia situada na porção centro-sul, coincide com a área densamente urbanizada.



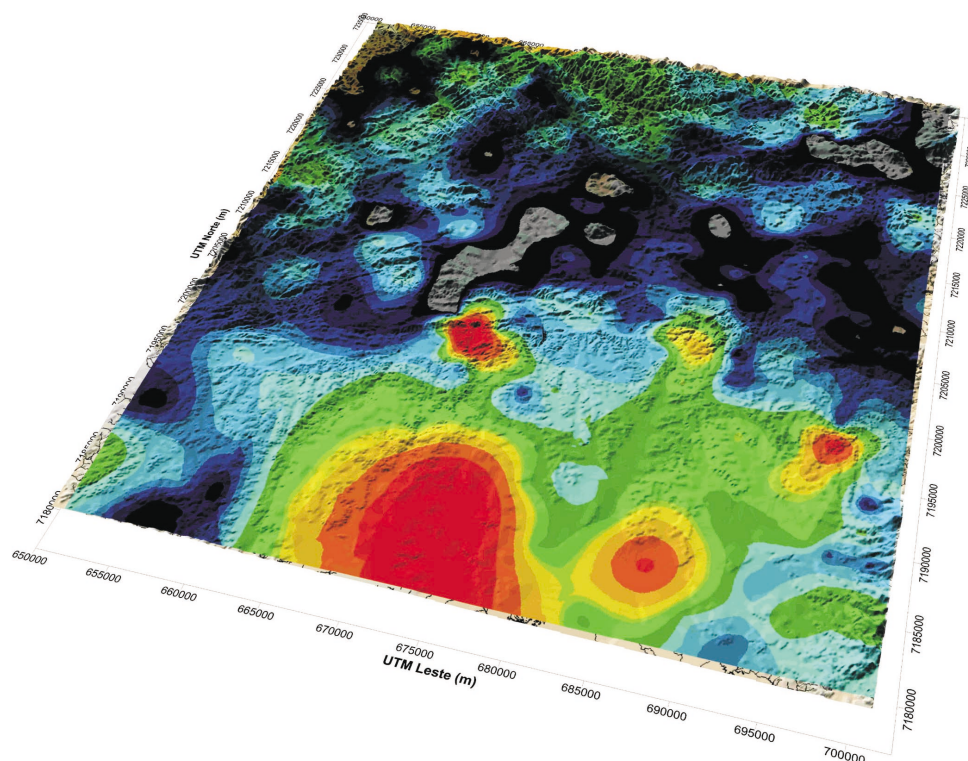


Figura 27 – Mapa geoquímico do  $Pb_{\text{trocável}}$  (ppm) na Folha Curitiba. A anomalia situada na porção centro-sul, coincide com a área densamente urbanizada.

**Cálcio** - A região situada a noroeste de Curitiba, englobando os municípios de Almirante Tamandaré, Rio Branco do Sul e Colombo, é uma tradicional área de lavra de calcário calcítico e dolomítico usados no fabrico de cimento, cal e corretivos agrícolas. A atividade de um grande número de empresas mineradoras e de transformação dessas matérias-primas, geram um impacto ambiental na forma de poeira em suspensão que, por ação dos ventos dominantes, se dissemina e deposita-se sobre uma grande área. O mapa geoquímico do  $Ca_{\text{trocável}}$  na Folha Curitiba (Figura 28) delimita com grande precisão o traço da rodovia PR-092, conhecida como *Rodovia dos minérios*, às margens da qual se concentra a atividade mineradora e de beneficiamento de rochas calcárias. Os agravos à saúde humana, porém, estão mais relacionados com a inalação dos particulados sólidos em suspensão, especialmente nas proximidades de estações de britagem e moagem, do que com impactos geoquímicos.

**Lantânio** - O lantânio não desempenha papel conhecido na fisiologia animal ou vegetal. Todos os compostos de La devem ser tratados como altamente tóxicos já que os sais de lantânio podem agredir e prejudicar o funcionamento do fígado (Winter, 1998 *apud* Licht & Plawiak, 2005). Nos sedimentos terciários da Formação Guabirotuba,

na Bacia de Curitiba, são conhecidas as ocorrências do carbonato duplo de La e Nd (Nd-lantanita) que sob condições supergênicas deposita-se na forma de cimento e venulações e filonetes em horizontes e lentes de arenitos arcossianos (Licht, 2001a). Até o momento, não são conhecidas investigações de cunho epidemiológico sobre o tema, apesar de a área anômala (Figura 29) se localizar próxima da área urbana de Curitiba e com ocupação humana relativamente densa.

## CONCLUSÕES

A cartografia geoquímica tem provado sua grande utilidade como instrumento de diagnóstico e caracterização territorial. Levantamentos geoquímicos com baixa densidade de amostragem têm a capacidade de delinear as grandes estruturas que serão o objeto de investigações posteriores visando detalhar e aprofundar o conhecimento de suas características bem como sua origem e eventuais reflexos na cadeia trófica. As técnicas tradicionais de exploração geoquímica, acompanhadas por análises multielementares com baixos limites de detecção analíticos são imperativas para o sucesso desse tipo de pesquisa. Os resultados obtidos com levantamentos geoquímicos de superfície são ferramentas fundamentais na

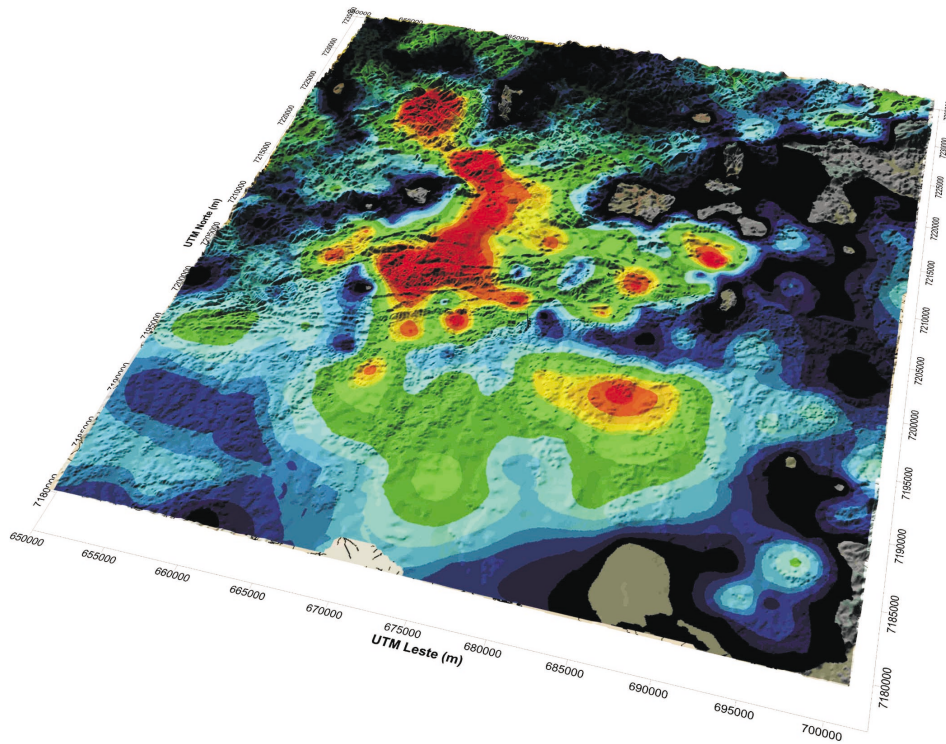


Figura 28 – Mapa geoquímico do  $Ca_{\text{trocável}}$  na Folha Curitiba. A grande anomalia na porção noroeste coincide com a região de lavra de calcário e produção de cal e cimento.

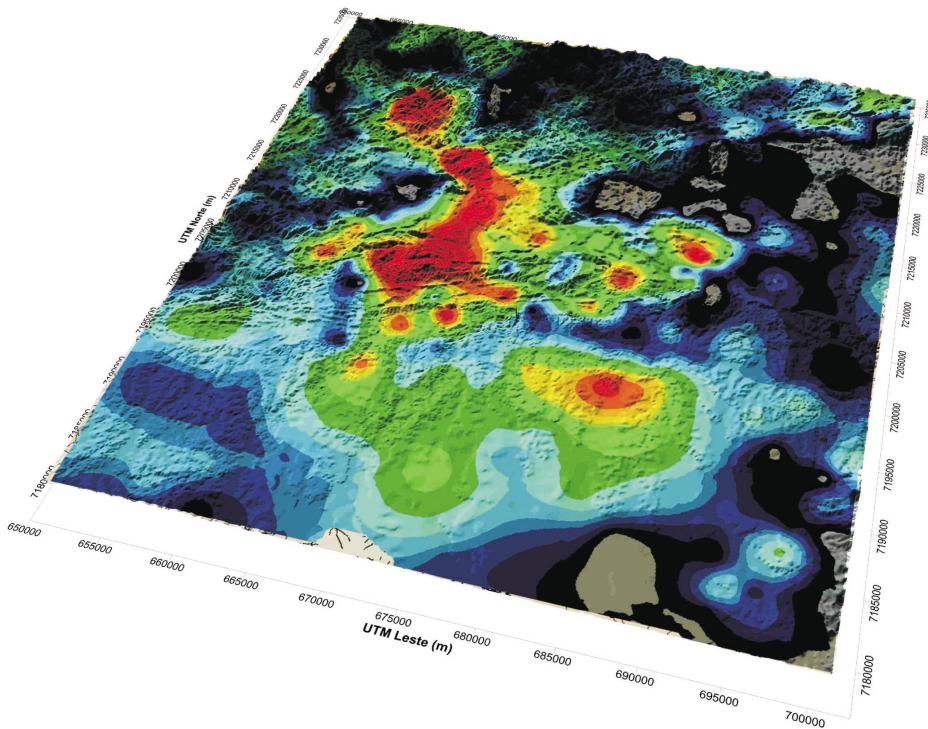


Figura 29 – Mapa geoquímico do  $La$  na Folha Curitiba. A mancha a cinzentada na porção centro-sul, representa a região densamente urbanizada.

delimitação de áreas de risco à saúde, necessitando equipes multidisciplinares para que as interpretações sejam confiáveis.

## AGRADECIMENTOS

Ao Presidente da MINEROPAR Dr. Eduardo Salamuni e ao Diretor Técnico Rogério da Silva Felipe pela autorização em divulgar dados da empresa. À Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR pelo fornecimento de dados de química de águas de mananciais e poços tubulares perfurados pela empresa e autorização para sua divulgação. Ao Dr. João Bosco Strozzi – Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Dr. Luiz Antônio Negrão Dias – Hospital Erasto Gaertner – Liga Paranaense de Combate ao Câncer e Dra. Maria Celeste Morita – Dep. Odontologia – Universidade Estadual de Londrina, ficam registrados os agradecimentos do autor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARDOSO L. MORITA, M.C., LICHT, O.A.B., ALVES, J.C. Anomalia hidrogeoquímica e a ocorrência de fluorose dentária em Itambaracá - PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 8., 2001, Curitiba; SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 1., 2001, Curitiba. *Anais*. Curitiba: SBGq, 2001. 1 CD-ROM.
- CARNEIRO, D. *Formas estruturais da economia do Paraná*. Curitiba: Ed. da UFPR, 1962.
- DARNLEY, A. et al. *Global geochemical database for environmental and resource management: recommendations for international geochemical mapping: final report of IGCP Project 259*. Paris : UNESCO, 1995.
- LICHT, O. A. B. *A Geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. Curitiba, 2001. 236 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental)-Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- LICHT, O. A. B. 2001 b . *Atlas geoquímico do Estado do Paraná*. Curitiba : MINEROPAR, 2001. Escalas variam.
- LICHT, O. A. B. *Atlas geoquímico da Folha Curitiba*. Curitiba : MINEROPAR, 2001.
- LICHT, O.A.B.; PLAWIAK R.A.B. *Projeto Geoquímica de Solos, Horizonte B: levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná: relatório final*. Curitiba: MINEROPAR, 2005. 2 v.
- MARZOCHI, M.C.A.; COELHO, R.B.; SOARES, D.A.; ZEITUNE, J.M.R.; MUARREK, F.J.; CECCHINI, R.; PASSOS, E.M. Carcinogênese hepática no norte do Paraná e uso indiscriminado de defensivos agrícolas. *Ciência e Cultura*, São Paulo, v. 28, n. 8, p. 893-901, 1976.
- MORITA M.C; CARRILHO, A.; LICHT, O.A.B. Use of geochemistry data in the identification of endemic fluorosis areas. In: WORLD CONGRESS OF HEALTH IN URBAN ENVIRONMENT, 1., 1998, Madrid. *Proceedings*. Madrid: [s.n.], 1998.
- PLAWIAK R.A.B.; LICHT, O.A.B.; VASCONCELLOS, E.M.G. 2005. Mercury: natural occurrences in the State of Paraná, Brazil. In: WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA, 2005, Rio de Janeiro. [*Trabalhos apresentados*]. Rio de Janeiro: CPRM, 2005.

# GEOQUÍMICA DOS SOLOS BRASILEIROS: SITUAÇÃO ATUAL

<sup>1</sup>Daniel Vidal Pérez, [daniel@cnps.embrapa.br](mailto:daniel@cnps.embrapa.br)

<sup>1</sup>Celso Vainer Manzatto, [manzatto@cnps.embrapa.br](mailto:manzatto@cnps.embrapa.br)

<sup>2</sup>Sarai de Alcântara, [sarai@iq.ufrj.br](mailto:sarai@iq.ufrj.br)

<sup>3</sup>Maria Angélica Vergara Wasserman, [angelica@ird.gov.br](mailto:angelica@ird.gov.br)

<sup>1</sup>Embrapa-Solos, Rio de Janeiro (RJ)

<sup>2</sup>Instituto de Química, UFRJ.

<sup>3</sup>Instituto de Radioproteção e Dosimetria/CNEN, Rio de Janeiro (RJ)

## RESUMO

A análise geoquímica de solos é muito utilizada para identificar áreas com alta e baixa concentração de elementos-traço, além de ser um excelente critério para julgar a extensão de acumulação de um determinado metal no solo, o que pode orientar os estudos da potencialidade de ocorrência de problemas nutricionais (em plantas e animais), de saúde humana e ambientais.

As informações referentes à composição química dos solos brasileiros são escassas e encontram-se concentradas em algumas regiões do país, notadamente em São Paulo, e para alguns elementos, geralmente micronutrientes.

O objetivo do presente trabalho é apresentar um quadro atualizado dos estudos em geoquímica de solos no Brasil e algumas sugestões para incrementar trabalhos que visem ao estabelecimento de valores de referência para metais-traço importantes para a saúde humana.

## INTRODUÇÃO

A Pedologia (ciência que estuda o solo) consolidou-se como ciência a partir de 1883, quando o pesquisador russo Dokuchaev percebeu que o solo era, na verdade, um corpo natural e dinâmico, fruto de entidades diferenciadas e organizadas e não um mero amontoado de partículas minerais e com matéria orgânica na superfície (Moniz, *et al.*, 1972). Hans Jenny, em seu livro "Factors of Soil Formation" de 1941, com base nas idéias so-

bre gênese de solo apresentadas de modo difuso, à época, apresentou, pela primeira vez, uma equação para expressar, matematicamente, a relação entre as propriedades e variáveis do solo:

$$S = f ( CI, O, R, M.O., T)$$

Desta forma, entende-se que qualquer propriedade do solo (S) é função do clima (CI), dos organismos vivos (O), do relevo (R), do material de origem (M.O.) e do tempo (T). Vale ressaltar que McBratney *et al.* (2003) ainda incluíram a questão da espacialização, como será visto mais adiante, fator fundamental nas questões de mapeamento digital.

Nesse sentido, a geologia, notadamente, através do estudo do material de origem pela petrologia e pela geoquímica, causou forte influência nos trabalhos, então realizados, já que o estudo da gênese e classificação dos solos teve seu desenvolvimento dependente, dentre outros, do estágio das ciências básicas correlatas (Moniz, *et al.*, 1972). Considerando que a Escola Americana é uma das que mais influencia os estudos de geologia e solo no mundo, maior evidência será dada ao seu desenvolvimento.

Shacklette & Boerngen (1984) reportam que o uso da análise de solo em prospecção mineral, nos Estados Unidos, iniciou-se a partir da década de 40. Porém, havia grandes empecilhos nas análises de elementos-traço em função da falta de equipamentos com um melhor limite de detecção. Tal quadro só viria a ser alterado a partir da década de 60, com a introdução do primeiro equipamento comercial de espectroscopia atômica. Contudo,

só a partir da década de 70 é que ocorreu uma melhoria substancial dos limites de detecção dos elementos-traço em função de uma série de novos desenvolvimentos na área de instrumentação dos espectrofotômetros de absorção e emissão atômica (Cienfuegos & Vaitzman, 2000). São dessa época, os primeiros trabalhos que tentam relacionar problemas de saúde humana com a distribuição geográfica de metais em solos (Shacklette & Boerngen, 1984). Com o desenvolvimento de novos estudos, verificou-se, então, que o material de origem constituía-se na fonte primária dos elementos-traço no solo (Alloway, 1995; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Nessa ótica, esperar-se-ia que solos originados de rochas básicas apresentassem maiores teores de Zn, Cu, Ni, Mn, entre outros, do que aqueles provenientes de granitos, gnaisses, calcários e arenitos. Entretanto, vários trabalhos, dos quais destaca-se o de Chen *et al.* (1993), indicaram que, além do material de origem, outros fatores pedogenéticos também exerciam papel fundamental na distribuição de elementos-traço no solo. Nos últimos 20 anos, o enfoque da análise geoquímica de solos tem sido o estabelecimento de valores de referência para metais tóxicos com vistas ao estabelecimento de uma legislação que regule o uso do solo como via alternativa para aplicação de resíduos domésticos/industriais na agricultura (USEPA 40 CFR Part 503 and Council Directive 86/278/EEC). É interessante observar que a maioria dos países europeus se decidiu pelo estabelecimento de limites máximos permissíveis em solos (Tabela 1) dos principais elementos tóxicos, ou seja, Cd, Zn, Cu, Cr, Hg, Ni e Pb. Alguns países, como a Espanha, Portugal e o Reino Unido, ainda estabeleceram esses valores variáveis com o pH do solo. Outros poucos, a exemplo dos EUA, contudo, têm mantido, ao longo dos anos, uma rotina de análise de solos de forma a montar um banco de dados que possa indicar, com um pouco mais de precisão, os valores médios de metais-traço em solos "naturais" e solos alterados pelo homem (Shacklette & Boerngen, 1984; Holmgren *et al.*, 1993; Burt *et al.*, 2000; Burt *et al.*, 2003). Apesar disso, o estabelecimento de valores limites ainda é arbitrário, com base, normalmente, no 95% percentil.

No Brasil, a exemplo do que ocorreu nos EUA, a maioria dos estudos geoquímicos de solos, inicialmente, seguiu a tendência internacional de dar suporte à prospecção mineral e de entender a gênese de solo (Melfi & Pedro, 1977; Melfi & Pedro, 1978). Com a melhoria das técnicas analíticas, novos estudos foram dirigidos no sentido de correlacionar quantidades de elementos-traço com a formação de solos e sua classificação (Araujo, 1994; Horbe, 1995; Ker, 1995; Oliveira, 1996; Castro, 1998; Lacerda, 1999). Em função desses estudos, Ker (1995) e Lacerda (1998), por exemplo, citam vários autores que destacam que certos óxidos de ferro no solo seriam importantes fontes de reserva de elementos-traço, particularmente, Zn, Cu, Co e Ni. Estudos com o objetivo específico de caracterizar os solos brasileiros com respeito às concentrações dos vários metais (micronutrientes, tóxicos ou traço) foram pouco desenvolvidos, sendo que a maioria, no princípio, se concentrou no Estado de São Paulo (Valadares, 1975; Valadares & Catani, 1975; Furlani *et al.*, 1977; Valadares & Camargo, 1983). Com base na mesma preocupação internacional, alguns grupos brasileiros começaram a buscar valores de "background" de solos nacionais para vários elementos. Pérez *et al.* (1997) analisaram 30 amostras (horizonte A e B diagnóstico) de 15 perfis de solos brasileiros e para vários elementos (Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Zn, Mn, Fe, Cd, Sr, Zr, Ba, Rb, U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Marques (2000), apesar de desenvolver uma tese de cunho pedogenético, também produziu dados inéditos sobre uma série de elementos-traço em solos, no caso, de Minas Gerais. Contudo, foi a Cetesb (2001), com base em metodologia holandesa, quem definiu valores de referência de qualidade de solo com base em amostragens específicas. A partir de 13 tipos diferentes e representativos de solos de São Paulo, foram coletadas 84 amostras compostas, representando as profundidades de 0-20 e 80-100 cm, e realizadas análises de alumínio, antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio, vanádio, zinco. Por fim, Fadigas *et al.* (2002), analisando um conjunto de 256 amostras de solos brasileiros, separadas em 7 grupamentos com base em similaridade

Tabela 1. Valor limite de concentração de metais pesados (mg/kg) em solos de países europeus.

|                       | Cd  | Cr  | Cu     | Hg    | Ni    | Pb     | Zn      |
|-----------------------|-----|-----|--------|-------|-------|--------|---------|
| EU Directive 86/2781  | 1-3 | —   | 50-140 | 1-1.5 | 30-75 | 50-300 | 150-300 |
| França <sup>2</sup>   | 2   | 150 | 100    | 1     | 50    | 100    | 300     |
| Alemanha <sup>2</sup> | 1,5 | 100 | 60     | 1     | 50    | 100    | 200     |
| Itália <sup>2</sup>   | 1,5 | —   | 100    | 1     | 75    | 100    | 300     |
| Holanda <sup>2</sup>  | 0,8 | 100 | 36     | 0,3   | 35    | 85     | 140     |
| Suécia <sup>2</sup>   | 0,4 | 60  | 40     | 0,3   | 30    | 40     | 100-150 |

1. Long (2001); 2. Europa (2005)

de outras propriedades dos solos, determinaram valores de referência para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

### OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA OU DE “BACKGROUND”

Se não há o conhecimento de qual é o nível considerado “natural” de um determinado elemento no solo, como saber se ele foi, antropicamente, contaminado ou se ele possui um deficit considerável que pode afetar a nutrição dos seres vivos?

A base de dados nacional, como se viu, é pequena e concentrada, para certos elementos no Estado de São Paulo. Além disso, as metodologias de coleta, preparo e extração de solos são, normalmente, diferentes e não correlacionáveis. No entanto, há formas de planejar o trabalho de coleta de amostras de forma a se obter funções matemáticas que, por meio de correlação com outras propriedades do solo (“Pedotransfer”), permitam prever os dados em regiões não amostradas. Fadigas *et al.* (2002), por exemplo, propuseram um modelo para obtenção dos teores “naturais” de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos a partir dos teores de silte, argila, Mn, Fe e CTC. Assim mesmo, a espacialização dos dados, que já entraria no campo do mapeamento digital (McBratney *et al.*, 2003), seria muito importante, fato que, usualmente, não é observado na maioria dos trabalhos citados. Isso seria de grande valia para facilitar a validação dos “pedotransfers” e reorientar novas amostragens.

Com respeito aos métodos analíticos, extrações e análises consideradas “Totais” produzem poucas informações úteis, já que os efeitos ecotoxicológicos de um elemento químico, assim como o seu comportamento ambiental (transporte, reatividade, mobilidade, etc.), dependem totalmente da sua forma química (Allen, 1993; Tack & Verloo, 1995; Hani, 1996; Quevauviller, 1998; Kot & Namiesnik, 2000; Abreu *et al.* 2001). Métodos considerados “Pseudo-Totais” permitem determinar a influência antropogênica e, por isso, podem ser usados no monitoramento ambiental (Alloway, 1995; Walter & Cuevas, 1999; Scancar *et al.*, 2000). Contudo, se não for eleita uma só metodologia analítica, voltar-se-a à questão da consolidação do banco de dados, já que a maioria das metodologias não possui capacidade de extração similar (Mattiazo *et al.*, 2001). Outrossim, existem métodos que avaliam o potencial de transferência de determinado elemento para a planta (“disponível”). Neste caso, entretanto, deve-se tomar a precaução de não usar métodos que, apesar de serem internacionalmente reconhecidos, não foram desenvolvidos para nossas condições e, por isso, não permitem interpretações adequadas. Exemplo disso encontra-se na Figura 1, extraído de Wasserman (1997), que apresenta fatores de transferência do solo para a planta do Cs (absorção pela planta similar ao K)

em alguns tipos de solos brasileiros e com base em dados internacionais. A grande diferença encontrada é fruto de processos físico-químicos que ocorrem, tipicamente, em solos tropicais e que pouca influência têm em solos do hemisfério Norte. No Brasil, os métodos mais usados, tanto para extração de micronutrientes “disponíveis”, como para extração de metais tóxicos “disponíveis”, são as soluções de DTPA e de Mehlich 1 (Cantarella *et al.*, 2001; Mattiazo *et al.*, 2001). Estão em andamento alguns estudos que visam utilizar esse tipo de resultado na determinação de valores de referência para certos elementos tóxicos em solos. Por fim, existem, ainda, alguns estudos que, baseados na complexidade das possíveis reações do solo, utilizam extrações seqüenciais para tentar identificar o compartimento em que se localiza dado elemento químico (Ure, 1991; Das *et al.*, 1995; Hayes & Traina, 1998). A maioria dos estudos ambientais que envolve essa técnica contempla, em geral, as seguintes fases (McLean & Bledsoe, 1992; Das *et al.*, 1995; Morrow *et al.*, 1996):

- Solúvel em água
- Trocável
- Ligado a carbonatos
- Ligado a oxi-hidróxidos de Fe/Mn
- Ligado à matéria orgânica
- Residual

Vários são os problemas relativos às técnicas de extração propriamente ditas (Ross, 1994; Hayes & Traina, 1998; Kot & Namiesnik, 2000): i) falta de seletividade dos extratores; ii) readsorção e redistribuição do elemento durante o processo de extração; iii) influência da relação solo:solução extratora na distribuição do elemento de interesse; iv) mudança da solubilidade dos compostos minerais e orgânicos durante o curso das extrações. Mesmo assim, pelo fato de permitir a comparação de frações quimicamente similares, a extração seqüencial tem sido preferida nos estudos de especiação da fase sólida do solo, por permitir determinar o potencial de mobilidade e biodisponibilidade ambiental de vários metais e radionuclídeos (Candelaria & Chang, 1997; Dean *et al.*, 1998; Quevauviller, 1998; Wasserman *et al.*, 2002). A Figura 2, extraída de Mavropoulos *et al.* (2005), serve para ilustrar isso. Nota-se que, apesar do teor total de Pb permanecer inalterado nos dois solos (7,0g/kg), houve uma migração diferencial do elemento para fases distintas, representando um potencial de risco de mobilidade e biodisponibilidade bem diferentes.

### EXCESSO X DEFICIÊNCIA

O objetivo principal no estabelecimento de valores de referência em solos sempre esteve ligado à preocupação com a sua poluição. Contudo, é fato que, em fun-

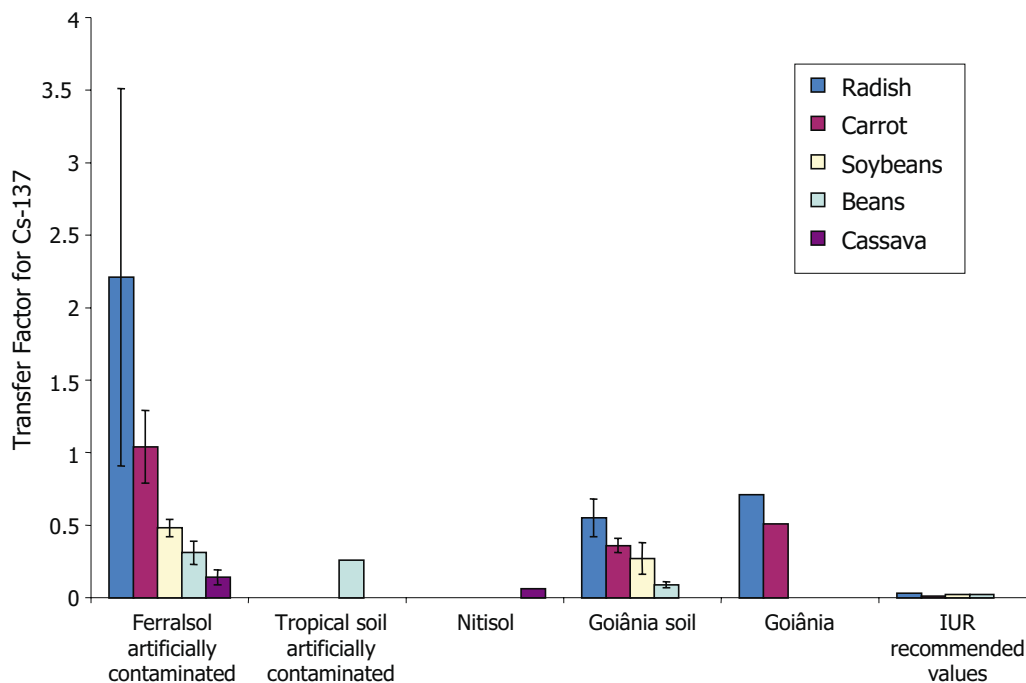


Figura 1– Fatores de transferência de Cs137 para as culturas de rabanete, cenoura, soja, feijão e mandioca em alguns solos brasileiros confrontados com dados internacionais gerados em clima temperado (IUR).

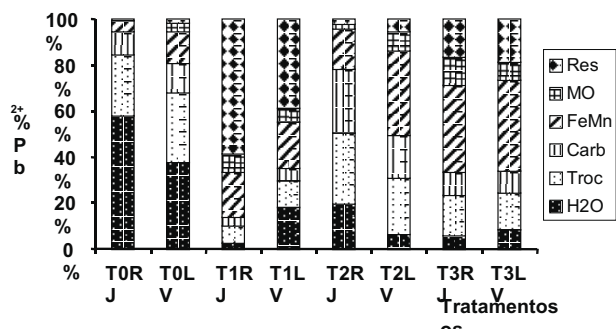


Figura 2 – Percentual de participação do Pb obtido de dois solos (RJ é um Argissolo-Vermelho Amarelo, LV é um Latossolo Vermelho) contaminados com 7,0g/kg e submetidos a três tratamentos de remediação (T1, T2, T3) nas 6 fases extraíveis em água (HO), trocável (Troc), em carbonatos (Carb), em óxidos de Fe e Mn (FeMn), na matéria orgânica (MO) e residual (Res). T0 é a amostra controle.

ção do incremento da agricultura tecnificada, ocorre uma forte tendência de se encontrar deficiência de certos micronutrientes pela baixa capacidade de reposição dos solos, pelo baixo uso de insumos baseados nesses elementos e pela baixa eficiência de utilização dos micronutrientes em fertilizantes (Yamada & Lopes, 1998; White & Zasoski, 1999; Welch & Graham, 2005). No Brasil, por exemplo, é farta a literatura que comenta sobre a carência natural de Zn e Cu em nossos solos (Abreu et

al., 2001). Além disso, o mau uso de certas práticas agrícolas, principalmente a calagem (correção do pH do solo com calcário), pode levar à indisponibilidade de micronutrientes que, naturalmente, são bem disponíveis em solos brasileiros, como é o caso do Fe e Mn (Figura 3). Daí, corroborando observações anteriores, vê-se que mais importante que saber o teor total de um elemento, é imprescindível saber as condições do solo em que ele ocorre, como forma de prever sua disponibilidade.

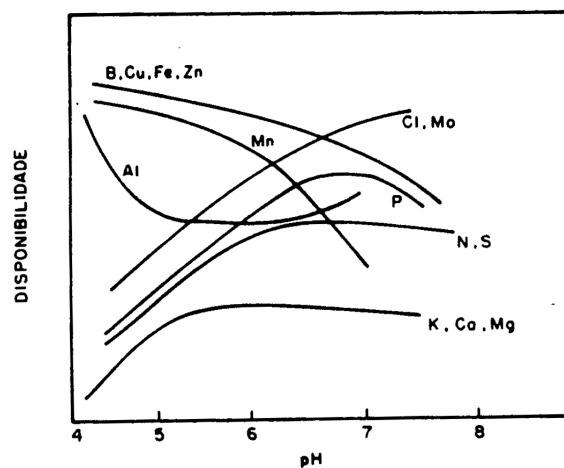


Figura 3 – Disponibilidade de vários elementos em função do pH do solo (Nascimento, 1995).

Vale, ainda, ressaltar que, em casos de poluição do solo por metais, existem mecanismos de “defesa” da planta que garantem a baixa transferência desses elementos para os diversos órgãos vegetais, notadamente os que se localizam nas partes aéreas (Shaw, 1989). Entretanto, se há déficit no solo de um dado micronutriente, a planta dificilmente conseguirá absorvê-lo em quantidades suficientes para sua nutrição, embora, em muitos casos, não seja percebido nenhum sintoma visual de deficiência (“fome oculta”). Neste sentido, essa carência afetará a nutrição dos animais e dos seres humanos que dependerem dessa planta em sua alimentação (Welch & Graham, 2005).

## COMENTÁRIOS FINAIS

Reconhecida a necessidade de estabelecer valores de referência para os metais-traço, sejam eles micronutrientes ou potencialmente tóxicos, é fundamental uniformizar as metodologias de coleta, preparo de amostra e análise de solo, que devem ser estabelecidos com base em um grupo de trabalho nacional. Todavia, em razão da extensa área a ser coberta, torna-se evidente que deve ser realizado um trabalho em nível regional, porém, com vistas a compor um banco de dados nacional espacializado. Existem alguns esforços estaduais para buscar os valores de referência regionais, porém, a maioria deles esbarra na falta de verbas. Com isso, é imprescindível sensibilizar as autoridades competentes para que os órgãos de fomento de Ciência & Tecnologia estaduais e federais possam criar linhas de pesquisa específicas para subsidiar esse trabalho.

Por fim, para aqueles que tencionam se aprofundar sobre o tema das implicações do solo na saúde humana, existem algumas revisões internacionais que merecem ser consultadas, a saber: Oliver (1997); Dissanayake & Chandrajith (1999); Abrahams (2002); Deckers & Steinhilber (2004).

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão de bolsa de produtividade ao primeiro autor e ao CNPq, FUJB e FAPERJ pelo apoio financeiro às pesquisas realizadas pelos autores. Às Dras. Neli do Amaral Meneguelli e Maria de Lourdes Mendonça pela revisão técnica do texto. À bibliotecária Maria da Penha Delaia pelo incansável esforço na obtenção da maioria do material bibliográfico empregado no texto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMS, P.W. Soils: their implications to human health. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 291, n. 1, p.1-32, maio 2002.

- ABREU, C.A. de; FERREIRA, M.E.; BORKERT, C.M. 2001. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: zinco e cobre. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; van RAIJ, B.; ABREU, C.A. De. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p.125-150.
- ALLEN, H.E. The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, Supplement Part 1, p.23-45, 1993.
- ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. 2nd ed. Glasgow, UK: Blackie, 1995. 368p.
- ARAUJO, E.S. *Geoquímica multielementar de crostas e solos lateríticos da amazônia oriental*. 1994. 278 p. Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Pará, Belém, 1994.
- BURT, R.; WILSON, M.A.; MAYS, M.D.; KECK, T.J.; FILLMORE, M.; RODMAN, A.W.; ALEXANDER, E.B.; HERNANDEZ, L. Trace and major elemental analysis applications in the U.S. cooperative soil survey program. New York, *Commun. soil sci. plant anal.*, v.31, p.1757-1771, 2000.
- BURT, R.; WILSON, M.A.; MAYS, M.D.; LEE, C.W. Major and trace elements of selected pedons in the USA. *Journal of Environmental Quality*, Madison, Wis., v. 32, n. 6, p.2109-2121, nov. 2003.
- CANDELARIA, L.M.; CHANG, A.C. Cadmium activity solution speciation and solid phase distribution of Cd in cadmium nitrate and sewage sludge treated soil systems. *Soil Sci.*, v.162, n.10, p.722-732, 1997.
- CANTARELLA, H.; WIETHOLTER, S.; BERNARDI, A.C.C.; VITTI, G.C.; CANTARUTTI, R.B.; MUNIZ, A.S.; OLIVEIRA, M.H. Programas de avaliação de qualidade das análises de solo e de planta no Brasil. *Boletim Informativo Sociedade Brasileira Ciência do Solo*, v.26, n.1, p.20-24, 2001.
- CASTRO, A.C.J. de. *Uma abordagem geoquímica e ambiental sobre os efeitos das queimadas da floresta sobre os solos nos bordos sul da Amazônia Legal*. 1998. 355 p. Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Rio de Janeiro. 355p., Rio de Janeiro, 1998.
- CHEN, J.S.; DENG, B.S.; PAN, M.; WANG, X.J.; ZENG, S.Q.; HE, Q. Geographical tendencies of trace element contents in soil derived from granite, basalt and limestone of Eastern China. *Pedosphere*, Beijing, v. 3, p.45-55, 1993.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciências, 2000. 606p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas*. São Paulo, 2001. 1 CD-ROM.



- DAS, A.K.; CHAKRABORTY, R.; CERVERA, M.L.; DE LA GUARDIA, M. Metal speciation in solid matrices. *Talanta*, Amsterdam, v. 42, n. 8, p.1007-1030, ago. 1995.
- DEAN, J.R.; BUTLER, O.; FISHER, A.; GARDEN, L.M.; CRESSER, M.S.; WATKINS, P.; CAVE, M. *Atomic spectrometry update: environmental analysis*. J. anal. at. spectrom., London, v. 13, p. 1R-56R, 1998.
- DECKERS, J.; STEINNES, E. State of the art on soil-related geo-medical issues in the world. *Advances in Agronomy*, San Diego, v. 84, p. 1-35, 2004.
- DISSANAYAKE, C.B.; CHANDRAJITH, R. Medical geochemistry of tropical environments. *Earth-Science Reviews*, Amsterdam, v. 47, n. 3-4, p. 219-258, 1999.
- EUROPA. 2005. Disponível em: <[http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/sludge\\_disposal2a.pdf](http://europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/sludge_disposal2a.pdf)>. Acesso em: 15 abr. 2005.
- FADIGAS, F. de S.; AMARAL SOBRINHO, N.M. B. do; MAZUR, N.; BEHLING, M. Proposição de valores de referência para a concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 25., 2002, Rio de Janeiro. *Resumos expandidos ...* Rio de Janeiro: SBSCS, 2002. 1 CD-ROM.
- FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.C.; VALADARES, J.M.A.S. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 1, p.65-67, 1977.
- HANI, H. Soil analysis as a tool to predict effects on the environment. *Commun. soil sci. plant anal.*, v. 27, n. 3-4, p. 289-306, 1996.
- HAYES, K.F.; TRAINA, S.J. Metal ion speciation and its significance in ecosystem health. In: SOIL CHEMISTRY AND ECOSYSTEMS HEALTH. St. Louis, 1998. *Proceedings*. Madison: SSSA. p.45-84. 1998. Special Publication, 52.
- HOLMGREN, G.G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. *Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America*. Journal of Environmental Quality, Madison, Wis., v. 22, p.335-348, 1993.
- HORBE, A.M.C. 1995. Evolução mineralógica e geoquímica multielementar de perfis de solo sobre lateritos e gossans na Amazonia. 1995. 213 p. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica)-Universidade Federal do Pará. Belém, 1995.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, FA: CRC Press, 2001. 413p.
- KER, J.C. *Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos-traços de latossolos do Brasil*. 1995. 212 p. Tese (Doutorado em Geociências)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- KOT, A.; NAMIESNIK, J. 2000. The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, Amsterdam, v. 19, n. 2-3, p. 69-79, 2000.
- LACERDA, M.P.C. *Correlação geopedológica em solos B texturais na região de Lavras, MG*. 1998. 300 p. Tese (Doutorado em Geociências)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1998.
- LONG, K. 2001. *The use of biosolids (sewage sludge) as a fertilizer/soil conditioner on dairy pastures*. Victoria, Australia: DFSV, 2001. 41p.
- MARQUES, J.J.G. de S. M. *Trace element distributions in brazilian cerrado soils at the landscape and micro-meter scales*. 2000. 172 p. Tese (Doutorado)-Purdue University, West Lafayette, 2000.
- MATTIAZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. da. 2001. Disponibilidade de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; VAN RAIJ, B.; ABREU, C.A. de. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 213-234.
- MAVROPOULOS, E.; KEDE, M.L.; ROCHA, N.; PEREZ, D.V.; BERTOLINO, L.C.; MOREIRA, J.; ROSSI, A. 2005. Lead immobilization by Brazilian phosphate rock. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 13., 2005, Rio de Janeiro. *Proceedings...* Rio de Janeiro: [s.n.], 2005.
- MCBRATNEY, A.B.; MENDONÇA-SANTOS, M.L. MINASNY, B.O. On digital soil mapping. *Geoderma*, Amsterdam, v. 117, n. 1-2, p. 3-52, nov. 2003.
- MCLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. 1992. *Behaviour of metals in soils*. Washington: EPA. 1992. 25 p.
- MELFI, A.J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1. Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeológica. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 7, p. 271-286, 1997.
- MELFI, A.J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 2. Considerações sobre os mecanismos geoquímicos envolvidos na alteração superficial e sua repartição no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 8, p.11-22, 1978.
- MONIZ, A.C. et al. *Elementos de pedologia*. São Paulo: Polígono; EDUSP, 1972. 459p.
- MORROW, D.A.; GINTAUTAS, P.A.; WEISS, A.D.; PIWONI, M.D.; BRICKA, R.M. *Metals speciation in soils: a review*. Vicksburg: U.S. Army Corps of Engineer, 1996. 108 p. (Technical report, IRRP-96-5).
- NASCIMENTO, R.A.M. *Fundamentos da ciência do solo (IA-305): gráficos, desenhos, tabelas*. Itaguaí: UFRRJ, 1995. 112p.
- OLIVER, M.A. Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 48, p. 573-592, 1997.

- OLIVEIRA, T.S. de. 1996. Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos. 1996. 135 p. Tese (Doutorado)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.
- PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N. do A.; MOREIRA, J. da C.; VAITSMAN, D.S. *Geoquímica de alguns solos brasileiros*. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 14p. (EMBRAPA-CNPS. Pesquisa em andamento, 4).
- QUEVAUVILLER, P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trends in Analytical Chemistry*, Amsterdam, v.17, n. 5, p.289-298, maio 1998.
- ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In:\_\_\_\_\_. *Toxic metals in soil-plant systems*. Chichester: John Wiley and Sons, 1994. P.63-152.
- SCANCAR, J.; MILACIC, R.; STRAZAR, M.; BURICA, O. Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cr, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 250, n. 1, p. 9-19, abr. 2000.
- SHACKLETTE, H.T.; BOERNGEN, J.G. *Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States*. Alexandria VA: U.S. Geological Survey, 1984. 105p. (Geological Survey Professional Paper, 1270).
- SHAW, A.J. *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects*. Boca Raton, FA: CRC Press, 1989. 355p.
- TACK, F.M.G.; VERLOO, M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 59, p. 225-238, 1995.
- URE, A.M. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Mikrochimica Acta*, Viena, v. 2, p. 49-57, 1991.
- VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: 1: cobre total. *Bragantia*, Campinas, v.34, n.1, p.125-132, 1975.
- VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. *Bragantia*, Campinas, v. 34, n.1, p. 133-139, 1975.
- VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. de. Manganês em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência de Solo*, Campinas, v. 7, n. 2,p. 123-130, 1983.
- WALTER, I.; CUEVAS, G. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 226, n. 2-3, p.113-119, fev. 1999.
- WASSERMAN, M.A. Soil-to-plant transfer of <sup>137</sup>Cs in tropical areas. In: *IAEA. Transfer of radionuclides from air, soil and freshwater to the food-chain of man in tropical and subtropical environments: report of a final research co-ordination meeting*. Viena: IAEA, 1997. p.128-137.
- WASSERMAN, M.A.; PEREZ, D.V.; BARTOLY, F. Biogeochemical behavior of <sup>137</sup>Cs and <sup>60</sup>Co in tropical soils. *Radioprotection – Colloques*, [S.l.], v. 37, C1, p.227-282, 2002.
- WELCH, R.M.; GRAHAM, R.D. 2005. Agriculture: the real nexus for enhancing bioavailable micronutrients in food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 18, n. 4, p. 299-307, 2005.
- WHITE, J.G.; ZASOSKI, R.J. 1999. Mapping soil micronutrients. *Field Crops Research*, Amsterdam, v. 60, n. 1, p. 11-26, jan. 1999.
- YAMADA, T.; LOPES, A.S. 1998. Balanço de nutrientes na agricultura brasileira. *Informações Agronômicas*, n. 84, Encarte Técnico, 1998. 8p.

# A BIOFORTIFICAÇÃO COMO FERRAMENTA PARA COMBATE A DEFICIÊNCIAS EM MICRONUTRIENTES

Marília Nutti; [marilia@ctaa.embrapa.br](mailto:marilia@ctaa.embrapa.br)  
José Luiz V. Carvalho; [jlv@ctaa.embrapa.br](mailto:jlv@ctaa.embrapa.br)  
Edson Watanabe; [edswat@ctaa.embrapa.br](mailto:edswat@ctaa.embrapa.br)  
Embrapa Agroindústria de Alimentos

## INTRODUÇÃO

Dietas com escassez de ferro e zinco podem ocasionar anemia, redução da capacidade de trabalho, problemas no sistema imunológico, retardo no desenvolvimento e até a morte. A anemia ferropriva é, provavelmente, o mais importante problema nutricional no Brasil, com prevalências da ordem de 30 até 80% em grupos de crianças menores de cinco anos de idade. Ressalte-se que esta deficiência ocorre independentemente da classe social ou da distribuição geográfica. As fontes mais importantes de ferro para a população brasileira são o feijão (32%) e carnes (20%), sendo que o potencial de absorção deste mineral em dietas é da ordem de 1 a 7%.

Embora a deficiência de zinco não seja tão estudada como aquela do ferro, certamente, considerando que os alimentos fonte destes nutrientes são os mesmos, é de se esperar que também ocorra alta incidência desta deficiência. Dados bioquímicos obtidos de grupos de nossa população associados à ingestão deste nutriente em dietas têm evidenciado esta probabilidade, e, portanto, não devemos considerá-la de menor importância. O zinco participa em mais de 300 enzimas, com ação no sistema imune, na expressão gênica, dentre inúmeras outras funções. Pouco se conhece sobre a deficiência de zinco nos países em desenvolvimento, porém sabe-se que usualmente, fontes ricas em ferro biodisponível também são ricas em zinco biodisponível.

A variação no teor de micronutrientes nos alimentos pode ser atribuída a: 1) características da planta, tais como a idade da planta, maturação, espécie, variedade, cultivar, dieta; 2) características do meio ambiente, como clima, solo, chuvas, estação do ano, e 3) fatores

de processamento, como tempo de armazenamento, temperatura, método de preservação, preparação do alimento.

Ressalte-se ainda a importância do cálcio, cuja ingestão alimentar em nosso país varia de 300 mg a 500 mg por dia, quando a recomendação sugerida pelas DRIs (Dietary Reference Intake) para a população dos USA e Canadá, é de 1.000 mg a 1.200 mg para a população adulta. Mesmo considerando ser o Brasil um país tropical, onde a população teria quantidades suficientes de vitamina D, e, portanto, maior eficiência de absorção e de utilização do cálcio, deve-se observar que atualmente, com os riscos de câncer de pele, a população está cada vez mais preocupada em se proteger dos raios UV, com a utilização de filtros solares que certamente diminuirão a síntese desta vitamina pelo organismo. Os efeitos desta conduta somente poderão ser avaliados em longo prazo, com a possibilidade de aumento da incidência de raquitismo, osteomalácia e osteoporose.

Outro elemento importante na área de nutrição é o selênio, não apenas pela sua importante ação no sistema de defesa antioxidante, mas também pela sua provável ação na diminuição do risco de câncer, ainda sob avaliação. No Brasil, o conteúdo de selênio nos alimentos varia em função do solo, e neste sentido os alimentos obtidos das regiões de São Paulo e Mato Grosso apresentam menor teor deste elemento, enquanto aqueles provenientes do Ceará e do Amazonas apresentam valores mais elevados. Observa-se ainda que a deficiência de selênio correlaciona-se com o estado nutricional do indivíduo em relação ao iodo, uma vez que para transformar T4 em T3 (forma ativa do hormônio da tireóide), há necessidade de uma deiodinase dependente de selênio.

A vitamina A é um micronutriente essencial para o bom funcionamento visual e imunológico da saúde humana. Estima-se que a deficiência de vitamina A tem um efeito significativo na saúde de crianças em idade escolar em cerca de 80 países em todo o mundo. A deficiência de Vitamina A é um sério problema nos países em desenvolvimento, provocando cegueira em milhares de crianças no mundo. O aumento da ingestão de pró-vitamina A ou carotenóides é uma das formas preconizadas para combater essa deficiência.

## INGESTÃO DE NUTRIENTES NO BRASIL

Dados da literatura indicam que no Brasil: a ingestão de alguns elementos (ferro, cálcio, zinco, selênio) encontra-se abaixo do recomendado ou possuem baixa biodisponibilidade nas dietas; havendo a indicação que os parâmetros bioquímicos estão abaixo dos valores de referência em grupos de risco da população, comprovando, portanto, a necessidade da intervenção. Acredita-se que a ação conjunta da comunidade científica, industrial e governo, seja uma solução viável para minimizar este problema, buscando alternativas para sua implementação.

Mais de 840 milhões de pessoas não consomem alimentos em quantidades suficientes para suprir suas necessidades diárias básicas de energia. Uma população muito maior – estimada em três bilhões de pessoas – sofre os efeitos traiçoeiros da deficiência de micronutrientes porque não têm condições financeiras para comprar carne vermelha, frango, peixe, frutas, legumes e hortaliças em quantidades suficientes. Mulheres e crianças da África Subsaariana, da Ásia Meridional, do Sudeste Asiático, da América Latina e do Caribe são aqueles que apresentam maior risco de contrair doenças, de morte prematura e de deterioração de sua capacidade cognitiva por consumirem dietas pobres em micronutrientes essenciais – particularmente ferro, vitamina a, iodo e zinco.

Dados da Organização Mundial de Saúde sobre deficiência de micronutrientes têm mostrado que este não é um problema apenas dos países em desenvolvimento, mas também de países desenvolvidos. A deficiência de minerais e vitaminas pode interferir em todo desenvolvimento do indivíduo, com conseqüências tanto do ponto de vista físico como social e econômico, interferindo mesmo no próprio desenvolvimento do país. Dentre os micronutrientes mais estudados, o ferro, a vitamina A e o iodo continuam sendo apontados como os de maior problema de saúde pública, tanto no Brasil como em nível mundial; observa-se ainda que o cálcio, o zinco, o selênio, o cobre, dentre outros elementos essenciais, são de extrema importância para uma nutrição adequada e o perfeito desenvolvimento do indivíduo.

## A FORTIFICAÇÃO DE ALIMENTOS COMO POLÍTICA PÚBLICA NO BRASIL

Os países que vêm adotando políticas públicas para solução dos problemas de deficiência de micronutrientes, têm obtido sucesso com programas de fortificação de alimentos e/ou suplementação medicamentosa. No Brasil, medidas neste sentido foram iniciadas com a fortificação do sal de cozinha com iodo, a fluoretação da água de abastecimento em algumas regiões e, mais recentemente, com a obrigatoriedade da fortificação das farinhas de trigo e milho com ferro e ácido fólico, visando diminuir os altos índices de anemia e o defeito do tubo neural, respectivamente.

A fortificação de alimentos com vitamina A e ferro, bem como a distribuição de suplementos destes micronutriente para a população alvo, têm sido as estratégias mais utilizadas na maioria dos países em desenvolvimento, para combater a hipovitaminose A e anemia ferropriva. Pesquisas recentes têm demonstrado que o desenvolvimento de plantas com maiores teores de vitamina A e outros minerais pode ajudar a melhorar a dieta humana, sendo este o objetivo deste projeto de pesquisa, que vem sendo desenvolvido pela EMBRAPA.

O trabalho que se realiza atualmente para combater a desnutrição nos países em desenvolvimento tem como enfoque o fornecimento de suplementos de vitaminas e minerais para mulheres grávidas e crianças pequenas, além da fortificação de alimentos com esses nutrientes através de processos pós-colheita. Muitos resultados já foram alcançados com esta estratégia. Em regiões com infra-estrutura adequada e que dispõem de mercados bem estabelecidos para a distribuição de alimentos processados, como sal, açúcar e farinhas de cereais, a fortificação de alimentos pode melhorar enormemente o consumo de micronutrientes por parte das populações vulneráveis.

## A BIOFORTIFICAÇÃO – UMA FERRAMENTA PARA MELHORAR A SAÚDE HUMANA

Entretanto, há limites para a fortificação e o fornecimento de suplementos comerciais. É possível que alimentos fortificados não alcancem uma grande parte da população necessitada devido à insuficiente infra-estrutura de distribuição. Do mesmo modo, a suplementação depende de um sistema de saúde com infra-estrutura altamente funcional, raramente encontrada em países em desenvolvimento. Assim, considerando que novos enfoques são necessários para complementar as intervenções já em andamento, surge a proposta da Biofortificação, como um novo paradigma para a agricultura e uma ferramenta para melhorar a saúde humana.

A introdução de produtos agrícolas biofortificados – variedades melhoradas que apresentam um conteúdo maior de minerais e vitaminas – complementarás as intervenções em nutrição existentes e proporcionará uma maneira sustentável e de baixo custo para alcançar as populações com limitado acesso aos sistemas formais de mercado e de saúde. Uma vez que o investimento é feito no desenvolvimento de variedades nutricionalmente melhoradas em instalações centralizadas de pesquisa, as sementes obtidas poderão ser adaptadas às condições de crescimento de inúmeros países. Variedades biofortificadas apresentam o potencial de fornecer benefícios contínuos, ano após ano, nos países em desenvolvimento, a um custo recorrente inferior ao da suplementação e da fortificação pós-colheita.

A solução definitiva para a erradicação da desnutrição nos países em desenvolvimento é aumentar substancialmente, por parte da população carente, o consumo de carne vermelha, frango, peixe, frutas, legumes e hortaliças, o que pode demorar várias décadas e custar bilhões de dólares. Entretanto, a biofortificação faz sentido como parte de um enfoque que considere um sistema alimentar integrado para reduzir a desnutrição. A biofortificação ataca a raiz do problema da desnutrição, tem como alvo a população mais necessitada, utiliza mecanismos de distribuição incorporados, é cientificamente viável e efetiva em termos de custos, além de complementar outras intervenções em andamento para o controle da deficiência em micronutrientes. É, em suma, um primeiro passo essencial que possibilitará que famílias carentes melhorem, de uma maneira sustentável, sua nutrição e saúde.

### **Programa Desafio em Biofortificação *HarvestPlus***

O Programa Desafio em Biofortificação *HarvestPlus* foi elaborado com o objetivo de melhorar a qualidade nutricional das principais culturas alimentares, adaptadas a zonas marginais do mundo, idealizado para assegurar que os avanços da ciência e tecnologia sejam aplicados para enriquecer a dieta alimentar das populações mais pobres do mundo, que praticam agricultura de subsistência e vivem nas zonas marginais dos trópicos.

O enfoque da biofortificação tem como base princípios científicos sólidos. Pesquisas preliminares analisaram a viabilidade do emprego do melhoramento de plantas, para aumentar o conteúdo de micronutrientes de produtos agrícolas de primeira necessidade; identificando as seguintes premissas: existe uma considerável e útil variação genética em produtos agrícolas básicos; os programas de melhoramento podem facilmente manejar características de qualidade nutricional, uma vez que estas, em alguns produtos agrícolas, são herdadas em alta proporção e fáceis de serem selecionadas; características desejáveis são suficientemente estáveis em uma

grande diversidade de ambientes agrícolas; e características de alto conteúdo de nutrientes podem ser combinadas com características agrônômicas de qualidade superior e com características de alto rendimento.

O Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT) e o Instituto Internacional de Pesquisa sobre Políticas Alimentares (IFPRI) coordenam as atividades de fitomelhoramento, nutrição humana, difusão, análise de políticas e avaliação de impacto, que serão realizadas em centros internacionais de pesquisa e de extensão agrícola e em departamentos de ciência vegetal e nutrição humana em universidades de países desenvolvidos e em desenvolvimento. Organizações não governamentais (ONGs) de países desenvolvidos e em desenvolvimento, organizações de agricultores e parcerias do setor público-privado fortalecerão esta aliança e promoverão o vínculo com os consumidores. Os trabalhos iniciais de biofortificação se concentrarão em seis produtos agrícolas de primeira necessidade, para os quais estudos de pré-viabilidade de melhoramento já foram concluídos: feijão, mandioca, milho, arroz, batata-doce e trigo. O programa também estudará o potencial de melhoramento do teor de nutrientes em outros 10 produtos, que são componentes importantes das dietas das populações que sofrem de deficiência de micronutrientes: banana, cevada, feijão caupi ou feijão de corda, amendoim, lentilha, milheto, feijão gandu, batata, sorgo e inhame.

O *HarvestPlus* é uma iniciativa do Grupo Consultivo sobre Pesquisa Agrícola Internacional (CGIAR), envolvendo não só diversos centros de pesquisa deste grupo como o Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), Centro Internacional de Melhoramento de Milho e Trigo (CIMMYT), Centro Internacional de Batata (CIP), Centro Internacional de Pesquisa Agrícola em Zonas Áridas (ICARDA), Instituto Internacional de Pesquisa de Produtos Agrícolas para o Trópico Semi-Árido (ICRISAT), Instituto Internacional de Pesquisa sobre Políticas Alimentares (IFPRI), Instituto Internacional de Agricultura Tropical (IITA); Instituto Internacional de Pesquisa em Arroz (IRRI), além de diversas instituições parceiras colaboradoras como os Sistemas Nacionais de Pesquisa Agrícola (SNPA) em países em desenvolvimento; departamentos de nutrição humana em universidades em países desenvolvidos e em desenvolvimento; ONGs; Adelaide University; Freiburg University; Michigan State University; US Plant, Soil, and Nutrition Laboratory, Departamento de Agricultura dos Estados Unidos; Serviço de Investigação Agrícola (USDA-ARS); Childrens's Nutrition Research Center, Baylor College of Medicine, USDA-ARS.

O Programa Desafio em Biofortificação *Harvest-Plus* foi concebido para um período de 10 anos e conta com apoio financeiro da Fundação Bill e Melinda Gates, Agência Dinamarquesa para o Desenvolvimento

Internacional (DANIDA), Agência Suíça para o Desenvolvimento Internacional (SIDA), Agência Americana para o Desenvolvimento Internacional (USAID) e Banco Mundial.

Os objetivos do *HarvestPlus* são:

De 1 a 4 anos:

- Determinar objetivos de melhoramento que sejam nutricionalmente ótimos.
- Selecionar germoplasma do CGIAR quanto a níveis altos de ferro, zinco e beta-caroteno. Iniciar cruzamentos do germoplasma selecionado que possua adaptação e alto rendimento.
- Fazer levantamento sobre práticas de cultivo e processamento de alimentos, determinando seu efeito no conteúdo e biodisponibilidade de micronutrientes.
- Estudar a genética relacionada aos altos níveis de micronutrientes e identificar os marcadores disponíveis para facilitar a transferência de características através de melhoramento convencional e de novas técnicas de melhoramento.
- Conduzir estudos *in vitro* e com animais para determinar a biodisponibilidade dos altos conteúdos de micronutrientes em linhagens promissoras.
- Iniciar estudos de bioeficácia em humanos para determinar o efeito biológico dos produtos biofortificados nos níveis de micronutrientes na nutrição.
- Iniciar estudos de identificação de tendências – e fatores que as determinam – na qualidade da dieta de populações carentes.
- Conduzir análise de custo-benefício do melhoramento de plantas e de outras intervenções relacionadas à alimentação para controlar a deficiência de micronutrientes.

De 5 a 7 anos:

- Continuar os estudos de bioeficácia.
- Iniciar o trabalho de melhoramento com a participação dos agricultores.
- Adaptar linhagens de alto rendimento, convencionalmente melhoradas e com altos teores de micronutrientes, para as regiões selecionadas.
- Disponibilizar aos agricultores novas variedades biofortificadas convencionalmente melhoradas.
- Identificar sistemas de genes com potencial para aumentar o valor nutricional além do conseguido com métodos de melhoramento convencional.
- Produzir linhagens transgênicas em nível experimental e selecioná-las quanto ao seu conteúdo de micronutrientes. Testá-las quanto ao atendimento às normas de biossegurança.
- Desenvolver e implementar estratégia de marketing para promover as variedades melhoradas.

- Iniciar produção e distribuição.

De 8 a 10 anos:

- Aumentar a escala de produção e de distribuição das variedades melhoradas.
- Determinar a eficácia nutricional do programa e identificar fatores que afetam a adoção dos alimentos biofortificados, o impacto nos recursos das famílias carentes e os efeitos na saúde dos indivíduos.

### **O *HarvestPlus* no Brasil**

No Brasil, o principal componente do *HarvestPlus* até a presente data, é o Projeto Biofortificação de Produtos Agrícolas para Nutrição Humana. Este projeto tem como objetivo a definição de populações segregantes de mandioca, feijão e milho com potencial agrônomo e maior valor nutricional (teores mais elevados de ferro, zinco e pró-vitamina A), o que poderá melhorar a saúde da população e promover o desenvolvimento sustentável, maior igualdade social e maior uso desses produtos no mercado internacional.

Até o momento fazem parte da rede de pesquisa deste projeto a Embrapa Agroindústria de Alimentos, Embrapa Arroz e Feijão, Embrapa Mandioca e Fruticultura, Embrapa Milho e Sorgo, Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, Embrapa Meio Norte e Unicamp, tendo sido proposto a inclusão da Embrapa Solos, para o fornecimento de dados referentes à composição de micronutrientes nos solos brasileiros.

Os alimentos contemplados no programa *HarvestPlus* já são largamente produzidos e consumidos em nosso país, o que significa que agricultores e consumidores não têm que mudar seus hábitos alimentares para se beneficiar da biofortificação. Além do mais, o trabalho de melhoramento para aumentar o conteúdo de minerais não deve necessariamente alterar a aparência, o sabor, a textura ou a qualidade culinária do alimento.

Nos casos em que um alto teor de micronutrientes puder ser combinando com um alto rendimento, a adoção por agricultores e mercados dos produtos melhorados está praticamente garantida. Na verdade, pesquisas que demonstram que altos níveis de minerais em sementes também contribuem para a nutrição da própria planta têm alimentado as expectativas quanto ao aumento da produtividade de linhagens biofortificadas.

Uma forma de se assegurar que os agricultores tenham interesse pelas novas variedades é permitir que eles opinem sobre quais características devem ser melhoradas nas plantas. Durante o processo de melhoramento de plantas, os cientistas levam em consideração as perspectivas e preferências dos agricultores, sendo mais efetivo em termos de custos, do que confinar o melhoramento às estações de pesquisa.

Um problema comum em muitos países em desenvolvimento é a falta de um sistema de entrega e distribuição de produtos – sejam eles insumos para a saúde ou produtos agrícolas – às populações mais carentes. O *HarvestPlus* está superando esta limitação mediante o uso de tecnologias que têm como base a semente, próprias ao enfoque da biofortificação. Quando alimentos ricos em micronutrientes são cultivados em propriedades familiares, o sistema de distribuição de micronutrientes é incorporado ao processo existente de produção e mercado. Uma vez que os agricultores tenham adotado a nova semente, pouca intervenção ou investimento é necessário. Além do mais, sementes ricas em micronutrientes podem ser facilmente guardadas ou compartilhadas até mesmo pelas famílias mais pobres.

Os centros da EMBRAPA possuem experiência valiosa na criação e promoção de sistemas locais de distribuição de sementes, graças ao trabalho que atualmente desenvolvem com os sistemas de produção de sementes e à sua contribuição aos programas que prestam auxílio durante os desastres naturais. Esses sistemas, já estabelecidos, oferecem uma via natural para a disseminação de sementes biofortificadas. Em particular, os comitês agrícolas locais e as pequenas empresas de

sementes desempenharão um papel crucial na tarefa de fazer chegar às mãos dos agricultores as variedades ricas em micronutrientes.

## **RESULTADOS JÁ ALCANÇADOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS**

No primeiro ano do projeto, foram selecionados e multiplicados cerca de 3.000 variedades de mandioca, feijão e milho, aproximadamente 1.000 de cada cultivo, que serão avaliados quanto aos teores de ferro, zinco, carotenóides totais e beta-caroteno. As variedades promissoras serão trabalhadas pelos melhoristas, em atividades de melhoramento participativo, para o desenvolvimento de variedades biofortificadas. Espera-se ainda durante o ano de 2005 realizar os estudos de retenção de beta-caroteno em mandioca e ferro e zinco em feijão, em variedades convencionais, para estimativas das perdas destes nutrientes no processamento e na estocagem.

Este projeto prevê ainda interessante integração entre os países da América Latina e Caribe, África e Sudeste Asiático, com a expectativa que o Brasil irá desenvolver e transferir não só os cultivos biofortificados, mas também tecnologia pós-colheita para estes cultivos.

# EVALUACIÓN DE RIESGO UNA HERRAMIENTA PARA EL PROCESO DE GERENCIAMIENTO SOCIOAMBIENTAL: ESTUDIO DE CASO EN LA REGIÓN NORTE DE MATO GROSSO

<sup>1</sup>Sandra Hacon, shacon@ensp.fiocruz.br

<sup>2</sup>Renato Farias

<sup>3</sup>Reinaldo Calixto de Campos

<sup>4</sup>Julio C. Wasserman

<sup>1</sup>Fundação Oswaldo Cruz, ENSP

<sup>2</sup>Universidade Estadual de São Paulo - UNESP

<sup>3</sup>Pontifícia Universidade Católica – PUC/RJ

<sup>4</sup>Universidade Federal Fluminense– UFF

## INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de oro en la región norte del Mato Grosso, en el Brasil, tuvo lugar en 1978, y fue seguida de dos décadas de intensa actividad minera. La región norte del estado del Mato Grosso llegó a ser el segundo centro de minería más importante de la cuenca Amazónica; un área de 1.878 km<sup>2</sup> fue explotada por la minería de oro en la década de 80 y hasta mediados de los años 90. Durante este período, la producción de oro en la región alcanzó un volumen de entre 200 y 300 toneladas (Hacon *et al.* 2003). La minería de oro se convertía en la mayor fuente de ingresos en la región, al mismo tiempo en que el mercurio – utilizado en el proceso de amalgamado – se convertía en el principal factor de riesgo para el medio ambiente y para la salud humana. Como consecuencia directa de este panorama hubo un cambio en el perfil socioeconómico y de las relaciones entre salud y ambiente para la población de la

región, tanto rural como urbana (Hacon 1996). De acuerdo con Farias *et al.* (2001), la comercialización actual estimada para el oro en la localidad de Alta Floresta se ubica en unos 800 kg/año; gran parte de este oro proviene del vecino estado de Pará. A pesar de la acentuada caída de la actividad minera en la actualidad, los pescados piscívoros de la región continúan con elevadas concentraciones de mercurio, lo que refleja un proceso de biomagnificación de gran escala en la región norte del Mato Grosso. En 1994, se iniciaron algunos proyectos de piscicultura en esta región, como una nueva perspectiva socioeconómica. Las áreas contaminadas por la acción minera, se transformaron en extensos pasivos ambientales, donde los primeros proyectos de piscicultura fueron implantados sin una previa evaluación de riesgo de contaminación con mercurio. Durante el período de 1999 a 2001, la producción de pescado de piscicultura estimada para la región fue de 100 toneladas/año, menos del 30% de este volumen total se co-



mercializa en la propia región, el resto es destinado a otros centros de comercialización del país (Hacon *et al.* 2003). Las principales especies de pescado cultivadas en las pisciculturas son: Tambaqui (*Colossoma macropomum*); el híbrido de Tambaquí (*Colossoma macropomum*) con Pacú (*Piaractus mesopotamicus*), todos ellos, no piscívoros El Pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) y el Jundiá (*Leiarius marmoratus*), ambos piscívoros, ya comenzaron a ser cultivados en algunas pisciculturas de la región.

## 2 REGIÓN DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

La región estudiada se ubica entre la latitud 7° 37' a 11° 00' Sur y longitud 52° 31' a 58° 13' Oeste. Abarca 5 municipios que fueron seleccionados considerando las áreas degradadas por la minería, la producción y comercialización de oro en la región, la localización de los proyectos de piscicultura y las especies de los pescados cultivados y consumidos en la región. En la figura 1 se presenta la región estudiada. El área urbana de Alta Floresta, con una población de 46.982 habitantes (IBGE 2000) fue el principal centro de comercialización de

oro. Paranaíta y Matupá fueron importantes áreas de explotación minera, teniendo como base la cuenca del río Teles Pires, la que, por su parte, fue marcada por la contaminación extensiva e intensiva con mercurio en la década de 80, lo que transformó este sistema ambiental en un camino potencial de exposición al metilmercurio, debido a los procesos bióticos que interactúan con el ciclo biogeoquímico del mercurio en la región (Hacon *et al.* 1995).

Actualmente, Paranaíta tiene una población de 10.250, Matupá 11.300, Nova Monte Verde 6.500 e Nova Bandeirantes 9.535 de habitantes (IBGE 2000). Durante el período de la “fiebre del oro”, al final de la década de 70 hasta mediados de 90, el crecimiento demográfico en la región llegó a ser de 12% anual. La figura 2 ilustra la relación entre la producción de oro y el contingente demográfico durante el período de la “fiebre del oro” en la región norte del Mato Grosso (Farias 2002). Para el presente estudio fueron seleccionadas dos áreas de referencia en la región: Nova Monte Verde y Nova Bandeirantes, como localidades para comparación de la contaminación mercurial. Estas áreas nunca tuvieron actividad minera.

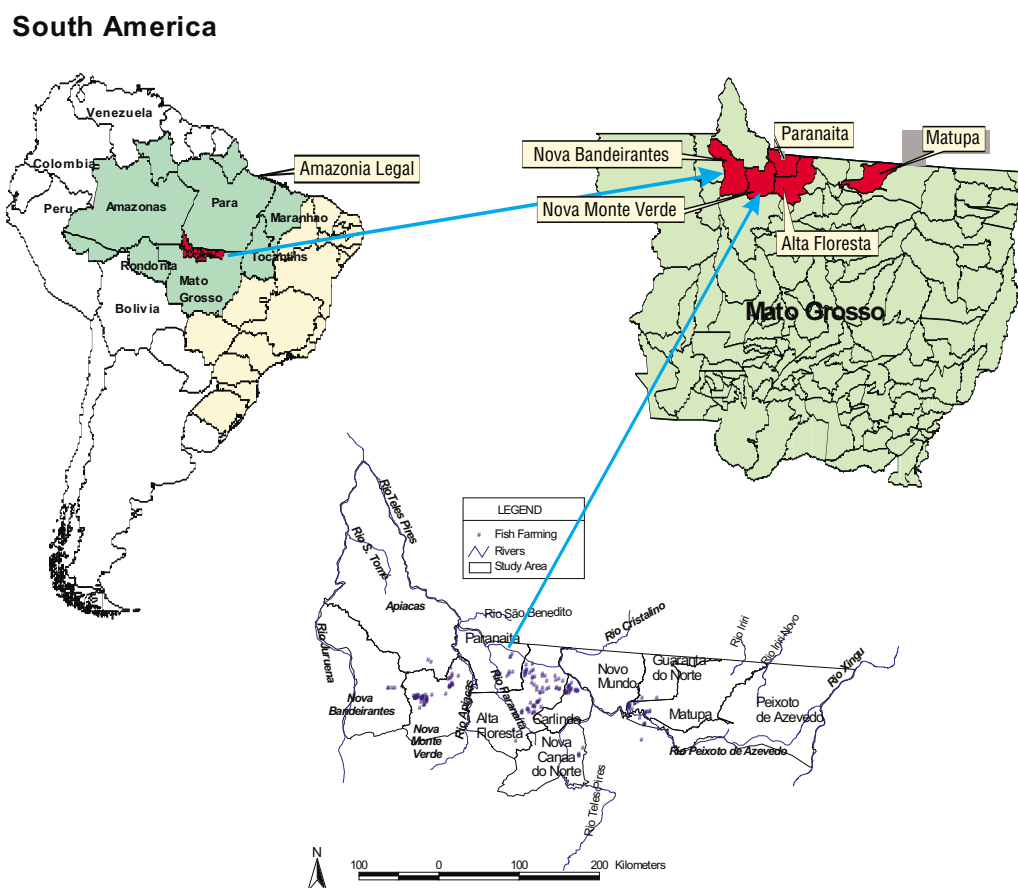


Figura 1 – Localización de la región Norte del Mato Grosso.

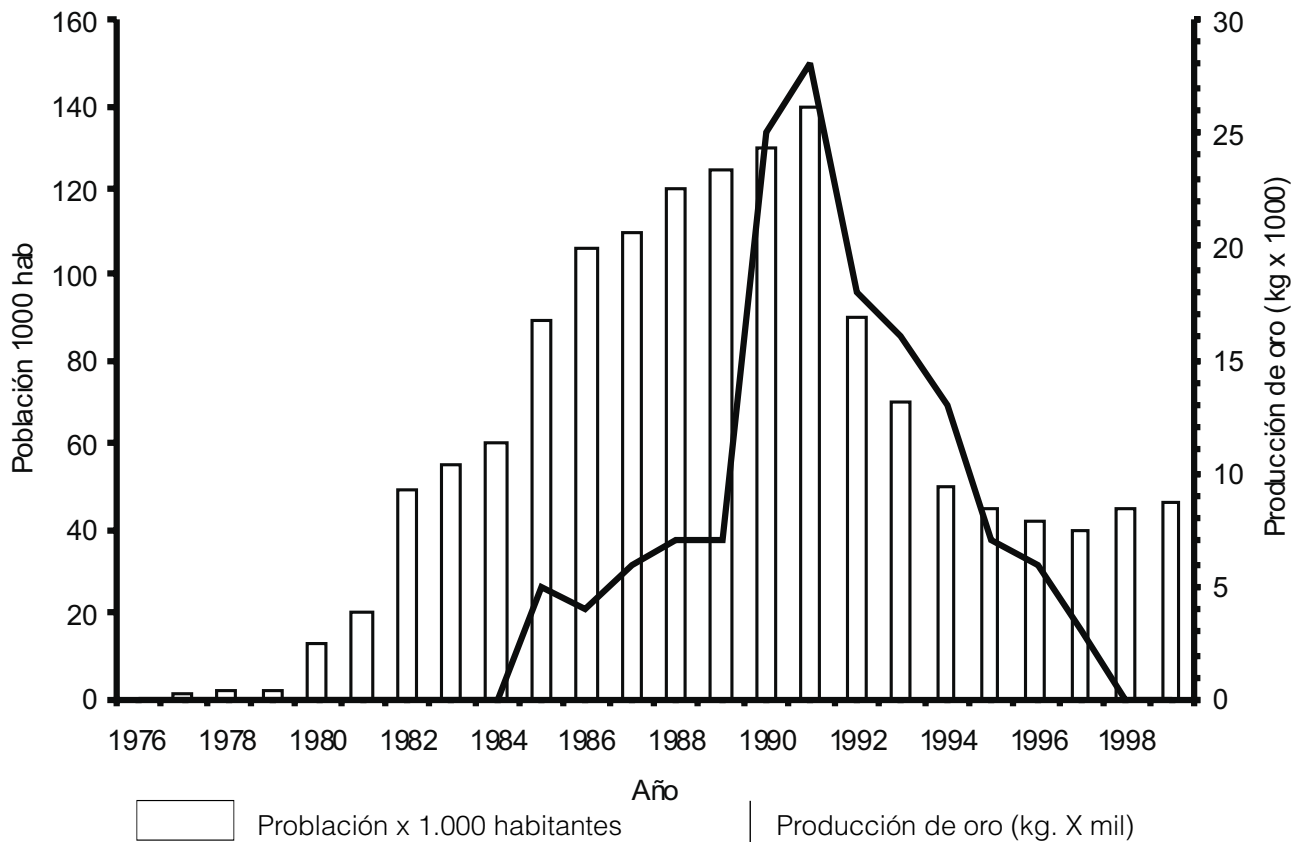


Figura 2 – Relación entre la producción de oro y el contingente demográfico durante el período de la “fiebre del oro” en la región norte del Mato Grosso (Farias 2002).

La investigación fue realizada permitiendo que los representantes de las cooperativas y de las asociaciones de piscicultores, así como también el poder público y la Universidad local integrasen el estudio desde los primeros pasos. Aproximadamente 180 pisciculturas en 5 municipios fueron analizadas aunque solamente 36 fueron seleccionadas de acuerdo con los criterios establecidos: producción de pescado para consumo propio y/o para comercialización regional y/o nacional; período de desarrollo de las actividades, condiciones de cultivo. Con el objetivo de caracterizar la reciente actividad de piscicultura en la región norte del Mato Grosso, se realizaron entrevistas con los trabajadores directos e indirectos de las pisciculturas analizadas a través de la aplicación de cuestionarios con preguntas cualitativas y cuantitativas. Este cuestionario incluía variables relacionadas con hábitos sociales e alimenticios dando énfasis al consumo y la origen de los pescados, la calidad del agua en la represa, pisciculturas localizadas en antiguas áreas

de minería y áreas degradadas por la actividad minera en los municipios con el objetivo de caracterizar a las pisciculturas de la región. Un total de 254 muestras de pescados en los principales ríos y pisciculturas de la región fueron recogidas y analizadas en el período comprendido entre septiembre de 2000 y abril de 2002. Todos los pescados fueron pesados y medidos. La identificación de las especies fue realizada por investigadores de la Universidad Estadual del Mato Grosso (UNEMAT). El análisis del mercurio total fue realizado por la Pontificia Universidad Católica de Río de Janeiro (PUC-Rio) utilizando el método de Espectrofotometría de vapor frío descrito por Campos & Curtis (1990). La calidad analítica fue determinada a través del control de los blancos del análisis por duplicado, y comparada con el resultado anl de referencia. Un banco de datos con todas las informaciones recolectadas a través de las entrevistas fue construido y analizado. Todos los datos fueron georeferenciados, garantizando la localización espacial de los

componentes del estudio. Todos los datos fueron analizados utilizando los programas estadísticos SPSS versión 8.0 y Epiinfo versión 6.0. La estadística descriptiva fue utilizada para analizar la magnitud del mercurio en los pescados, así como también, las demás variables que componen el modelo de exposición. Comparaciones de medias utilizando ensayos paramétricos y no paramétricos acompañaron los análisis. Los análisis de los escenarios de exposición y las de incertidumbre fueron cuantificados utilizando el programa Cristal Ball versión 2000. La evaluación de la exposición fue estimada a partir de la ingestión diaria de pescado por parte de la población adulta de cada municipio a través de la ecuación general para calcular la evolución de la exposición crónica.

### Ecuación general para la estimativa de los escenarios de exposición:

$$\text{Ingestión de Hg diaria (mg/kg/d)} = \text{Concentración de Hg en el pescado (mg/kg)} \times \text{tasa de ingreso de pescado consumido diariamente (kg/d)} / \text{peso corporal del individuo expuesto (8,9)}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la región norte del Mato Grosso, la actividad de la piscicultura surgió como una asociación entre la Prefectura de Alta Floresta y la Universidad Estadual del Mato Grosso. A partir de esta asociación fue estructurado, en 1994, el Proyecto "Peixe" (pescado), con la intención de fortalecer la actividad económica en la región. El estudio realizado para caracterizar las pisciculturas reveló que la mayoría del cultivo es de tipo extensivo, es decir, con un mínimo control de las condiciones de cultivo y de los parámetros fisicoquímicos del agua, resultando en una baja producción y en niveles alterados de contaminantes ambientales tal como se observa en la tabla 1.

En la actualidad, son varias las discusiones y las incertidumbres asociadas a las fuentes y a la naturaleza del mercurio en la Amazonia Legal (Wasserman *et al*

2003). Sin embargo, la actividad informal de minería de oro y su asociación con el uso de grandes cantidades de mercurio metálico para amalgamarlo aún es una realidad en la región amazónica. La actividad minera de oro informal presenta actualmente una escala mucho más baja que la observada hace veinte años. En la actualidad, ésta representa solamente el 3-5% del oro producido en la Amazonia Legal, aún así, continua siendo la principal fuente antrópica de mercurio y aún son encontradas elevadas concentraciones de metilmercurio en pescados piscívoros en los ríos de la cuenca amazónica. Estos niveles elevados de mercurio encontrados en los pescados de la cuenca amazónica representan un riesgo para la sustentación de la actividad de piscicultura en algunas áreas de la región norte del Mato Grosso. En este estudio se midieron los niveles de mercurio en 19 especies de pescados consumidos por las comunidades locales en las 5 áreas estudiadas. La tabla 2 muestra los resultados de los niveles de mercurio en pescados tanto de ríos como de pisciculturas consumidos en estas comunidades.

La tabla 2 pone en evidencia que las áreas de Paranaíta y Alta Floresta en la región norte del Mato Grosso presentan las concentraciones de mercurio más elevadas en la ejemplares de la especie *Brachyplatystoma spp* (Piraíba) pescados en el río Apiacás, con una concentración media de 2.02 mg/kg (DP ± 1.04) y una variación media de 1.2 a 3.5 mg/kg y en ejemplares de la especie *Paulicea lutkeni* (Jaú) pescados en el río Paranaíta, con un valor medio de 1.3 mg/kg (DP ± 0.4) y una variación de 0.5 a 1.7 mg/kg. Ambos ríos fueron intensamente afectados por la actividad minera en las últimas décadas. El análisis estadístico de estos datos puso en evidencia, a través del test de Kruskal-Wallis, una diferencia significativa ( $p < 0.001$ ) entre las especies piscívoras y no piscívoras de ríos y pisciculturas. El nivel de mercurio encontrado en los pescados piscívoros de los ríos corresponde al doble del medido en el mismo tipo de pescados en las pisciculturas.

Tabla1 – Caracterización de las pisciculturas de la región norte del Mato Grosso.

| Municípios Variáveis                                   | Alta Floresta | Matupá | Nova Monte Verde | Nova Bandeirantes | Paranaíta |
|--|---------------|--------|------------------|-------------------|-----------|
| Área total do Município IBGE 1998 (km <sup>2</sup> )   | 9310          | 7213   | 4898,2           | 9172              | 4857,3    |
| N.º de pisciculturas levantadas                        | 71            | 16     | 55               | 16                | 22        |
| N.º de Pisciculturas selecionadas                      | 15            | 3      | 4                | 4                 | 10        |
| Produção média de peixes (t/2001)                      | 30            | 5      | 2                | 1,5               | 32        |
| Área degradada pelo garimpo (km <sup>2</sup> )         | 19            | 50     | 0                | 0                 | 60        |
| Tempo de actividad del cultivo (año)                   | 7             | 4,2    | 3,1              | 4                 | 2,6       |
| N.º de pisciculturas em área de garimpo                | 3             | 14     | 0                | 0                 | 9         |
| N.º de pisciculturas com controle na qualidade da água | 5             | 7      | 1                | 0                 | 5         |

Tabela 2 – Niveles de mercurio en pescados de la región norte del Mato Grosso.

| Municipio         | Nivel trófico (n) | Media mg/kg (w.w) | ± SD Hg | Variación Hg  |
|-------------------|-------------------|-------------------|---------|---------------|
| Alta Floresta     | P* (27)           | 0,541             | 0,658   | 0,020 - 2,700 |
|                   | NP** (56)         | 0,002             | 0,001   | 0,015 - 0,110 |
| Paranaíta         | P (53)            | 0,674             | 0,627   | 0,086 - 3,500 |
|                   | NP (30)           | 0,003             | 0,002   | 0,010 - 0,100 |
| Matupá            | P (13)            | 0,359             | 0,123   | 0,230 - 0,640 |
|                   | NP (5)            | 0,156             | 0,005   | 0,090 - 0,210 |
| Nova Monte Verde  | P (7)             | 0,564             | 0,412   | 0,073 - 1,100 |
|                   | NP (24)           | 0,003             | 0,002   | 0,015 - 0,097 |
| Nova Bandeirantes | P (25)            | 0,457             | 0,346   | 0,140 - 1,800 |
|                   | NP (14)           | 0,005             | 0,003   | 0,15 - 0,110  |

\* P= Piscívoros

\*\* NP = No Piscívoros

Hay varias maneras de explicar las diferencias en los niveles medidos en los pescados de la cuenca del río Teles Pires y en las pisciculturas. Entre ellas, destacamos: el tamaño, el peso y la edad de los pescados piscívoros, el nivel trófico, la disponibilidad de alimento, tiempo de exposición, la influencia de las características del ecosistema acuático, etc. Las concentraciones medias de mercurio en los pescados piscívoros (n = 125 muestras) es de 0,6 mg/kg (DP ± 0,54) y en los no piscívoros (n=129 muestras) es de 0,03 mg/kg (DP ± 0,03). Los niveles de mercurio medidos en los pescados piscívoros fueron estadísticamente significativos ( $p < 0,001$ ). El municipio de Matupá fue el que presentó los niveles más altos de mercurio en los pescados cultivados en pisciculturas, el Tambacú y el Tambaqui, ambos no piscívoros, llegaron a valores superiores a 0,1 mg/kg. Estos resultados no eran esperados para estas especies. En las pisciculturas de Matupá, estas especies presentaron una leve tendencia a la bioacumulación del mercurio. En las áreas de referencia Nova Monte Verde y Nova Bandeirante (n=70) los niveles de mercurio en los pescados no piscívoros (n=38) presentó una media de 0,04 mg/kg (DP ± 0,02) y una variación de 0,01 a 0,11 mg/kg. En los piscívoros (n=32), la media fue de 0,48 mg/kg (DP ± 0,36) y una variación de 0,73 a 1,10 mg/kg. Estos resultados se mostraron estadísticamente significativos con relación a los niveles tróficos ( $p = < 0,001$ ). La figura 3 presenta los valores de la mediana 5%, 25%, 75% e 95% de los niveles de mercurio en especies piscívoras y no piscívoras oriundas de ríos y de pisciculturas consumidas por la población de las áreas estudiadas. Los valores extremos fueron retirados del cuadro para una mejor representación de la magnitud actual de la exposición en la región. La figura resalta la diferencia en las concentraciones de mercurio

en los pescados piscívoros y no piscívoros oriundos de los ríos y pisciculturas.

La especie migratoria Tucunaré, también conocida como especie invasora, presentó un valor medio de 0.33 mg/kg (SD ± 0.16) de mercurio y una variación de 0.06 a 0.66 mg/kg en pescados de piscicultura de Alta Floresta y Paranaíta. Esta especie, dependiendo del alimento disponible, puede alcanzar los 5 kilogramos y puede convertirse en una amenaza para las pisciculturas de la región debido a su rápido crecimiento y a su capacidad de biomagnificación del mercurio. Muchos estudios muestran una correlación relevante entre los niveles de mercurio, el peso y el crecimiento en los pescados piscívoros (Farias 2002, Wasserman *et al* 2003). Un análisis

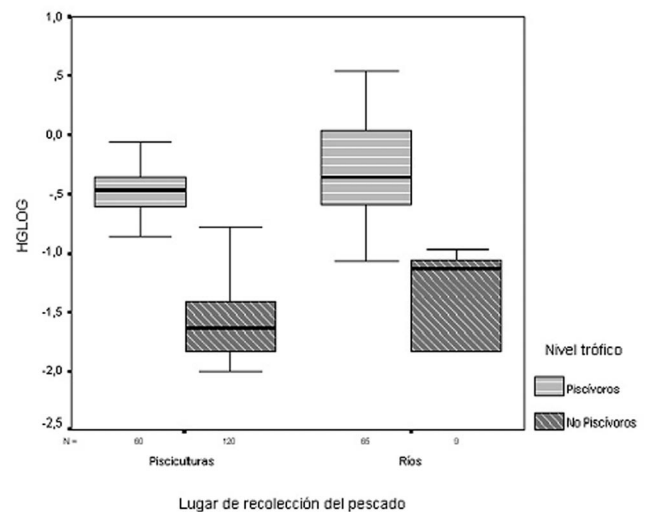


Figura 3 – Distribución de los niveles de mercurio en pescados de ríos y de pisciculturas en la región norte del Mato Grosso.

estadístico de correlación de Pearson, entre las variables: nivel de mercurio, longitud estándar y peso de ejemplares de la especie Tucunaré pescados en el río Teles Pires o en las pisciculturas de la región evidenciaron resultados significativos ( $p < 0.01$ ) con los coeficientes de correlación 0.95 y 0.51, respectivamente. A pesar de que las especies no piscívoras de piscicultura hayan presentado niveles más altos de mercurio que los del río, estos resultados no fueron estadísticamente significativos.

La tabla 3 presenta una comparación de los niveles de mercurio en pescados de pisciculturas en la región norte de Mato Grosso consumido por las comunidades de estas áreas. Comparando los resultados según el lugar de origen del pescado, se observa que 37% de los pescados de río están por encima del valor máximo para consumo humano recomendado por la OMS, mientras que solamente el 6% de los pescados de piscicultura presentan valores superiores al recomendado. Estos resultados indican un riesgo potencial en el consumo de pescado de río de la región, principalmente los provenientes de los ríos Teles Pires, Apiacás e Paranaíta.

Tabla 3 – Comparación del nivel de mercurio en los pescados de pisciculturas y ríos de la región norte del Mato Grosso.

| Origen del pescado       | <0,3mg/kg               | 0,3 - 0,5mg/kg | >0,5mg/kg |
|--------------------------|-------------------------|----------------|-----------|
| Pisciculturas<br>n = 219 | 67,5% (NP)<br>14,5% (P) | 12% (P)        | 6% (P)    |
| Ríos n = 106             | 27% (NP)<br>13% (P)     | 22,5% (P)      | 37% (P)   |

P= Piscívoros NP= No Piscívoros

La tabla 4 presenta la variación de las dosis de exposición en las cinco localidades estudiadas. La localidad de Nova Bandeirante presentó la menor dosis

0,09 mg/kg/d, lo que significa que los pescados de la región pueden ser consumidos sin que representen un riesgo para la comunidad. Las demás localidades presentan poca variación media entre los valores de dosis de exposición. Matupá presentó la mayor dosis de exposición (0,5 mg/kg/d) y Paranaíta la mayor variabilidad de dosis (0,03 – 3,9 mg/kg/d). Los principales factores que explican esta variabilidad de las dosis son: las tasas de consumo; la preferencia de determinadas especies de pescado por parte de la población rural y urbana; y el nivel de mercurio de los pescados consumidos en las diferentes comunidades evaluadas. Se constató que el 70% de la población rural de la región consume pescado como la principal fuente de proteínas de su dieta.

Estos resultados ponen en evidencia que el consumo de pescado de la región continúa influenciando la dieta local y, consecuentemente, representando un riesgo potencial de contaminación mercurial para las comunidades estudiadas. Con excepción de la localidad de Matupá, todas las demás áreas mostraron que los pescados no piscívoros Tambaquí y Tambacú pueden ser consumidos sin representar riesgos a la salud humana. El gerenciamiento de la exposición al consumo de pescados contaminados con niveles de mercurio superiores a 0,5 mg/kg debe ser una prioridad para el poder público de la región. Esta investigación contribuyó a legitimar la importancia del proceso de evaluación de riesgo como herramienta de planificación y gerenciamiento sociambiental para el desarrollo de proyectos sustentables. Estos resultados permiten orientar a los órganos reguladores, a las comunidades y a las ONGs con relación al gerenciamiento del riesgo que la contaminación mercurial representa para la región norte de Mato Grosso.

## CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio muestran que el pasivo ambiental de la contaminación mercurial en la región norte del Mato Grosso está presente en varios lugares, incluyendo ríos, áreas con y sin historia de minería lo

Tabla 4 – Dosis potencial (mg/kg/d) de exposición al mercurio en la región norte de Mato Grosso.

| Localidades      | Dosis media | ± d.p | Variación de la dosis (min – max) | Limite de confianza (95%) |
|------------------|-------------|-------|-----------------------------------|---------------------------|
| Paranaíta        | 0,36        | 0,31  | 0,03 – 3,9                        | 1,2                       |
| Matupá           | 0,5         | 0,24  | 0,13 – 1,3                        | 0,9                       |
| Alta Floresta    | 0,4         | 0,07  | 0,19 – 0,7                        | 0,5                       |
| Nova Bandeirante | 0,09        | 0,11  | 0,01 – 0,9                        | 0,3                       |
| Nova Monte Verde | 0,4         | 0,28  | 0,09 – 1,8                        | 1,0                       |

que evidencia un extenso transporte de mercurio en la región. El consumo de grandes cantidades de pescado piscívoro, es decir, 700 gramos de pescado por semana puede representar un riesgo para las comunidades expuestas. Entre los pescados de mayor riesgo para el consumo humano – debido a su bajo precio y, por lo tanto, su mayor accesibilidad para las comunidades más pobres – aparece el Jaú, muy consumido por este sector de la población. La dosis diaria de mercurio para la población adulta no debe exceder los 0,3 µg/kg/d. Esta dosis se encuentra en un límite de exposición aceptable.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FARIAS, R.A.; HACON, S.; CAIRES, S.M.; ROSSI, A.P.; CAMPOS, R.; ARGENTO, R.; CASTRO, S.E. Evaluation of Contamination by Mercury in Fish Farming in Garimpo Mining Area in the Northern Region of Mato Grosso, Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, 6., 2001, Minamata, Japan. *Book of abstracts*. [S.l.: s.n.], 2001. p. 214.
- FARIAS, R. A. *Piscicultura na região norte Matogrossense: criação de peixes em cavas de antigos garimpos, com ênfase na avaliação os níveis de mercúrio*. 2002. 224 p. Dissertação (Mestrado)-Instituto de Saúde Coleta, Cuiabá, 2002.
- HACON, S. S. *Avaliação do Risco Potencial para a Saúde Humana da exposição ao mercúrio na área urbana de Alta Floresta. MT - Bacia Amazônica – Brasil*. 1996. 182 p. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental)- Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1996.
- HACON, S. S.; FARIAS, R. A.; CAMPOS, R. C.; ARGENTO, R.C.; ROSSI, A. P.; VALENTE, J.; WASSERMAN, J. The new human exposure scenarios to mercury in the North region of Mato Grosso - Amazon Basin. *Environmental Science*, [S.l.], v. 10, n. 2, p. 121-134, 2003.
- IBGE. *Censo 2000: resultado do universo*. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 03 ago. 2006.
- SECRETARIA MUNICIPAL DE AGRICULTURA DE ALTA FLORESTA. *Relatório de Finanças*. Alta Floresta, 2000-2001.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Mercury study report to Congress: health effects of mercury and mercury compounds*. Cincinnati: National Center for Environmental Assessment; Office of Research and Development., 1996. (EPA) 452/ R-96-
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Exposure Assessment In: \_\_\_\_\_. *Risk Assessment Guidance for Superfund: 600/8/89/043. 157*. [S.l.], 1989.
- WASSERMAN, J.C.; HACON, S.; WASSERMAN, M. A. Biogeochemistry of Mercury in the Amazon Environment. *Ambio*, Estocolmo, v. 32, n. 5, ago. 2003. ISSN 0044-747.
- WORDL HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Environmental Health Criteria for Methylmercury*. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1990, p. 144.

# RISCOS À SAÚDE DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS

Carlos Siqueira Bandeira de Mello, [carlosbandeira@petrobras.com.br](mailto:carlosbandeira@petrobras.com.br)  
Dennis James Miller, [miller@petrobras.com.br](mailto:miller@petrobras.com.br)  
COPPE/GEOQ/CENPES/PETROBRAS,

## INTRODUÇÃO

O século passado foi palco de grandes mudanças para a humanidade, como os grandes conflitos internacionais ocorridos no período de 1914 a 1918 e 1939 a 1945, seguido do pungente crescimento da indústria e populacional que, por um lado trouxe grandes esperanças e melhoria de vida e por outro acarretou grandes degradações ambientais. Os primeiros livros a abordar tais fatos de forma preocupante, surgiram na segunda metade do século XX, a exemplo do *Silent Spring* de Carson (1962) suscitando necessidades de ações que controlassem os efeitos das degradações ambientais mostrando a estreita ligação entre o binômio causa-efeito, saúde e ambiente. Digno de nota também é o clássico livro denominado *The Tragedy of the Commons* em que o escritor Hardin (1968) alertava sobre os perigos e as consequências de uma futura guerra nuclear para o meio ambiente e a humanidade.

Apesar deste início de despertar para as questões ambientais, o mundo assistiu perplexo a acidentes monumentais tais como o que ocorreu em Minamata, Japão (Allchin, 2002), relacionado aos efeitos deletérios do mercúrio, bem como o vazamento químico de metil isocianato e outros gases letais que ceifaram a vida de milhares de pessoas em Bhopal na Índia (Greenpace, 2002). Adicionalmente, importantes acidentes ambientais aconteceram ainda em diversas regiões do mundo, como a liberação de dioxina em Seveso na Itália, o desastre nuclear de Chernobyl na União Soviética, o derrame de 50 milhões de litros de petróleo no Alasca pelo navio *Exxon Valdez*, o incêndio de poços petrolíferos propositalmente provocados durante a guerra do Golfo. Tragédias deste tipo deixavam claro a toda a humanidade que ações urgentes deveriam ser tomadas em relação ao meio ambiente. Foi assim que, a partir da década de 70, uma série de eventos tais como: relatórios, protocolos, convenções, resoluções, conferências, conselhos,

tratados, cúpulas e pactos, resultaram em tomadas de posições em fóruns que incluíram a Unesco e outros órgãos internacionais. Dentre os assuntos considerados vitais destacaram-se: o meio ambiente, os limites de crescimento, o perigo de extinção de espécies selvagens, a destruição da camada de ozônio, o desenvolvimento sustentável, as mudanças climáticas, a convenção sobre armas químicas, o combate à desertificação, a proibição dos testes nucleares, a implementação da Agenda 21 entre outros (UNEP, 2002).

Neste período de quebra de paradigmas e de grande impacto ambiental, causado pelas atividades industriais, acreditava-se que os agentes contaminantes tinham origem essencialmente antrópica.

Entretanto, com a evolução dos estudos, verificou-se que também substâncias de origem natural tais como asbestos, radônio, mercúrio, arsênio e sílica cristalina, eram danosas ao ser humano quando usadas sem critérios de segurança (Geotimes Staff, 2001). Adicionalmente, as estatísticas populacionais indicavam haver altas correlações entre áreas endêmicas e condicionamentos geológicos específicos tais como zonas mineiras e determinadas tipologias litoestruturais. Os resultados indicavam, por exemplo, incidências de câncer de pele relacionado tanto ao arsênio das zonas carboníferas da China, bem como de zonas piritosas de Bangladesh (Fazal & Kuwushi, 2001). No Brasil ocorre incidência de fluorese em zonas influenciadas por abastecimentos de águas subterrâneas ricas em flúor no estado do Paraná (Licht, 2001). No final do século XX, muitas nações, principalmente as mais desenvolvidas, tais como a Inglaterra, Finlândia e a França iniciaram o mapeamento de seus territórios no intuito de conhecer o real potencial dos elementos naturais como subsídio na avaliação dos efeitos em organismos vivos.

O levantamento das substâncias e elementos que afetam a pública e os processos responsáveis pelos seus comportamentos e distribuições, incluindo o gerenciamento

to ambiental, é atualmente atribuição da Geologia Médica, nascida no século passado e em pleno desenvolvimento no século XXI. A ação da Geologia Médica se dá principalmente através do conhecimento das fontes de riscos naturais para a saúde e o bem-estar humano, colaborando assim para que se possam prevenir doenças acarretadas por excessos ou carências de determinadas substâncias e elementos presentes no meio geológico (Moeller, 1997, Cunha *et al.*, 1997). Em síntese, pode-se dizer que a Geologia Médica ocupa-se com a compreensão do interrelacionamento de processos geológicos, físicos e biológicos do sistema Terra, incluindo suas interações geológicas-físicas e biológicas (Sigh, 2000).

## O ENFOQUE DAS SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA GEOLOGIA MÉDICA

Embora o enfoque atual da Geologia Médica contemple os elementos e substâncias inorgânicas em função de efeitos danosos provocados nos seres vivos, a exemplo do mercúrio, arsênio, chumbo, flúor, selênio, zinco, alumínio, cádmio, asbestos, sílica e outros (Oliveira *et al.*, 2002, Pinese *et al.*, 2002), as substâncias orgânicas naturais têm sido apontadas como responsáveis por muitos males que assolam os seres vivos (ATSDR, 2001, WHO, 2000). Muitas dessas substâncias, tais como benzeno, benzo[a]pireno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em geral (PCA's) incluindo o benzo(b)fluoranteno, juntamente com alguns dos inorgânicos acima mencionados, fazem parte da lista das vinte substâncias mais tóxicas segundo a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* – ATSDR. As contaminações orgânicas naturais como de águas ricas em BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos) encontradas em lençóis freáticos em campos de petróleo, exsudações de óleos e gases existentes em abundância na região do Golfo do México entre outros, águas ricas em fenóis encontradas em minas de carvão, hidrocarbonetos expelidos por vulcões de lama, contaminações orgânicas carregadas por tempestades de areia intercontinentais, são exemplos significativos para estudo no campo da Geologia Médica (Bandeira *et al.*, 2004, Bandeira & Françolin, 2003). Por fim, convém lembrar que muitas substâncias orgânicas são responsáveis por processos de asfixia, toxicidade, ataques ao sistema respiratório, câncer e até morte.

## ENTENDENDO O INTER-RELACIONAMENTO ENTRE AS DIFERENTES ESFERAS NO PLANETA TERRA

O planeta Terra pode ser dividido em quatro principais esferas de domínio, a saber: geosfera, hidrosfera, atmosfera e biosfera (Larocque & Rasmussen, 1998). Esses domínios se interligam através de processos físi-

cos, químicos e biológicos (Figura 1). A geosfera é a fonte original de toda a matéria existente no planeta, à exceção da massa oriunda do espaço, seja na forma de meteoros ou de poeira cósmica. A partir da geosfera ocorrem trocas com os domínios da hidrosfera, biosfera e atmosfera, bem como as relações entre elas. Interligando a geosfera e a atmosfera. A contribuição dos compostos orgânicos advém principalmente das emanções de aerossóis, gases vulcânicos que incluem aqueles oriundos de vulcões propriamente ditos e vulcões de lamas, além dos hidrocarbonetos gasosos e vapores oriundos de bacias sedimentares através de *seeps* naturais, e de tempestades de poeiras intercontinentais. Da geosfera para a hidrosfera existem os produtos orgânicos oriundos do intemperismo químico de substâncias minerais tais como fenóis de carvões e os hidrocarbonetos sólidos, líquidos e ainda gasosos.

O relacionamento entre a hidrosfera e a biosfera ocorre a partir do consumo e da excreção de produtos orgânicos por animais e vegetais que vivem em meio aquoso. Esses produtos incluem as comunidades quimiossintéticas encontradas em *seeps* nas zonas batiais ricas em hidrocarbonetos gasosos, advindos de bacias produtoras de petróleo da geosfera (Mbari, 2005, Dunaway, 2005).

A biosfera e a atmosfera relacionam-se através da queima da biomassa, dos aerossóis biogênicos, com hidrocarbonetos biogênicos. A hidrosfera e a atmosfera interligam-se através de aerossóis marinhos, chuvas e também através de hidrocarbonetos gasosos e vapores que se desprendem de zonas enriquecidas em hidrocarbonetos. Na realidade a atmosfera é o caminho de muitos nutrientes como nitratos, amônia, compostos orgânicos de nitrogênio e de outros elementos bioativos (Solas, 2004).

## EFEITOS DOS PRODUTOS ORGÂNICOS E SUAS ORIGENS

A lista dos produtos orgânicos antrópicos prejudiciais aos seres vivos é imensa e a cada dia são fabricados novos produtos. No entanto, neste trabalho enfocou-se apenas as principais substâncias orgânicas relacionadas às fontes geológicas. A ação destas substâncias pode ocorrer de forma paulatina como os hidratos de gás, aerossóis, e *seeps* de hidrocarbonetos, ou então de maneira catastrófica e muitas vezes letal, como no caso das tempestades de areia, vulcões e vulcões de lama. A tabela 1 mostra os principais efeitos causados nos seres vivos e respectivos produtos orgânicos naturais.

### Aerossóis

Os aerossóis globais são compostos por múltiplos componentes tais como poeiras devidas a ventanias (elementos crustais); fumaças de biomassas (orgâni-



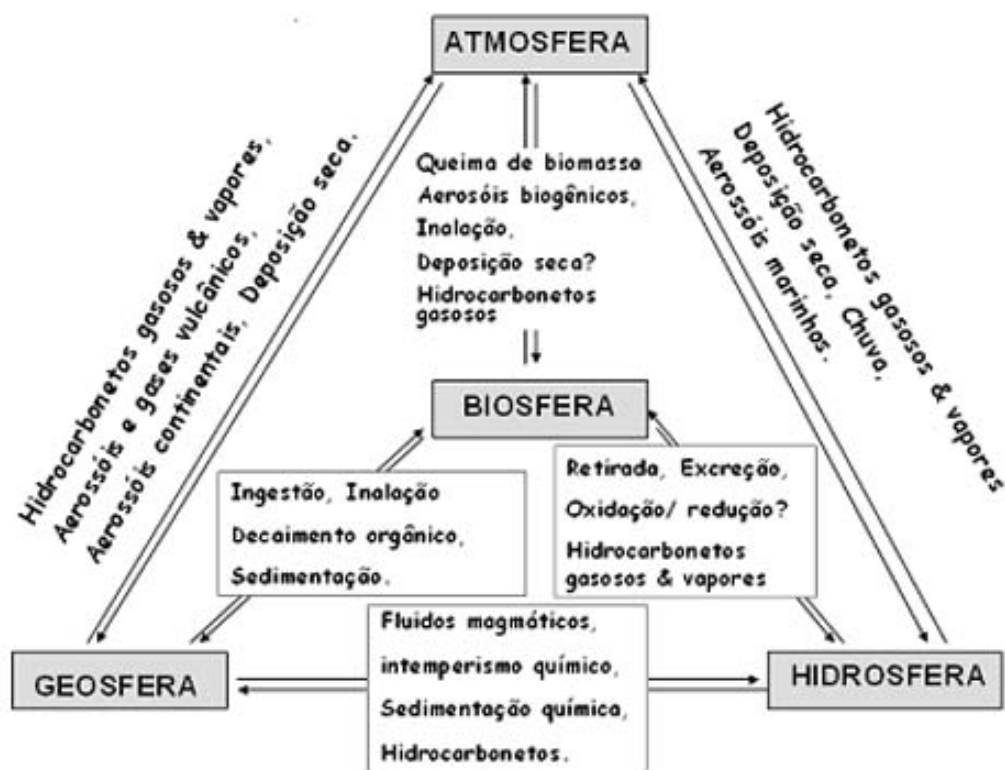


Figura 1 - Interrelacionamento entre as diversas esferas de domínio no planeta Terra

Tabela 1 - Efeitos causados por substâncias orgânicas e respectivas fontes naturais.

| Produto   | Efeitos  | Fontes naturais  | Referência   |
|---|--|--|--|
| <b>BENZENO</b>  | Tontura, sonolência, perda de consciência. Longas exposições provocam efeitos na medula óssea e anemia e leucemia. Morte.              | Sistemas petrolíferos em geral.<br>(Bacia de Uinta – USA).                             | ASTDR (2001)<br><a href="http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts3.html">http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts3.html</a>  |
| <b>BTEX</b> (benzeno, tolueno, etil-benzeno, xilenos) | Efeitos sobre fígado, rins, coração e pulmão. Toxicidade aguda para a vida aquática. Irritação da pele e depressão do sistema nervoso. |  |  |
| <b>DIÓXIDO DE CARBONO</b>                             | Asfixiante.<br>Efeito estufa.  | Vulcões e vulcões de lama.   | ASTDR (2001)<br><a href="http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts67.html">http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts67.html</a>  |
| <b>FENÓIS</b>   | Danos ao fígado, diarreia, anemia hemolítica.  | Minas de carvão  |  |
| <b>METANO (C<sub>1</sub>)</b>                         | Asfixiante. Efeito estufa. Tem a capacidade de acumular 21 vezes mais calor por molécula que o CO <sub>2</sub> .                       | Combustível fóssil em geral (petróleo, gás e carvão). Seeps, vulcões, vulcões de lama. | NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health<br><a href="http://www.skinc.com/nioshdbs/rtecs/pa16bc50.htm#W-">Http://www.skinc.com/nioshdbs/rtecs/pa16bc50.htm#W-</a> |
| <b>NAFTALENOS</b>                                     | Destrução ou danos a células vermelhas do sangue.  | Combustível fóssil (petróleo, gás e carvão).   | ASTDR (2001)<br><a href="http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts115.html">http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts115.html</a>  |
| <b>POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAHS)</b>                 | Alguns são carcinogênicos ao serem inalados.   | Vulcões, partículas de poeiras, sistemas petrolíferos, tempestades de areia            | ASTDR (2001)<br><a href="http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts69.html">http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts69.html</a>  |

cos); sais marinhos (NaCl); biogênicos (sulfatos e orgânicos); vulcânicos (ácido sulfúrico e gases diversos) e neblinas urbanas industriais (Husar *et al.*, 2001). Cada componente de aerossol tem fontes e propriedades específicas, ocorrendo sobre uma região particular e num estrato preferencial. Alguns aerossóis ocorrem de forma natural a partir de tempestades de areia, vulcões, queimadas e *sprays* oceânicos (NASA, 2001).

### Tempestades de Areia

A maior parte dos sedimentos carregados por tempestades de “areia” estão, na realidade, sob a granulometria de silte. Afetam cultivos, povos, vilas, climas e podem ter caráter intercontinental. Em 1971 o planeta Marte foi inteiramente coberto por uma tempestade de areia. Esse fenômeno se repetiu em 2001 tendo sido observado e fotografado através do telescópio Hubble (NASA, 2001). Observou-se que as temperaturas atmosféricas são afetadas durante tais tempestades tanto através da absorção como pela reflexão da radiação solar pelas partículas. A influência sobre o clima se dá através dos produtos primários marinhos com conseqüências sobre as atividades de convecção das nuvens geradas. Quando uma tempestade de areia é originada em uma região de lagos secos gera um ambiente de alta salinidade. As partículas resultantes são prejudiciais aos pulmões. A alta incidência de doenças respiratórias na área recentemente exposta do mar de Aral pode estar ligada a tempestades de areia deste tipo.

Para Meskhidze (2005) as tempestades de areia nem sempre são fonte de poluentes podendo também contribuir para a formação de nutrientes em zonas oceânicas. O processo ocorre quando uma tempestade de areia, contendo poeiras ricas em óxidos de ferro, passa sobre uma área industrializada. Em circunstâncias especiais pode ocorrer a captura de dióxido de enxofre e diversos tipos de ácidos. A prosseguir por sobre uma área oceânica, o ferro pode sofrer redução a partir de reações químicas e ser transformado em ferro solúvel e auxiliar na formação de micronutrientes para o fitoplancton marinho.

Atualmente, se estudam os possíveis tipos de reações que ocorrem na trajetória de tempestades de areia que, em muitos casos, podem ultrapassar a milhares de quilômetros. Em abril de 1988, uma tempestade de areia retirou sedimentos finos do deserto de Gobi na Mongólia e da área industrial poluída da China e, após ter atravessado o oceano Pacífico, cobriu 25% da América do Norte - Canadá e Estados Unidos (Guo *et al.*, 2004). O fenômeno ocorreu de novo em 2001 quando os satélites da NASA detectaram uma nuvem de poeira maior que 2.000 km saindo da China, cobrindo o Japão e Coréia do Norte, atravessando o oceano Pacífico e atingindo a América do Norte, desde o Alasca até a Flórida, levando poei-

ra e contaminantes de um continente a outro. Em 2001 ocorreu outra tempestade semelhante àquela de 1988. O rastreamento da nuvem de poeira permitiu observar que a tempestade, embora tenha passado pela China e Mongólia, na realidade era originária da Sibéria. Através de satélites observou-se que nos dias 6 a 9 de abril foram carregadas milhões de toneladas de poeira do deserto de Takla Makan da China e de Gobi na Mongólia. No dia 7 de abril de 2001 as ruas de Baicheng na província de Jilin a norte da China, foram tomadas por uma densa nuvem de poeiras (NASA, 2001).

Em 2004, cientistas de universidades chinesas e de Hong Kong estudaram dezoito amostras de três episódios de tempestades de areia na localidade de Qingdao - China ocorridas em 2002. As análises químicas revelaram que, além de elementos originários da crosta terrestre, foram detectados também compostos orgânicos tais como fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]pireno, benzo[a]fluoranteno, perileno, antraceno e coroneno. Através do índice de preferência de carbono (CPI) e outras análises, Guo *et al.*, (2004), concluíram tratar-se de resíduos de petróleo oriundos de contribuições antrópicas que incluíam policíclicos aromáticos, ácidos graxos, bem como hidrocarbonetos advindos de veículos. Detectaram também produtos orgânicos relacionados a plantas cerosas provavelmente originados da abrasão do particulado presente na tempestade em contato com a folhagem dos vegetais.

No Oriente Médio as tempestades de areia do deserto ocorrem com maior freqüência entre os meses de abril e maio. Em 26 de abril de 2005 a base aérea de Al Asad, no Iraque, foi atingida por uma forte tempestade de areia. A frente da nuvem de poeira avançou a uma velocidade estimada de 60 milhas por hora. Em maio de 2005, as nuvens de poeira provenientes do Saara atingiram as Ilhas Canárias e áreas mais distantes situadas na Europa e na Região Amazônica. Nesta última estimou-se que, anualmente, o total de poeira oriunda do Saara situava-se entre 20 e 50 kg por hectare (Artaxo *et al.*, 2004).

Além das possíveis conseqüências para olhos e pulmões acarretadas pelo particulado, as tempestades de areia propiciam meios para disseminação de microorganismos. Na África Subsaariana, observou-se que as bactérias da meningite meningocócica (inflamação da medula espinhal ou no cérebro) desenvolvem-se mais em certas épocas do ano em que ocorrem tempestades de areia que são coincidentes com a estação de pouca chuva e baixa umidade (FAPESP, 2005). Em face desta realidade, médicos vêm pesquisando, através de satélites da Agência Espacial Européia (ESA), as grandes nuvens de poeira que saindo do deserto do Saara atingem vários países africanos. Este monitoramento semanal, busca descobrir eventuais relações entre o pó e as epidemias.

Até pouco tempo atrás se supunha que os raios ultravioleta seriam letais aos microorganismos encontrados nas tempestades de areia. Entretanto, as observações têm mostrado que tal hipótese não corresponde à realidade. Na Inglaterra foi observado haver uma estreita ligação entre as tempestades de areia e a doença viral *foot-and-mouth* (pés e boca) que ocorre entre animais de criação, que algumas vezes foi confundida com a doença da vaca louca (Mckie, 2001). Descobriu-se também que a doença encontrada nos corais do mar das Caraíbas é acarretada por fungos comumente encontrados em solos, a saber: o *Aspergillus sydowii*. Como este fungo não se multiplica nas águas do mar, a origem depende de uma fonte fresca em espalhamento contínuo de solos que ocorre através de tempestades de areia como a que vem ocorrendo na região (Pohl, 2003 e Goudie *et al.*, 2004).

Nas regiões áridas dos Estados Unidos no *Valley Fever* e também no México ocorre uma doença causada pelo *coccidioidomycose*, um fungo que compromete, freqüentemente com infecção, o sistema respiratório de pessoas, gado, cães, cavalos, lhamas e, em alguns casos, gatos (Finkelman, 2001, Deaner & Einswtein, 1999). A doença apresenta uma forma granulomatosa no aparelho respiratório e secundariamente é disseminativa no organismo em geral, atingindo preferencialmente pele, ossos, articulações e as meninges (Costa, 2003). A fase vegetativa de vida dos fungos apresenta dois tipos de micélios que ao atingirem os pulmões transformam-se em esferas *espongiais* ou *coccidiais* (Kuhl, *et al.*, 1995). Muitos endósporos são desenvolvidos, e as esferas são capazes de produzir novas esférulas que constituem a fase saprofítica da doença. A disseminação e os casos mais graves da doença costumam ocorrer por ocasião de terremotos, quando os solos removidos sob a forma de poeira são levados pelo vento, atingindo grandes distâncias, a exemplo do que aconteceu em Northridge no ano de 1994. Em algumas situações a doença pode ser mortal (Williams *et al.*, 1979). Na América do Sul esta doença foi detectada na Venezuela, Colômbia, Bolívia e norte da Argentina. Este tipo de fungo foi também encontrado na região de Oeiras no Piauí em solos escavados por tatus (Costa, 2003 e Kuhl, *et al.*, 1995).

Assim, as tempestades de areia têm a capacidade de transportar tanto as contaminações orgânicas *versus* inorgânicas naturalmente encontradas na natureza, bem como as de origem antrópica. A rota destas tempestades tem sido alvo de estudos preocupantes por parte de órgãos governamentais de diversas nações.

## Vulcões

Os vulcões em geral ocorrem sob a forma explosiva. O vulcanismo espalha na superfície da Terra produtos químicos e substâncias oriundas do interior do planeta.

Em junho de 1991 o vulcão Pinatubo, situado nas Filipinas, ejetou 42 milhões de toneladas de gás carbônico, grandes quantidades de rochas, água, sulfatos, bem como volumes menores, porém significativos, de cloretos e metais pesados como zinco, cobre, cromo, chumbo, níquel, cádmio e mercúrio (Terrence *et al.*, 1996). Os aerossóis oriundos desta explosão afetaram o clima global por três anos (Gerlach, 1996; Selinus, 2004).

A explosão de um vulcão pode elevar grandes quantidades de fragmentos, poeiras e gases a grandes altitudes. Em 1º de outubro de 1994 os satélites da NASA detectaram a erupção do vulcão Klyuchevskaya, situado a 4.750 metros acima do nível do mar, na Rússia. A pluma de contaminação elevou-se a uma altitude entre 10 e 14 km (NASA, 2005). A erupção do vulcão Tambora, em 1815 na ilha de Sumbawa na Indonésia, ejetou para a atmosfera, aproximadamente, 100 km<sup>3</sup> de rochas. A temperatura média da parte central da Inglaterra decresceu cerca de 4.5° F. No vulcão Etna situado na Itália, a principal emissão é de gás carbônico, mas estão presentes também grandes emissões de metano (Veschetti *et al.*, 1999 e Pecoraino & Giammanco, 1998). Há vulcões que emitem gás sulfídrico e provocam graves efeitos na saúde humana. Adicionalmente há relatos sobre os perigos para a saúde causados por poluição vulcânica no Haváí onde existe uma relação entre as taxas de mortalidade e as distâncias das erupções e dos gases (Grattan *et al.*, 2002, 2003).

## Vulcões de Lama

Os vulcões de lama são originados em zonas de petróleo e gás. Formam estruturas de dezenas de metros de altura e de diâmetro, com expulsão de material sólido e gasoso, ocasionando a deposição de brechas e provocando a ignição de gases. Em cada erupção são lançadas centenas de toneladas de lama e milhões de metros cúbicos de gases que, geralmente, são lançados ao ar sob a forma de imensos cogumelos em chamas (Tabela 2). Tais explosões vêm sendo registradas desde 1882. A última grande explosão ocorreu em 2001. Após o evento explosivo, o vulcão entra em um estágio de dormência relativa que pode durar dezenas de anos. Durante esse estágio continua extravasando lama, gases e petróleo em estruturas chamadas de *grifons* que se localizam dentro e /ou próximas da cratera principal. Em alguns vulcões ocorrem também estruturas circulares que expõem água salgada e gás, sendo denominadas de *sal-sas*. No mundo existem mais de 700 vulcões de lama distribuídos em 25 países, sendo a maioria no Azerbaijão (país do fogo na linguagem Azeri) e adjacências que inclui a região do Mar Cáspio (Françolin, 2002). A queima dos hidrocarbonetos pode durar vários dias e envolver volumes colossais de gases, gerando chamas que atingem centenas de metros de altura. Em 1947, cerca de

500 milhões de metros cúbicos de gás foram lançados na atmosfera durante a erupção do vulcão de lama Tourogay. Neste período de quietude o total de gás emitido pelos vulcões de lama Charagan e Dashgil correspondeu, respectivamente, a 44 mil m<sup>3</sup>/ano e 165,000 m<sup>3</sup>/ano (Akper, 2003). Os maiores acidentes ocorridos com pessoas e animais devem-se tanto à chama incolor do metano como à combustão espontânea que acontece de maneira repentina.

O mar Cáspio, nas cercanias de Baku, capital do Azerbaijão, costuma ter uma película de hidrocarbonetos na superfície e deve-se tanto aos vulcões de lama como de tubulações utilizadas para exploração de óleo e gás na região, hoje abandonadas (Françolin, 2002).

### Hidratos de Gás

São também conhecidos como clatratos (do latim – gaiola) assemelham-se a neve compactada ou gelo e são, na realidade, uma estrutura cristalina composta por 46 moléculas de água e 8 moléculas de gás, com predomínio de metano (REDQ, 2002), ou outros gases de baixo peso molecular como o etano, propano e também dióxido de carbono (Sloan, 1998 e Clennell, 2000). O metano pode originar-se tanto termogenicamente como biogenicamente. No caso biogênico, procede principalmente dos estágios iniciais da diagênese da matéria orgânica, e pode fazer parte dos hidratos encontrados em sedimentos da plataforma continental. Há gases biogênicos que procedem também da degradação bacteriana, oriundos de reservatórios de petróleo. No caso termogênico, o metano relaciona-se a campos de gás situados em bacias sedimentares. Geologicamente os gases de hidratos podem ocorrer em duas situações distintas, a saber: em sedimentos de plataforma marinha, de distribuição mundial, ou em regiões polares *on-shore*, situadas abaixo da camada de gelo polar (*permafrost*). Sob a pressão apropriada, os hidratos podem existir em temperaturas significativamente acima do ponto de congelamento da água. Por outro lado, a temperatura máxima para existência de hidrato do gás de-

pende da composição do gás e da pressão em que se encontra. O metano, por exemplo, em presença de água a 600 psia forma hidratos a 5° C. Nesta mesma pressão, se a composição possuir 1% de propano, consegue formar hidrato de gás a 10°C. Outros fatores como a salinidade também podem influenciar os hidratos (Edmonds *et al.*, 1996). De acordo com Kvenvolden (1993), a quantidade de gás contido em um metro cúbico de hidrato, ao ser dissociado na atmosfera, em condições normais de temperatura e pressão, pode formar 164 m<sup>3</sup> de gás natural, além de 0,8 m<sup>3</sup> de água.

O metano é um dos seis gases listados no protocolo de Kyoto como causadores do efeito estufa. A ação de um gás para formação do efeito estufa depende de sua natureza e do respectivo tempo de vida na atmosfera. Assim, o potencial de aquecimento global para 20 anos (GWP20) do metano é 62 vezes mais potente que o CO<sub>2</sub>. Já no potencial de aquecimento global para 100 anos (GWP100) é de apenas 23 vezes (UKERC, 2004). Na realidade o metano tem a capacidade de acumular 21 vezes mais calor por molécula que o CO<sub>2</sub>, embora proporcionalmente ocorra em quantidades menores que o gás carbônico. Na Inglaterra, no ano de 2002, o metano percentualmente bem menor que o gás carbônico foi responsável por 7% do efeito estufa, contra 84 % do CO<sub>2</sub> (UKERC, 2004).

A quantidade de energia proveniente do metano existente nos hidratos em todo o mundo, longe de ser desprezível, equivale ao dobro do total dos combustíveis fósseis encontradas até hoje (Clennell, 2000). Somente nos Estados Unidos o *United States Geologic Survey - USGS* estimou existir 600 trilhões de m<sup>3</sup> de metano que daria para abastecer a nação em 2000 anos (REDQ, 2002). A detecção de hidratos costuma ser feita através de perfilagem sísmica, de geoquímica e sondagens. Os maiores depósitos de hidratos situam-se no Alasca, no delta do Mackenzie e no arquipélago do Canadá, na bacia siberiana e bacia Vilyuy na Rússia. No Brasil são reportados hidratos nas bacias de Pelotas e Amazônica (Clennell, 2000).

### Seeps de Hidrocarbonetos

Os *seeps* são escapes naturais de hidrocarbonetos para a superfície oriundos de campos de gás e óleo existentes em bacias sedimentares. Podem ocorrer tanto no mar como no continente. Somente na costa da Califórnia existem mais de 2.000 *seeps* naturais, sendo o maior situado no município de Santa Bárbara, onde são recolhidos diariamente 100 barris de óleo e dois milhões de metros cúbicos de gás (WSPA, 2001). No *seep* chamado *Coal Oil Point*, próximo a Santa Barbara (Tabela 3), são produzidos 16.400 m<sup>3</sup> diários de hidrocarbonetos predominantemente de metano (Washburn, 1998). A zona de coleta do metano situa-se numa lamina

Tabela 2 – Média dos gases oriundos de diversos vulcões do Azerbaijão (Akper, F., 2003).

| Gases      | (Metano)<br>C <sub>1</sub> | (Nitrogênio)<br>N <sub>2</sub> | (gás carbônico)<br>CO <sub>2</sub> | (Etano)<br>C <sub>2</sub> |
|------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| Percentual | 84,0                       | 9,0                            | 5,0                                | 2,0                       |

d'água de 70 metros de profundidade e é a principal fonte de poluição atmosférica do citado município californiano. Os hidrocarbonetos ali encontrados contêm gases orgânicos reativos (ROGs), que são os precursores do ozônio. Os *seeps* de óleo trazem para a superfície contaminações de benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX) e podem comprometer a biota marinha. Por outro lado, os *seeps* gasosos trazem gases que contribuem para o efeito estufa.

## CONCLUSÕES

Os produtos orgânicos de origem não antrópica podem também afetar a saúde dos organismos vivos, influenciar no clima, contribuir para o efeito estufa e afetar as concentrações de ozônio no planeta.

A quantidade de produtos orgânicos naturais gerados em atividades geológicas no meio ambiente através aerossóis, tempestades de areia, vulcões, vulcões de lama, hidratos e *seeps* precisam ser considerados como assuntos importantes a serem estudados, cuidadosamente, pela comunidade científica e especialmente através da Geologia Médica.

Tabela 3 - Composição dos gases do seep de Coal Oil Point (Washburn, 1998)

| Componentes gasosos                  | Porcentagem |
|--------------------------------------|-------------|
| (metano) C <sub>1</sub>              | 87.5        |
| (etano) C <sub>2</sub>               | 5.1         |
| (propano) C <sub>3</sub>             | 3.1         |
| (butano) C <sub>4</sub>              | 1.3         |
| (gás carbônico) CO <sub>2</sub>      | 1.3         |
| (nitrogênio) N <sub>2</sub>          | 0.8         |
| (pentano) C <sub>5</sub>             | 0.5         |
| (hexano) C <sub>6</sub> <sup>+</sup> | 0.3         |
| (oxigênio) O <sub>2</sub>            | 0.1         |

## AGRADECIMENTOS

Somos gratos ao Dr. Luiz Antonio F. Trindade, gerente da geoquímica do CENPES / Petrobras, pelo incentivo, e à colega Joelma P. Lopes da COPPE / UFRJ, pelas importantes correções e sugestões.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLCHIN, D. *The Poisoning of Minamata*. [Minneapolis]: Ships Resource Center University of Minnesota, 2002. (Ethics & Environment).

- AKPER, F. Geological Conditions and Peculiarities of the Mud Volcanoes Formation. In: AAPG ANNUAL CONVENTION, 2003, Salt Lake City, Utah. [Trabalhos apresentados]. [Salt Lake City]: AAPG, 2003.
- ARTAXO, P.; PAULIQUEVIS, T.M.; RIZZO, L. V.; LARA, L.L. Environmental implications of aerosol particles in the Amazonian atmosphere: results from the LBA experiment. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, 4., 2004, Buzios, RJ. *Abstract*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2004.
- BANDEIRA, C.S.; FRANCOLIN, J. B. L. Study of oil spills and seeps using geological profiles in a river from the Negro basin, Amazon rain forest, Brazil. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENT 2010: situation and perspectives for the European Union, 2003, Porto, Portugal. [Trabalhos apresentados]. [S.l.: s.n.], 2003.
- BANDEIRA, C.S.; GRACIANO, J.; MENEZES, R. M. 4. The importance of the inclusion of natural organic substances in geomedicine. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY IN TROPICAL COUNTRIES, 4., 2004, Buzios, RJ. [Trabalhos apresentados]. Rio de Janeiro: [s.n.], 2004.
- BHOPAL: o desastre continua (1984-2002). Disponível em: <[http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/bhopal\\_desastrecont.pdf](http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/bhopal_desastrecont.pdf)>. Acesso em: 04 ago. 2006.
- CARSON, R. *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin, 1962.
- CLENNELL, M. B. Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. *Revista Brasileira de Geofísica, São Paulo*, v. 18, n. 3, 2000. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-261X2000000300013](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-261X2000000300013)>. Acesso em: 04 ago. 2006.
- COSTA, A.B. Fungo pode comprometer saúde de quem trabalha com o solo. *Com Ciência*, Campinas, out./2003. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/200412/busca/framebusca.htm>>. Acesso em: jul. 2006.
- CUNHA, F. G.; BANDEIRA, C.S.; MACHADO, G. J. The application of geochemical data to environmental concern in the Minas Gerais State, Brazil. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY, 4., 1997, Vail, Colorado. [Proceedings]. [S.l.: s.n.], 1997.
- DEANER, R.M.; EINSTEIN, H. Valley fever: a primer for non-medical people. Disponível em: <<http://www.valleyfever.com/primer.htm>>. Acesso em: 04 ago. 2006.
- DILLON, W. *Gas (Methane) Hydrates: a new frontier*. (U.S. Geological Survey. Marine and Coastal Geo-

- logy Program). Disponível em: <<http://marine.usgs.gov/fact-sheets/gas-hydrates/title.html>>. Acesso em: 04 ago. 2006.
- DUNAWAY, M. E. *Biological communities near natural oil and gas seeps*. Disponível em: <<http://www.mms.gov/omm/pacific/enviro/seeps2.html>>. Acesso em: 04 ago. 2006.
- EARTH materials and public health. *Geotimes*, Alexandria, Va, nov. 2001. Disponível em: <[http://www.agiweb.org/geotimes/nov01/feature\\_earthsubst.html](http://www.agiweb.org/geotimes/nov01/feature_earthsubst.html)>. Acesso em: 04 ago. 2006.5
- EDMONDS, B.; MOORWOOD R.; SZCZEPANKSKY, R. . *A practical model for the effect of salinity on gas hydrate formation*: SPE Paper 35569. [S.I.]: Society of Petroleum Engineers, 1996.
- ENVIRONMENTAL Health Indicators: development of a methodology for the WHO - World Health Organization, European Region, Interim Report, Euro Publication EUR/00/ 5026344. [S.I.]: WHO, 2000.
- ESTADOS UNIDOS. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Top 20 hazardous substances from the CERCLA priority list of hazardous substances for 2001*. Atlanta, GA, 2001.
- ESTADOS UNIDOS. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Phenol*. Atlanta, GA, 2001.
- ESTADOS UNIDOS. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Naphthalene*. Atlanta, GA, 2001.
- FAZAL, A.; KAWACHI, T. Extend and severity of groundwater arsenic contamination in Bangladesh. *Water International*, Urbana, IL, v. 25, n. 3, p. 370-379, Sep. 2001. Disponível em: <<http://www.sos-arsenic.net/english/contamin/>>. Acesso em: 04 ago. 2006.
- FINKELMAN, R. B.; SKINNER, C. W.; PLUMLEE, G. S.; BUNNELL, J. E. Medical Geology. *Geotimes*, Alexandria, Va, nov. 2001.
- FRANÇOLIN, J. B. L. *Relatório de viagem ao Azerbaijão: relatório interno*. Rio de Janeiro: CENPES/PETROBRAS RVGE 005/02, 2002. 27 p.
- GAS hydrates and cold sweeps. [S.I.]: MBARI, 2005. Disponível em: <<http://www.mbari.org/volcanism/Margin/Marg-Hydrates.htm>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- GERLACH, T.M.; WESTRICH, H.R.; SYMONDS, R.B. Pre-eruption vapor in magma of the climatic Mount Pinatubo eruption: source of the giant stratospheric sulfur dioxide cloud. Disponível em: <[http://vulcan.wr.usgs.gov/Projects/Emissions/Reports/Pinatubo/pinatubo\\_abs.html](http://vulcan.wr.usgs.gov/Projects/Emissions/Reports/Pinatubo/pinatubo_abs.html)>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- GIAMMANCO, S.; OTTAVIANI, M.; VALENZA, M.; VESCHETTI, E.; PRINCIPIO, E.; GIAMMANCO, G.; PIGNATO, S. Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic area: Mount Etna (Sicily, Italy). *Water Research*, Oxford, v. 32, n. 1, p. 19-30, 1998.
- GRATTAN, J.P.; DURAND, M. Distant volcanic eruptions, human health and morality. In: RAYNAL, J.P.; ALBORE-LIVADIE, C.; PIPERNO, M. (Ed.). *Humans and volcanoes*. [S.I.]: Arhéo-Logis/CDERAD; Goudet, 2002. p. 15-22. ISBN 2-9517138-2-7.
- GRATTAN, J.P.; DURAND, M.; TAYLOR, S. Illness and elevated human mortality coincident with volcanic eruptions. In: OPPENHEIMER, C.; PYLE, D.M.; BARCLAY, J. (Ed.). *Volcanic degassing*. London: Geological Society, 2003. P. 401-414. (GSL Special Publications, 213).
- GOUDIE, A., S.; LANCASTER, N.; VANCE, R. E.; BROOKS, N.; TAYLOR, G. Dust transport: geoinicator. Disponível em: <[http://www.lgt.lt/geoin/doc.php?did=cl\\_dustra](http://www.lgt.lt/geoin/doc.php?did=cl_dustra)>. Acesso em: 04 ago. 2004.
- GUO, Z. G.; FENG, J. L.; FANG, M.; CHEN, H. Y. L.; LAU, K. H. The elemental and organic characteristics of PM2.5 in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002. *Atmospheric Environment*, Oxford, v. 38, n. 6, p. 909-919, Feb. 2004.
- HARDIN, G. The tragedy of the commons. *Science*, [S.I.], v. 162, n. 3859, p. 1243-1248, Dec. 1968. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/162/3859/1243>> Acesso em: 07 ago. 2006.
- HIDRATOS de metano: o combustível do futuro ou uma ameaça à humanidade? *QMCWEB Revista Eletrônica do Departamento de Química - UFSC*, Florianópolis, n. 26, 20 abr. 2000. Disponível em: <[http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/hidratos\\_metano.html](http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/hidratos_metano.html)>. Acesso em 07 ago. 2006.
- HUSAR, et al. Asian dust evens of April 1998, *J. Geophys. Res.*, Richmond, Va., v. 106, 2001.
- INTEGRAÇÃO entre o meio ambiente e o desenvolvimento: 1972- 2002: capítulo 1. Disponível em: <<http://www2.ibama.gov.br/~geobr/geo3-port/geo3port/capitulo1.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- IMGA – International Medical Geology Association, 2004. Disponível em: <<http://www.medicalgeology.org/>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- KUHL, I. A.; KUHL, G.; LONDERO, A.; DIÓGENES, M. J. N.; FERREIRA, M. F. Coccidioidomycosis laríngica: relato de caso. *Revista Brasileira de Otorrinolaringologia – RBORL*, [S.I.], v. 62, ed. 1, p. 48-52, jan./fev. 1996. ISSN 1806-9312. Disponível em: <<http://rborl.org.br/acervo/acervo.asp?id=2159>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- KVENVOLDEN, K. A. Gas hydrate as a potential energy resource: a review of their methane content. In: D. G. Howell (Ed). *The future of energy gases*. Washington: United States Government Printing Office, 1993. p. 555-561. (U.S. Geological Survey Professional Paper 1570).
- KVENVOLDEN, K. A. A primer on as hydrates. In: D.G. Howell (Ed). *The future of energy gases*. Washing-

- ton: United States Government Printing Office, 1993. P.279-291. (U.S. Geological Survey Professional Paper 1570).
- LAROCQUE, A. C. L.; RASMUSSEN, P. E. *Environmental Geology*, Berlin, v. 33, n.2-3, Feb. 1998.
- LICHT, O. A. B. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental*. 2001. 236 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental)-Faculdade de Geologia, Universidade do Paraná, Curitiba, 2001.
- MCKIE, R., 2001. Deadly dust 'brought foot and mouth here': viruses were carried to Britain in a storm from the Sahara, claim scientists: special report foot and mouth disease. Disponível em: <<http://www.guardian.co.uk/footandmouth/story/0,7369,%20549041,00.html>>. Acesso em: 07 ago. 2006. The Observer. Sunday September 9.
- MESKHIDZE, N. Pollution can convert airborne iron into soluble form required for phytoplankton growth. *Science Daily*. [S.l.], 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedaily.com/releases/2005/02/050213130304.htm>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- MOELLER, D.W. 1997. *Environmental health*. Cambridge, Mass.: Harvard University Press, 1997.
- NATURAL hazards: eruption of Klyuchevskaya volcano. [S.l.]: Earth Observatory NASA, 2005. Disponível em: <[http://earthobservatory.nasa.gov/NaturalHazards/natural\\_hazards\\_v2.php3?img\\_id=12754](http://earthobservatory.nasa.gov/NaturalHazards/natural_hazards_v2.php3?img_id=12754)>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- OLIVEIRA, S. M. B.; LARIZZATI, J. H.; FAVARO, D. I. T. Comportamento do mercúrio e outros elementos-traço em solos lateríticos da província aurífera do Tapajós. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41.: a geologia e o homem, 2002, João Pessoa. *Anais*. João Pessoa: Sociedade Brasileira de Geologia, 2002.
- PERIGOSAS nuvens de pó. In: AGÊNCIA FAPESP. 2006. Disponível em: <[http://www.fapesp.br/agencia/boletim\\_dentro.php?data\[id\\_materia\\_boletim\]=3713](http://www.fapesp.br/agencia/boletim_dentro.php?data[id_materia_boletim]=3713)>. Acesso em: 04 ago. 2006.
- PINESE, J. P. P.; ALVES, J. C.; LICHT, O. A. B.; PIRES, E. O.; MARAFON, E. Características geoquímicas naturais da água de abastecimento público da porção extremo norte do Estado do Paraná, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41.: a geologia e o homem. *Anais*. João Pessoa: Sociedade Brasileira de Geologia, 2002.
- POHL, O. Disease dustup: dust clouds may carry infectious organisms across oceans. [S.l.], Scientific American, jul. 2003. Disponível em: <<http://www.sciam.com/article.cfm?articleID=000ECFD9-15AB-1EE1-A2D1809EC5880000>>.
- SINGH, H. *Theoretical basis for medical geology*. Disponível em: <<http://home.swipnet.se/medicalgeology/PDF/MedGeo.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- SLOAN, E.D. *Clathrate hydrates of natural gas*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998. 436 p.
- THE PERFECT dust storm strikes Mars. [S.l.]: Science NASA, 2001. Disponível em: <[http://science.nasa.gov/headlines/y2001/ast11oct\\_2.htm](http://science.nasa.gov/headlines/y2001/ast11oct_2.htm)>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- THE REGISTRY of toxic effects of chemical substances, methane: RTECS#:PA1490000, CAS# 74-82-8. [S.l.]: National Institute for Occupational Safety and Health, 2000. Disponível em: <<http://www.skinc.com/nioshdb/rtecs/pa16bc50.htm>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- US SOLAS Working Group 4 report: atmosphere impacts on marine biogeochemical processes. [S.l.], 2004. Disponível em: <<http://www.google.com.br/search?hl=pt-BR&q=solas+The+atmosphere+is+a+source+or+a+transport+path+for+many+different+nutrients+&btnG=Pesquisar&meta=>>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- UK ENERGY RESEARCH CENTRE (UKERK) SEMINAR: "Workable metrics for the EU emissions trading scheme", 2004, Oxford. *Proceedings*. Disponível em: <<http://www.Eci.ox.ac.uk/pdfdownload/energy/workablemetricsproceedings.pdf>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- VESCHETTI, E.; FERRARI, C.; MINELLI, L.; OTTAVIANI, M.; GIAMMANCO, S.; VALENZA, M.; GIAMMANCO, G.; PIGNATO, S. Monitoraggio della qualità delle acque sotterranee del Monte Etna: risultati preliminari. *Acqua & Aria*, Milano, n. 5, p. 77-86, 1999.
- WILLIAMS PL, SABLE DL, MENDEZ P, SMYTH LT., 1979. Symptomatic coccidioidomycosis following a severe natural dust storm. An outbreak at the Naval Air Station, Lemoore, Calif. *Chest*. 1979 Nov.76 (5):566-70. [http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&list\\_uids=498830&dopt=Abstract](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&list_uids=498830&dopt=Abstract).
- WSPA, 2001. Natural Oil and gas seeps on the Central Coast. [http://www.wspa.org/cra\\_naturalseeps.htm](http://www.wspa.org/cra_naturalseeps.htm).

# ARSÊNIO NO BRASIL E EXPOSIÇÃO HUMANA

<sup>1</sup>Bernardino Ribeiro Figueiredo, [berna@ige.unicamp.br](mailto:berna@ige.unicamp.br)

<sup>2</sup>Ricardo Perobelli Borba, [borba@iac.sp.gov.br](mailto:borba@iac.sp.gov.br)

<sup>3</sup>Rômulo Simões Angélica, [rsa@ige.unicamp.br](mailto:rsa@ige.unicamp.br)

<sup>1</sup>Instituto de Geociências/UNICAMP

<sup>2</sup>Instituto Agrônomo de Campinas

<sup>3</sup>Centro de Geociências/UFPA

## INTRODUÇÃO

O interesse de cientistas e da opinião pública sobre contaminação humana por arsênio vem crescendo após a divulgação das tragédias de Bengala Ocidental, Bangladesh, México e outros países do mundo. Nos inventários publicados sobre exposição ambiental e humana ao arsênio dificilmente é encontrada referência ao Brasil devido à carência de pesquisas sobre o tema no país.

O arsênio é um metalóide de baixa concentração média na Crosta (1,8 ppm) e ocorre numa variedade de tipos de depósitos minerais, principalmente na forma de arsenopirita (FeAsS) e pirita arsenífera. Essas fases minerais podem alterar-se a arsenatos e sulfoarsenatos em superfície, o arsênio pode ser parcialmente liberado para as águas e ainda imobilizado via adsorção em óxidos-hidróxidos de ferro, alumínio e manganês ou em minerais de argila.

Nas águas, as formas mais comuns são oxiânions de As(V), em condições de Eh alto a moderado, e de As(III) em condições mais redutoras. A concentração de As em água potável, segundo a Organização Mundial da Saúde, não deve exceder 10 mg/L, valor adotado também pelo Ministério do Meio Ambiente do Brasil para água superficial propícia a tratamento para consumo humano, conforme estabelece a Resolução 357 do CONAMA de 17 de março de 2005 (<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>).

O arsênio é uma substância carcinogênica sendo a forma inorgânica a mais nociva ao homem. A toxicidade das espécies de As(III) é considerada várias vezes superior à das espécies de As(V). A via mais comum de exposição humana é através do consumo de água contaminada, porém a inalação de gases e ingestão de pó podem ser também importantes. A exposição crônica ao As pode causar sérios problemas metabólicos às pessoas,

incluindo hiperqueratose, câncer de pele, câncer pulmonar, distúrbios do sistema nervoso, aumento da frequência de abortos espontâneos e outras doenças graves (Abernathy *et al.*, 1997).

Os casos de intoxicação mais graves por arsênio ocorreram em Bengala Ocidental, Bangladesh e, na América Latina, no México, Chile e Argentina. Esses casos graves foram causados, em geral, por consumo de água subterrânea contaminada, extraída de aquíferos em formações geológicas arseníferas de grandes extensões (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Até o momento, estudos integrados do ambiente e exposição humana ao arsênio foram realizados apenas em três áreas no Brasil. Na Figura 1 estão indicadas essas áreas: (i) o Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, onde uma grande quantidade de arsênio foi liberada para drenagens, solos e atmosfera como resultado da mineração secular de ouro; (ii) o Vale do Ribeira, Paraná e São Paulo, onde a liberação de arsênio para o ambiente ocorreu devida à atividade de mineração e refino de metais no Alto Vale, e também naturalmente, a partir do intemperismo de rochas e formação de solos ricos em As, no Médio Vale; e (iii) Santana, Amapá, onde o arsênio esteve associado ao minério de manganês que foi lavrado nos últimos 50 anos na Serra do Navio.

Nessas três áreas foram realizados estudos de avaliação de exposição humana incluindo análises de concentrações de As em urina de crianças e adultos em cinco municípios do Vale do Ribeira e duas cidades no Quadrilátero Ferrífero, além de determinações de As em cabelo e sangue de residentes em Santana.

Por outro lado, estudos integrados de fontes não pontuais de arsênio, como formações geológicas ou grandes aquíferos rasos, descritos em outras partes do mundo (Smedley & Kinniburgh, 2002) ainda não foram realizados no Brasil.



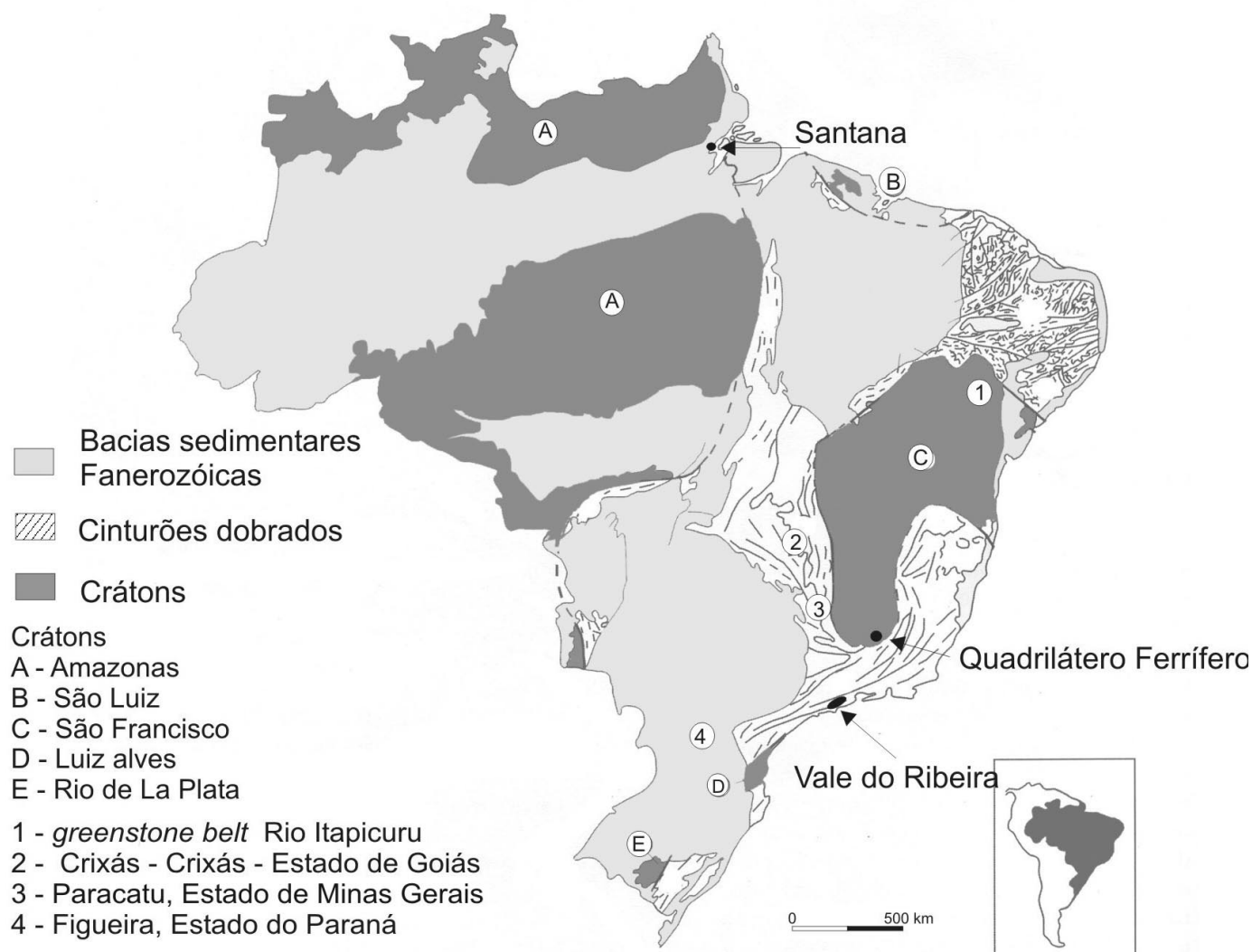


Figura 1 – Mapa de localização das áreas de estudo e unidades geológico-tectônicas do Brasil.

O objetivo deste trabalho é o de reunir a informação disponível sobre essas três áreas contaminadas e outros dados sobre ocorrências de As, colhidos da literatura, e contribuir para a discussão dos processos geoquímicos superficiais que parecem favorecer a mitigação e atenuação dos riscos de exposição da população ao arsênio em regiões tropicais e subtropicais.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Nas três áreas enfocadas neste trabalho foram estudadas as composições de águas superficiais e sedimentos de corrente amostrados em diferentes períodos de 1998 a 2003. As amostras de água filtrada (millipore 0,45 mm) foram coletadas em pelo menos duas ocasiões por

ano e os parâmetros físico-químicos de qualidade de água foram medidos *in situ*. As concentrações de As foram determinadas por HG-AAS e as composições totais (cátions e ânions) por ICP-OES e cromatografia iônica. Procedimentos similares foram efetuados para amostras de águas de fontes naturais, drenagens de minas e água de torneira das residências.

As amostras de sedimentos e solos foram secadas naturalmente, homogeneizadas e peneiradas em tela de nylon. Os sedimentos foram analisados na fração granulométrica <63  $\mu\text{m}$  e os solos na fração <177  $\mu\text{m}$  por FRX e, no caso dos teores de As em sedimentos de Santana, também por HG-AAS. As exatidões analíticas foram controladas mediante análise simultânea de materiais de referência certificados.

Amostras de primeira urina da manhã, coletadas entre residentes no Vale do Ribeira, foram analisadas (Sakuma, 2004) para As ( $As^{3+} + As^{5+} + MMA + DMAA$ ) por geração de hidreto acoplado a absorção atômica por sistema de injeção de fluxo, no Instituto Adolfo Lutz (São Paulo), segundo procedimento recomendado por Guo *et al.* (1997) e utilizando material de referência certificado NIST 2670 (0.06  $\mu\text{g/mL}$  As).

As concentrações de As em amostras de urina, coletadas no Quadrilátero Ferrífero, referem-se a As inorgânico total, determinado por HG-AAS (Matschullat *et al.*, 2000). No Instituto Evandro Chagas, amostras de sangue e cabelo, provenientes de Santana, foram analisadas em forno de grafite utilizando-se correção de *background* Zeemann (Santos *et al.*, 2003).

## RESULTADOS

Nas três áreas onde foram realizados estudos integrados de geoquímica ambiental e exposição humana ao arsênio podem ser identificados processos induzidos por atividades de mineração e metalurgia. Porém, no Vale do Ribeira, além dos impactos provocados pelas atividades industriais no Alto Vale, também é considerada a ocorrência da anomalia geoquímica de As, correspondente à associação de rochas e solos da Unidade Piririca (Grupo Açungui) caracterizada em estudos anteriores da CPRM (1982) e Perrota (1996).

### Arsênio no Quadrilátero Ferrífero (MG)

O Quadrilátero Ferrífero é a província aurífera mais importante do Brasil, respondendo por uma produção de ouro de cerca de 600 t nos últimos 300 anos. O minério de ouro contém arsênio em minerais como arsenopirita e löllingita ou como impureza em pirita. As litologias compreendem metabasaltos, formações ferríferas bandadas metamorfizadas, xistos e granitóides que apresentam alteração carbonática importante nas proximidades dos depósitos. Esses terrenos de idade arqueana e paleoproterozoica representam uma importante anomalia geoquímica de As na porção sul do Cráton São Francisco. A contribuição das atividades de mineração e metalurgia aos processos de liberação de As para o ambiente vem sendo estudada por vários autores como Oliveira *et al.* (1979), Borba *et al.* (2000), Deschamps *et al.* (2002), Borba *et al.*, (2003) e Borba & Figueiredo (2004), entre outros.

Em toda a região, as concentrações de As nos sedimentos de corrente (<63  $\mu\text{m}$ ) são elevadas, podendo atingir até 4.000 mg/kg As nas proximidades das minas, enquanto que as águas superficiais raramente apresentam concentrações superiores a 50  $\mu\text{g/L}$  As, na época o limite estabelecido pela legislação para águas não tratadas. Poucas amostras de águas de fontes naturais também apresentam baixas concentrações de arsênio, enquanto

que amostras coletadas nas proximidades de minas e depósitos de rejeitos podem apresentar até 350  $\mu\text{g/L}$  As e amostras de águas de minas, até 3.000  $\mu\text{g/L}$  As.

Em 1998, uma campanha de monitoramento humano foi realizada em populações de crianças em idade escolar (7-12 anos) nos municípios de Santa Bárbara e Nova Lima, utilizando arsênio em urina como bioindicador (Matschullat *et al.*, 2000). A concentração média de As em urina de 126 amostras foi 25,7  $\mu\text{g/L}$  As e 20% das crianças examinadas apresentaram mais de 40  $\mu\text{g}$  de As inorgânico total por litro de urina, limiar, acima do qual, efeitos adversos à saúde em longo prazo não podem ser excluídos. A via de exposição ao arsênio mais provável teria sido o contato com solo e poeira, visto que as concentrações de As em água potável revelaram-se bem inferiores a 10  $\mu\text{g/L}$  (limites estabelecidos pelo Ministério da Saúde e Organização Mundial da Saúde para água potável).

Campanhas de monitoramento levadas a efeito nas mesmas escolas nos anos subseqüentes revelaram valores médios inferiores aos de 1998 sendo que a porcentagem de crianças com concentrações acima de 40  $\mu\text{g/L}$  As em urina não excederam 5% da população amostrada em 2002 (Matschullat, 2004, comunicação oral).

### Arsênio no Vale do Ribeira (PR-SP)

O Vale do Ribeira estende-se desde o nordeste do Paraná até o litoral sul do estado de São Paulo abrigando grande parte da Mata Atlântica remanescente e um importante reservatório de água doce da Região Sudeste do país.

Durante o século 20, a região do Alto Vale abrigou várias minas de Pb-Zn-Ag em operação, bem como uma planta de refino de chumbo (Plumbum), instalada no município de Adrianópolis (PR), em operação no período de 1945-1995. As mineralizações principais da região continuam quantidades significativas de arsênio (arsenopirita e tennantita), em especial nas jazidas filonares de Pane-las e Furnas, hospedadas em calcários dolomíticos de idade mesoproterozóica.

No Médio Vale, entre as cidades de Iporanga e Itapeúna, estende-se a Unidade Piririca, de idade mesoproterozóica, constituída de xistos e rochas metabásicas, hospedeiras de filões de quartzo, ouro e sulfetos (incluindo arsenopirita). Concentrações elevadas de As em sedimentos de corrente e solos delimitam uma faixa de direção NE (CPRM, 1982; Perrota, 1996), que representa uma anomalia natural de arsênio, visto que na área a mineração moderna não chegou a ser implantada.

Campanhas de monitoramento humano para arsênio foram realizadas em cinco municípios, distribuídos nas regiões do Alto Vale (1999-2001) e do Médio Vale (2001-2003). Foram determinadas as concentrações de As em urina, coletada no início da manhã, entre crianças e adultos (Sakuma, 2004). A população da cidade de Cerro Azul

(PR), localizada fora da área sob a influência da mineração e distante da anomalia natural de arsênio, foi escolhida como grupo de referência. Entre as comunidades residentes na área de mineração do Alto Vale, aquela que apresentou as medianas mais altas de As em urina (8,94  $\mu\text{g/L}$  As em crianças,  $n=89$ , e 8,54  $\mu\text{g/L}$  As em adultos,  $n=86$ ) foi a do Bairro da Serra, município de Iporanga, localizado nas proximidades da mina Furnas e do Ribeirão Betari, conhecido pelas altas concentrações de arsênio e chumbo em sedimentos à época da mineração.

No Médio Vale foram monitoradas seis comunidades residentes e as concentrações médias de As em urina de crianças e adultos variaram entre 2,24 e 11,35  $\mu\text{g/L}$  As como indicado na Tabela 1 onde constam também as medianas de Cerro Azul e do Bairro da Serra para efeito de comparação (Sakuma, 2004 e De Capitani *et al.*, 2005).

Embora as concentrações de arsênio em urina não possam ser consideradas elevadas, observa-se que alguns teores médios guardam diferença estatisticamente significativa com os resultados obtidos para o grupo de referência de Cerro Azul (3,60  $\mu\text{g/L}$  As em crianças,  $n=73$  e 3,87  $\mu\text{g/L}$  As em adultos,  $n=83$ ). No Médio Vale, as medianas mais altas foram obtidas para as populações de Galvão, São Pedro, Ivaporunduva e Castelhanos, coincidentemente, as localizadas mais próximas da anomalia de arsênio do Piririca, enquanto que as medianas mais baixas foram obtidas para as comunidades mais afastadas da anomalia geoquímica.

A qualidade das águas superficiais do Rio Ribeira e tributários na região do Médio Vale foi monitorada no período de 2001-2003 em cinco campanhas de amostragem. As concentrações de As variaram de 1 a 9  $\mu\text{g/L}$ , sendo as concentrações mais altas encontradas no córrego Piririca que drena rochas hospedeiras de filões auríferos e solos ricos em arsênio (Takamori & Figueiredo, 2002). Também nesse córrego, estudos anteriores indi-

caram teores de até 345 mg/kg As em sedimento de corrente (Toujague, 1999). Solos ricos em arsênio e metais pesados também ocorrem na Faixa Piririca, resultantes do intenso intemperismo químico que afetou rochas e mineralizações arseníferas. Abreu & Figueiredo (2004) encontraram concentrações de 25 a 754 mg/kg As em solo superficial (profundidade 0-30 cm) na área.

### Arsênio em Santana (AP)

No Amapá, o arsênio ocorre em arsenopirita associada a formações manganíferas, de idade pré-cambriana, lavradas por mais de 50 anos na famosa mina de Serra do Navio. A fonte de arsênio não se localiza na mina, mas no município de Santana, 350 km distante, às margens do Rio Amazonas, onde o minério de manganês era processado e embarcado. Nessa localidade, minérios e rejeitos expostos ao ar livre podem conter até 0,17% As e água subterrânea coletada em poços de monitoramento próximos a esses depósitos exibem concentrações altas de arsênio de até 2.000  $\mu\text{g/L}$ .

Estudos geoquímicos, levados a efeito na área (Lima, 2003), revelaram concentrações de As em águas superficiais entre 5 e 231  $\mu\text{g/L}$  As (2001-2002) mas a maioria dos valores abaixo de 50 e 10  $\mu\text{g/L}$  As. Amostras de sedimento fluvial e material de suspensão apresentaram teores variando de 1.600 a 696 mg/kg As. Por outro lado, as concentrações em águas de torneira das residências não ultrapassaram 0,5  $\mu\text{g/L}$  As.

A população local, cerca de 2.000 pessoas, foi avaliada para exposição ao arsênio utilizando-se análises de sangue e cabelo (Santos *et al.*, 2003). Arsênio inorgânico tem especial afinidade com cabelo e outros tecidos ricos em queratina, podendo o teor de As nesses tecidos ser usado como bioindicador de exposição. Concentrações de até 1 ppm de arsênio em cabelo e unha podem ser consideradas normais, segundo Choucair & Ajax (1988) e Franzblau & Lillis (1989), limiar também usado pela ASTDR (2000).

Para uma população de 512 pessoas analisadas em Santana foi obtida uma mediana de 0,20  $\mu\text{g/g}$  As em cabelo (Tabela 2). De acordo com resultados obtidos em outros países (Granero *et al.*, 1998; Pazirandeh *et al.*, 1998; Saad & Hassanien, 2001, entre outros), os níveis de exposição ao arsênio da comunidade de Santana não

Tabela 1 – Concentração de arsênio em urina de crianças e adultos no Médio Vale do Ribeira (2002-2003), Cerro Azul e Bairro da Serra (Iporanga).

| Localidade                 | n   | Mediana $\mu\text{g/L}$ As | Min $\mu\text{g/L}$ As | Max $\mu\text{g/L}$ As |
|----------------------------|-----|----------------------------|------------------------|------------------------|
| Cerro Azul                 | 156 | 3,86                       | 1                      | 34,12                  |
| Bairro da Serra - Iporanga | 175 | 8,90                       | 1                      | 62,54                  |
| Iporanga                   | 112 | 8,14                       | 1                      | 33,49                  |
| Pilões                     | 73  | 3,97                       | 1                      | 68,92                  |
| Castelhanos                | 58  | 9,48                       | 1                      | 60,32                  |
| Galvão                     | 35  | 15,02                      | 2,36                   | 55,69                  |
| São Pedro                  | 51  | 11,35                      | 1                      | 76,19                  |
| Ivaporunduva               | 30  | 10,02                      | 1,77                   | 34,57                  |
| Nhungara                   | 22  | 5,84                       | 1                      | 25,95                  |

Fonte: Sakuma (2004) e De Capitani *et al.* (2005)

Tabela 2 – Concentração de arsênio ( $\text{ig/g}$  As) em cabelo – Santana, Estado do Amapá (2001-2002).

| População | n   | Mediana $\mu\text{g/g}$ As | Min. $\mu\text{g/g}$ As | Max. $\mu\text{g/g}$ As |
|-----------|-----|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Homens    | 182 | 0.200                      | 0.074                   | 1.936                   |
| Mulheres  | 330 | 0.200                      | 0.063                   | 1.855                   |
| Total     | 512 | 0.200                      | 0.063                   | 1.936                   |

Fonte: Santos *et al.* (2003)

podem ser considerados elevados, embora dados complementares de arsênio urinário ainda se façam necessários na área.

### Outras ocorrências de arsênio no Brasil

Estudos integrados de geoquímica ambiental e avaliação de exposição humana foram realizados apenas nas três áreas descritas acima. Os três casos se referem a impactos no ambiente provocados por atividades de beneficiamento e refino mineral, representados por descartes de minas e pilhas rejeitos expostos e contaminação de drenagens superficiais e de solos. Nas três áreas as fontes de poluição podem ser consideradas pontuais, embora na Faixa Piririca, no Médio Vale do Ribeira, os solos ricos em arsênio apresentem grande extensão.

Outras fontes pontuais de poluição de arsênio podem ser identificadas nos distritos auríferos do *greenstone belt* do Rio Itapicuru (BA), Crixás (GO) e Paracatu (MG), onde foram ou são lavrados minérios auríferos, ricos em arsenopirita, como o descrito no Quadrilátero Ferrífero, com a diferença de que, nessas localidades, as atividades de mineração não são tão antigas como em Minas Gerais.

Na Região Sul também é reconhecida a presença de arsênio associado aos depósitos de carvão. A mineração de carvão nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul produziram impactos ambientais significativos hoje representados pelos gigantes depósitos de resíduos e lagoas sulfurosas.

Uma revisão mais extensa da literatura e documentação geológica no Brasil ainda está por ser feita com o objetivo de identificar fontes não pontuais de arsênio. No banco de dados geoquímicos do Serviço Geológico do Brasil (Lins, 2004, comunicação oral) podem ser encontradas até 18.670 análises de amostras de sedimento de corrente e solo para arsênio. Aproximadamente 20% das amostras apresentaram teores de arsênio superiores a 100 ppm. As concentrações mais altas em sedimento e solo foram encontradas no Vale do Ribeira (Faixa Piririca), nas áreas dos prospectos de ouro em terrenos *greenstone* no Amapá e Quadrilátero Ferrífero, e em certas localidades na região nordeste do Estado de Rondônia.

Inferências sobre prováveis fontes não pontuais de As podem ser feitas a partir do mapeamento geoquímico de baixa densidade do estado do Paraná. Licht (2001) descreveu uma anomalia positiva de As associada à ocorrência de folhelhos betuminosos e formações carboníferas paleozóicas da Bacia do Paraná, bem como a ocorrência de arsênio associado à formação carbonífera e uranífera na região de Figueira, no Estado do Paraná.

No que diz respeito às águas superficiais em regiões tropicais úmidas, os dados de concentração de As apresentados neste trabalho são coerentes com os obti-

dos em outras localidades do país. Informações mais sistemáticas sobre a ocorrência de arsênio em água subterrânea, em especial naquelas regiões onde a população e a atividade econômica são dependentes de aquíferos rasos, ainda são escassas. Também não são encontradas informações sobre a liberação de arsênio para o ambiente a proveniente de atividades agrícolas (uso intensivo de pesticidas).

### CONCLUSÕES

No Brasil, como nos demais países em desenvolvimento, a exposição a substâncias tóxicas afeta, preferencialmente, a população de baixa renda e sujeita à deficiência alimentar. Nas regiões norte e sudeste, referidas neste trabalho, a população tem acesso à abundante água superficial, em áreas de elevada precipitação pluviométrica, o que configura uma situação diferente daquela vivenciada nas regiões de incidência grave de intoxicação por As, onde as populações são dependentes de consumo de água subterrânea.

O clima tropical favorece também a predominância de processos de intemperismo químico das rochas, do qual resultam perfis profundos de solos, enriquecidos em ferro e alumínio, bem como sedimentos finos, que funcionam como barreiras geoquímicas prevenindo a liberação de As para as águas. Estes processos explicariam o porquê das baixas concentrações de As em águas superficiais e, em alguns casos, em águas de nascentes, encontradas nas áreas estudadas, em contraste com as elevadas concentrações de As em solos e sedimentos.

Nas três áreas descritas neste trabalho observa-se que, independentemente da atividade industrial, elas apresentam anomalias naturais de arsênio. Aos processos derivados da geodisponibilidade de arsênio se superpôs significativa liberação de As para o ambiente, decorrente das atividades de beneficiamento e refino mineral. Não obstante, afortunadamente, os baixos níveis de exposição humana ao elemento tóxico, nas condições atuais, ainda representam uma situação de risco controlável e reversível. Percebe-se, além disso, que, para uma adequada avaliação de risco, são necessários estudos complementares de especiação de As em água e da disponibilidade de As em solos e sedimentos, não sendo suficientes apenas as determinações de concentrações totais de As nos diferentes compartimentos geoquímicos.

Até o momento, formações geológicas arseníferas e aquíferos contaminados, como os indicados em outras regiões do mundo por Smedley & Kinniburgh (2002), não foram descritos no Brasil. Um inventário mais completo das ocorrências de arsênio no Brasil ainda constitui um desafio para as Geociências a ser enfrentado no futuro.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho é baseado em comunicação realizada no Simpósio de Geologia Médica, realizado durante o 32º Congresso Internacional de Geologia, Florença, Itália 2004, e no trabalho a ser publicado no periódico *Environmental Geochemistry & Health* (Special Issue, 2006). Estes estudos foram parcialmente financiados pela FAPESP (Proc. no. 2002/00271-0) e CNPq.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABERNATHY, C.O.; CALDERON, R.L.; CHAPPELL, W.R. (Eds.). *Arsenic exposure and health effects*. [S.l.]: Chapman & Hall, 1997. 429 p.
- ABREU, M.C.; FIGUEIREDO, B.R. Mapeamento geoquímico de arsênio e metais pesados em solo da unidade Piririca, Vale do Ribeira (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42., 2004, Araxá, MG. [Anais]. Araxá: SBG, 2004. 1 CD-Rom.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ASTDR). *Toxicological profile for arsenic*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, 2000.
- BORBA, R. P.; FIGUEIREDO, B. R.; MATSCHULLAT, J. Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environmental Geology*, Berlin, v. 44, n.1, p. 39-52, 2003.
- BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 489-500, 2004.
- BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R.; RAWLLINS, B.G.; MATSCHULLAT, J. Arsenic in water and sediment in the Iron Quadrangle, Minas Gerais state, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 30, n. 3, p.554-557, 2000.
- CHOUCAIR, A.K.; AJAX, E.T. Hair and nails in arsenical neuropathy. *Ann. Neurol.*, Boston, v. 23, n.6, p. 628-629, 1988.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. *Projeto Eldorado: relatório integrado final de pesquisa*. São Paulo, 1982. 200 p.
- DE CAPITANI, E.M.; SAKUMA, A.M.; PAOLIELLO, M.M.B.; FIGUEIREDO, B.R.; OKADA, I.A.; DURAN, M.C.; OKURA, R.I. *Exposição humana ao arsênio no Médio Vale do Ribeira, São Paulo*. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/pgagem/workshop/painéis/Painel01.pdf>>. Acesso em: 08 ago. 2006.
- DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V.S.T.; LANGE, F.T.; MATSCHULLAT, J.; RAUE, B.; SCHMIDT, H. Soil and sediment geochemistry of the Iron Quadrangle, Brazil: the case of arsenic. *Journal of Soils and Sediments*, [S.l.], v. 2, n. 4, p.216 – 222, 2002.
- FRANZBLAU, A.; LILIS, R. Acute arsenic intoxication from environmental arsenic exposure. *Arch. Environ. Health*, Washington, D.C., v. 44, n. 6, p. 385-390, 1989.
- GRANERO, S.; LLOBET, J.M.; SCHUHMACHER, M.; CORBELLÀ, J.; DOMINGO, J.L. Biological monitoring of environmental pollution and human exposure to metals in Tarragona, Spain: I.levels in hair of school children. *Trace Elements and Electrolytes*, Berlin, v. 15, p. 39-43, 1998.
- GUO, T.; BAASER, J.; TSALEV, D.L. Fast automated determination of toxicologically relevant arsenic in urine by flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, v. 349, n. 1-3, p. 313-318, 1997.
- LICHT, O.B. 2001. *A Geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. 2001. 236 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental)-Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- LIMA, M.O. *Caracterização geoquímica de arsênio total em águas e sedimentos em áreas de rejeitos de minérios de manganês no Município de Santana - Estado do Amapá*. 2003. 85 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica)-Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.F.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, Oxford, v. 15, n. 2, p. 181-190, Feb. 2000.
- OLIVEIRA, J.J.C.; RIBEIRO, J.H.; SOUZA OKI, S.; BARROS, J.R.R. *Projeto Geoquímica do Quadrilátero Ferrífero: levantamento orientativo e regional: relatório final*. Belo Horizonte: CPRM, 1979. 133 p.
- PAZIRANDEH, A.; BRATI, A.H.; MARAGEH, M.G. Determination of arsenic in hair using neutron activation. *Appl. Radiat. Isotopes*, Oxford, v. 49, p. 753-759, 1998.
- PERROTA, M.M. *Potencial aurífero de uma região no Vale do Ribeira, São Paulo, estimado por modelagem de dados geológicos, geoquímicos, geofísicos e de sensores remotos num sistema de informações geográficas*. 1996. 149 p. Tese (Doutorado em Geociências)-Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- SAAD, A.; HASSANIEN, M.A. Assessment of arsenic level in the hair of the no occupational Egyptian population: pilot study. *Environment International*, New York, v. 27, n. 6, p. 471-478, Dec. 2001.

- SAKUMA, A.M.A. *Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil*. 2004.196 p. Tese (Doutorado em Saúde Coletiva)-Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- SANTOS, E.C.O.; JESUS, I.M.; BRABO, E.S.; FAYAL, K.F.; LIMA, M.O. Exposição ao mercúrio e ao arsênio em estados da Amazônia: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 171-185, 2003.
- SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, Oxford, v. 17, n. 5, p. 517-568, may 2002.
- TAKAMORI, A.Y.; FIGUEIREDO, B.R. Monitoramento da qualidade de água do rio Ribeira de Iguape para arsênio e metais pesados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., 2002, João Pessoa. *Anais*. João Pessoa: SBG Núcleo Nordeste, 2002. p. 255.
- TOUJAGUE, R. R. Arsênio e metais associados na região Aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. 1999. 56 f. Dissertação (Mestrado em Geociências)-Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999

# O ARSÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE OURO PRETO (MG)

José Augusto Costa Gonçalves, [costa@degeo.ufop.br](mailto:costa@degeo.ufop.br)  
Margarete Aparecida Pereira, [margaret@degeo.ufop.br](mailto:margaret@degeo.ufop.br)  
José Fernando Paiva  
Jorge Carvalho de Lena  
Universidade Federal de Ouro Preto-UFOP

## INTRODUÇÃO

Águas utilizadas para consumo humano com concentrações de As (arsênio) acima dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental são consideradas perigosas para a saúde humana (Hopemhayn-Rich *et al.*, 1996; National Research Council, 1999).

O As é encontrado na constituição de uma longa lista de minerais, em que os sulfetos, arsenetos e sulfoarsenetos são os mais comuns. Em águas naturais, o As ocorre em compostos inorgânicos e orgânicos. Em solução, os compostos inorgânicos encontrados nas águas em condições de Eh alto a moderado são  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  e em condições redutoras o  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , onde o As se apresenta nos estados de oxidação 3+ e 5+ (Thornton & Farago, 1997).

O As é um elemento tóxico e carcinogênico. As principais patologias provocadas pela intoxicação aguda e crônica de As são problemas no metabolismo, tumores cutâneos, úlceras, gastrites, diarreias, arritmias cardíacas, câncer do pâncreas e pulmão, maior frequência de abortos espontâneos, fetos com baixo peso, dores de cabeça, confusão mental e anemias (Hutton, 1987; Morton & Dunnette, 1994; Chen & Lin, 1994; USEPA, 2000; WHO, 2001).

No município de Ouro Preto, o abastecimento público domiciliar, bem como as fontes e chafarizes existentes nas ruas e praças, é feito através da captação de água superficial, de nascentes e também de águas subterrâneas provenientes de poços tubulares e de antigas minas de ouro. A possibilidade da ocorrência de contaminação dessas águas por As, em função das litotipos constituintes dos aquíferos, as tornariam impróprias para o consumo humano.

Geograficamente, o As se distribui nas rochas do Quadrilátero Ferrífero, numa restrita associação com as rochas auríferas sulfetadas. A origem do As nas águas, solos e sedimentos, se deve a uma anomalia natural desse elemento. Essa anomalia está relacionada com a gênese dos depósitos auríferos. Naturalmente, o intemperismo das rochas com teores anômalos de As promove a liberação destes, para o ambiente.

Nesse trabalho é realizado um estudo hidrogeológico das águas servidas à população de Ouro Preto, através do comportamento temporal do As, monitorado periodicamente entre janeiro de 2003 e janeiro de 2004.

## CARACTERÍSTICAS GERAIS DA ÁREA ESTUDADA

A área em estudo está inserida regionalmente na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero. O Quadrilátero Ferrífero compreende uma área de 7.200 km<sup>2</sup>, localizada na porção centro-sul do estado de Minas Gerais. A constituição geológica da cidade de Ouro Preto (Figura 1), compreende um conjunto de rochas metassedimentares e metavulcânicas pertencentes aos Supergrupos Minas e Rio das Velhas.

O clima de Ouro Preto, de acordo com Rodrigues (1966), adotando a classificação internacional de KOPPEN, é do tipo Cwb (tropical de altitude), ou seja, mesotérmico úmido, com inverno seco e verão brando.

Na cidade de Ouro Preto, grande parte da área urbana está localizada em um vale formado entre a Serra do Itacolomi e a Serra de Ouro Preto, tendo suas cotas variando entre 1.060 e 1.420 m de altitude.

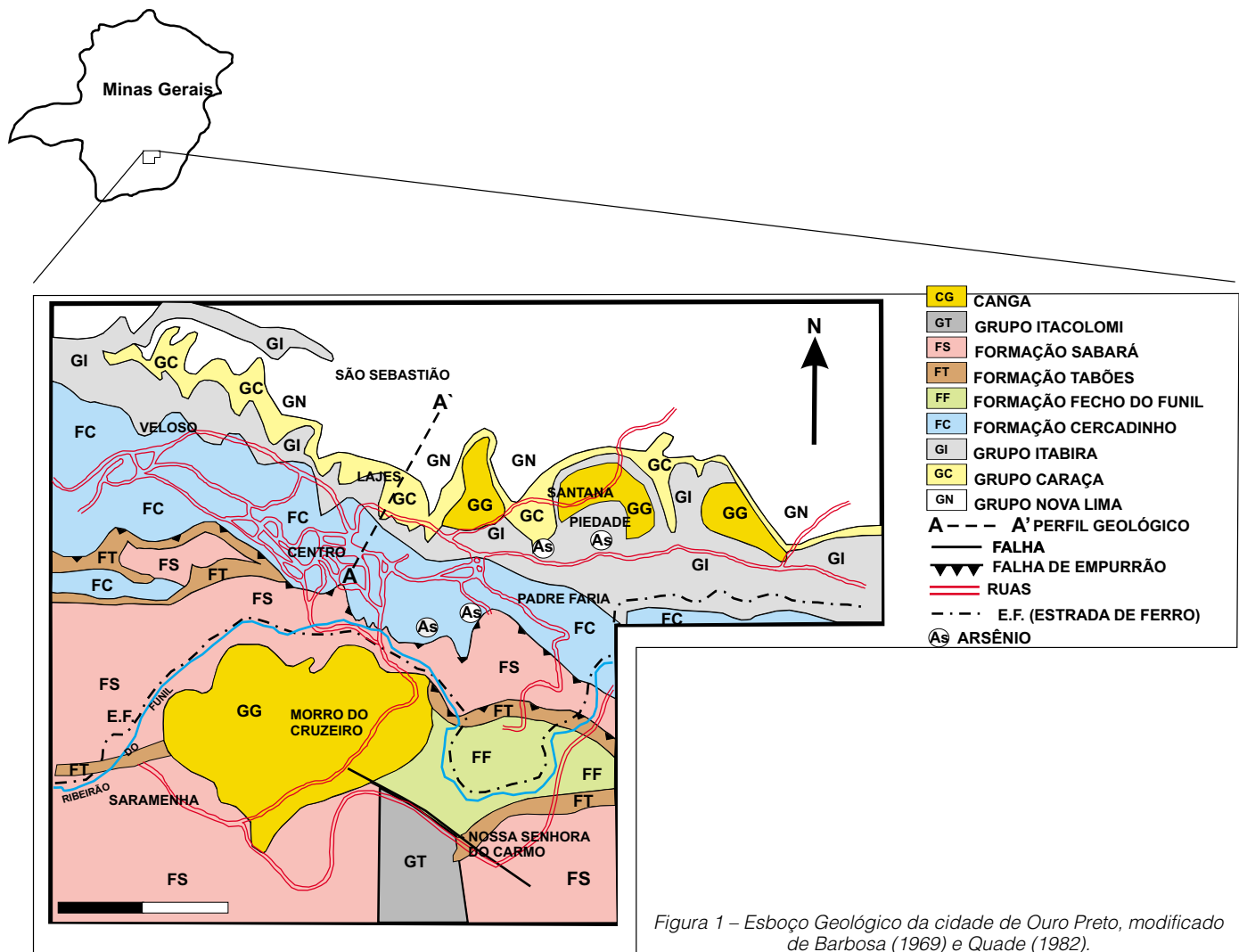


Figura 1 – Esboço Geológico da cidade de Ouro Preto, modificado de Barbosa (1969) e Quade (1982).

## HIDROGEOLOGIA - OS SISTEMAS AQUÍFEROS: DESCRIÇÕES E CARACTERIZAÇÕES

Foram identificados três categorias de sistemas aquíferos: um meio granular, caracterizado por mantos de alteração e coberturas detríticas indiferenciadas, um meio granular-fissurado, constituído pelas rochas itabiríticas, e um meio fissural, representado pelas rochas xistosas e quartzíticas (Quadro1).

## MATERIAIS DE MÉTODOS

Dentre as várias captações de água subterrânea e superficial utilizadas pela população da cidade de Ouro Preto, foram selecionados 17 pontos de amostragem (P.A.), para estudo. As amostras de água natural subterrânea e superficial (Tabela 1) foram coletadas ao longo do ano de 2003, em seis campanhas de amostragem

(C.A.), nos meses de janeiro, março, maio, julho, setembro e novembro. Em cada ponto de coleta foram medidos *in situ* o pH, Eh, temperatura, sólidos totais dissolvidos e condutividade elétrica.

O método de análise de especiação de As utilizado, foi por voltametria de onda quadrada (Gonçalves *et al.*, 2004). Os experimentos voltamétricos foram realizados em um polarógrafo Metrohm, modelo 757 VA Computrace, dotado de um eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio, um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3mol.L<sup>-1</sup> e um eletrodo auxiliar de platina.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dos 17 pontos estudados (Tabela 1), em 13 não foi encontrada a presença de As. Entretanto, em quatro localidades, o As(V) foi detectado em concentrações que variaram entre 9 e 224 µg.L<sup>-1</sup>. Do total de amostras de



água analisadas, os valores das concentrações de As de 75% das amostras estavam acima dos valores compatíveis ao consumo humano, que é de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  de As (FUNASA, 2001). Em todas as amostras de água estudadas, não foi detectada a presença do As(III), espécie mais tóxica de As.

As amostras de água que apresentaram concentrações de As impróprias para o consumo humano foram encontradas nos pontos de amostragem P.A. 14 (Mina do Chiquinho), PA 15 (Chafariz – Rua do Barão), PA 16 (Piedade-Tassara) e P.A. 17 (Biquinha da Rua Santa Rita – Mina Velha).

A direta e estreita relação entre a sazonalidade do clima e os valores das concentrações de As, encontrada nas águas de alguns pontos estudados (P.A. 14, P.A. 15, P.A. 16, P.A. 17), é evidenciada na Figura 2. Em todos esses pontos as curvas representativas dos índices de chuva e dos valores das concentrações de As, mostram a mesma tendência, ou seja, os períodos de maior incidência de chuva são também os que apresentam os maiores valores nos teores de As nas águas analisadas. Períodos estes compreendidos entre os meses de dezembro e março.

Por outro lado, na estação mais seca, entre os meses de junho e setembro, os valores das concentrações de As nas águas apresentaram os menores valores, sendo que para os pontos (P.A 14 e P.A 16), nesses meses, o As não foi detectado. Para todos os pontos com presença de As nas águas, os valores máximo e mínimo, dos teores de As, coincidem com os valores máximo e mínimo dos índices pluviométricos.

Dois condições hidrogeoquímicas podem levar às variações da qualidade das águas (Rose *et al.*, 1991):

1 – o declínio dos níveis de água após as estações chuvosas propiciam o início dos processos de oxidação nos sistemas aquíferos;

2 – nos períodos chuvosos, os sais formados nas zonas de oxidação, durante o período seco, são solubilizados e transportados.

Somados às condições climáticas, e atuando de forma concomitante, os caminhos das precipitações atmosféricas, tanto pelo escoamento superficial, como pelas águas infiltradas, encontram na geomorfologia e no relevo abrupto da área, condições propícias para fluxos rápidos, facilitando as interações água-rocha, a solubilização e o transporte de quantidades maiores de substâncias e elementos.

Os sistemas aquíferos existentes, também contribuem de forma relevante na solubilização e liberação do As para o ambiente. Tanto os filitos e quartzitos ferruginosos, rochas da Formação Cercadinho (aquífero fissural), como principalmente os itabiritos e itabiritos dolomíticos, Formação Cauê, filitos dolomíticos e formações ferríferas dolomíticas da Formação Gandarela, rochas xistosas (aquífero granular-fissural), apresentam boas condições de porosidade e permeabilidade, densa malha de fraturas, microfraturas e planos de foliação. Nessas formações, onde se localizam os pontos em que ocorrem As em águas subterrâneas, são observadas, as presenças de minerais sulfetados oxidados e minerais secundários, expostos superficialmente.

A oxidação dos corpos minerais sulfetados, tem início com a redução do aporte de águas no fim do período chuvoso, estendendo-se por todo o período seco, podendo produzir considerável quantidade de sais solúveis. Essas condições ocorrem inicialmente e principalmente

Quadro 1 – Os sistemas aquíferos, litologias predominantes e unidades geológicas associadas (Modificado de IGA, 1995)

| Sistemas Aquíferos  | Litologia Predominante e Unidades Geológicas   |
|---|--|
| Meio Granular   |  |
| Aquíferos em Manto de alteração e Coberturas detríticas indiferenciadas | Saprólitos, colúvios, areias finas, capas lateríticas e formações de canga   |
| Meio Granular – Fissurado   |  |
| Aquífero Itabirítico  | Itabirito e itabirito dolomítico da Formação Cauê / Filito dolomítico e formações ferríferas dolomíticas da Formação Gandarela   |
| Meio Fissurado  |  |
| Aquífero Xistoso  | Xisto, clorita-filito e xisto, quartzo-clorita e quartzo-clorita-sericita xisto do Grupo Nova Lima / Filito dolomítico, filito e siltito da Formação Fecho do Funil / Mica e clorita-xisto, quartzito da Formação Sabará |
| Aquífero Quartzítico  | Quartzito, quartzito ferruginoso, filito da Formação Cercadinho / Quartzito conglomerático do Grupo Itacolomi  |

Tabela 1 – Localização dos Pontos de Amostragem (P.A.) e composição química das amostras de água subterrânea

|                             |  |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
|-----------------------------|--|------|-------|--------|-------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| PA01                        | Rua Tomé Vasconcelos – 438 / Bairro São Cristóvão—Tipo de Captação: Antiga mina de ouro—Não foi detectado As ao longo do ano |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA02                        | Travessa Sargento Francisco Lopes-1—Tipo de Captação: Nascente—Não foi detectado As ao longo do ano                          |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA03                        | Travessa Sargento Francisco Lopes-2—Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro—Não foi detectado As ao longo do ano               |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA04                        | Jardim Botânico—Tipo de Captação: Superficial—Não foi detectado As ao longo do ano   |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA05                        | Água Limpa – Caixa 4 (Quadra de Futebol)—Tipo de Captação: Nascente—Não foi detectado As ao longo do ano                     |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA06                        | Água Limpa – Caixa 5 (Banheira)—Tipo de Captação: Nascente—Não foi detectado As ao longo do ano                              |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA07                        | Nossa Senhora do Carmo—Tipo de Captação: Superficial—Não foi detectado As ao longo do ano                                    |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA08                        | Saramenha de Cima—Tipo de Captação: Superficial—Não foi detectado As ao longo do ano   |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA09                        | Morro São Sebastião—Tipo de Captação: Poço Tubular—Não foi detectado As ao longo do ano                                      |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA010                       | Estação de Tratamento do Itacolomi—Tipo de Captação: Superficial—Não foi detectado As ao longo do ano                        |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA011                       | Biquinha – Rua 13 de Maio (Frente ao número 160)—Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro—Não foi detectado As ao longo do ano  |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA012                       | Mina do Bem Querer—Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro—Não foi detectado As ao longo do ano                                |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA013                       | Morro São João—Tipo de Captação: Poço Tubular—Não foi detectado As ao longo do ano   |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
| PA014                       | Mina do Chiquinho<br>Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro   |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
|                             | Ph   | Temp | STD   | CE     | Eh    | As III                | As V                  | Na                       | Mg                       | Al                    | K                        | Ca                       | Mn                    | Fe                    | Ba                      |
| CA1                         | 7,43   | 19,7 | 14,12 | 21,38  | 0,397 | < 5                   | 27,0                  | 1,06                     | 0,26                     | < LQ                  | 0,94                     | 1,35                     | 58,80                 | < LQ                  | 7,87                    |
| CA 2                        | 6,62   | 19,0 | 16,38 | 25,15  | 0,433 | < 5                   | 14,8                  | 1,80                     | 0,40                     | < LQ                  | 1,03                     | 1,35                     | 127,90                | < LQ                  | 6,27                    |
| CA 3                        | 6,57   | 17,5 | 17,39 | 25,99  | 0,488 | < 5                   | < 5                   | 1,78                     | 0,50                     | < LQ                  | 1,03                     | 1,23                     | 124,40                | < LQ                  | 5,96                    |
| CA 4                        | 6,37   | 18,3 | 16,63 | 25,90  | 0,398 | < 5                   | < 5                   | 1,58                     | 0,49                     | < LQ                  | 1,00                     | 1,20                     | 53,10                 | < LQ                  | 26,87                   |
| CA 5                        | 6,30   | 20,0 | 16,50 | 25,35  | 0,383 | < 5                   | < 5                   | 1,61                     | 0,48                     | < LQ                  | 1,04                     | 1,22                     | 7,58                  | < LQ                  | 14,13                   |
| CA 6                        | 6,59   | 20,6 | 15,13 | 22,63  | 0,387 | < 5                   | < 5                   | 1,68                     | 0,44                     | < LQ                  | 0,88                     | 1,23                     | 18,05                 | < LQ                  | 4,75                    |
| PA 15                       | Chafariz – Rua do Barão-30 (Vicentão)<br>Tipo de Captação: Nascente  |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
|                             | pH   | Temp | STD   | CE     | Eh    | As III                | As V                  | Na                       | Mg                       | Al                    | K                        | Ca                       | Mn                    | Fe                    | Ba                      |
| CA 1                        | 7,16   | 19,6 | 54,21 | 80,85  | 0,399 | < 5                   | 71,0                  | 7,15                     | 1,12                     | < LQ                  | 2,80                     | 4,28                     | 10,34                 | < LQ                  | 9,03                    |
| CA 2                        | 6,24   | 19,4 | 48,24 | 73,33  | 0,497 | < 5                   | 62,9                  | 7,32                     | 1,02                     | < LQ                  | 2,62                     | 2,97                     | 15,51                 | < L.Q.                | 7,42                    |
| CA 3                        | 6,28   | 18,6 | 48,23 | 71,49  | 0,469 | < 5                   | 48,0                  | 7,00                     | 1,10                     | 1,76                  | 2,53                     | 2,45                     | 14,95                 | 4,33                  | 7,59                    |
| CA 4                        | 6,67   | 18,2 | 49,03 | 75,45  | 0,335 | < 5                   | 25,0                  | 6,90                     | 1,08                     | < LQ                  | 2,60                     | 2,43                     | 15,04                 | < L.Q.                | 39,61                   |
| CA 5                        | 7,82   | 19,5 | 49,25 | 74,65  | 0,412 | < 5                   | 25,0                  | 7,14                     | 1,02                     | 3,13                  | 2,64                     | 2,46                     | 15,38                 | 5,05                  | 28,50                   |
| CA 6                        | 7,31   | 20,7 | 49,95 | 73,90  | 0,365 | < 5                   | 26,5                  | 1,26                     | 0,44                     | 38,20                 | 0,35                     | 1,22                     | 9,49                  | 12,30                 | 4,72                    |
| PA16                        | Piedade<br>Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro   |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
|                             | pH   | Temp | STD   | CE     | Eh    | As III                | As V                  | Na                       | Mg                       | Al                    | K                        | Ca                       | Mn                    | Fe                    | Ba                      |
| CA 1                        | 7,21   | 18,7 | 46,70 | 69,50  | 0,420 | < 5                   | 29,0                  | 5,65                     | 0,93                     | 3,35                  | 2,30                     | 3,63                     | 29,60                 | < L.Q.                | 13,61                   |
| CA 2                        | 6,65   | 18,6 | 48,43 | 73,55  | 0,488 | < 5                   | 22,8                  | 6,70                     | 1,00                     | 7,97                  | 3,17                     | 3,38                     | 31,54                 | < L.Q.                | 12,95                   |
| CA 3                        | 6,61   | 18,4 | 47,15 | 69,83  | 0,517 | < 5                   | < 5                   | 6,23                     | 1,07                     | 5,83                  | 2,92                     | 2,75                     | 32,38                 | < L.Q.                | 12,13                   |
| CA 4                        | 6,55   | 18,1 | 49,22 | 75,75  | 0,414 | < 5                   | < 5                   | 5,65                     | 1,04                     | < LQ                  | 2,78                     | 2,73                     | 27,19                 | < L.Q.                | 25,25                   |
| CA 5                        | 6,53   | 19,0 | 42,87 | 64,88  | 0,400 | < 5                   | 15,2                  | 5,46                     | 0,99                     | 3,83                  | 2,72                     | 2,73                     | 31,63                 | < L.Q.                | 22,16                   |
| CA 6                        | 6,73   | 20,4 | 41,47 | 61,13  | 0,408 | < 5                   | 9,0                   | 6,60                     | 1,12                     | 4,49                  | 2,93                     | 3,58                     | 30,26                 | < L.Q.                | 13,20                   |
| PA 17                       | Biquinha da rua Santa Rita (Mina Velha)<br>Tipo de Captação: Antiga Mina de Ouro   |      |       |        |       |                       |                       |                          |                          |                       |                          |                          |                       |                       |                         |
|                             | pH   | Temp | STD   | CE     | Eh    | As III                | As V                  | Na                       | Mg                       | Al                    | K                        | Ca                       | Mn                    | Fe                    | Ba                      |
| CA 1                        | 7,00   | 19,2 | 90,74 | 135,70 | 0,420 | < 5                   | 224,0                 | 8,36                     | 2,02                     | 30,40                 | 3,86                     | 11,96                    | 20,53                 | < L.Q.                | 12,73                   |
| CA 2                        | 6,92   | 19,2 | 82,05 | 125,00 | 0,495 | < 5                   | 125,9                 | 8,97                     | 1,74                     | 27,76                 | 3,60                     | 9,53                     | 38,60                 | < L.Q.                | 11,51                   |
| CA 3                        | 6,42   | 18,6 | 82,88 | 123,01 | 0,532 | < 5                   | 68,0                  | 9,39                     | 1,84                     | 7,41                  | 3,75                     | 6,79                     | 57,30                 | < L.Q.                | 14,61                   |
| CA 4                        | 5,93   | 18,4 | 82,00 | 126,50 | 0,408 | < 5                   | 17,0                  | 9,47                     | 1,85                     | < LQ                  | 3,90                     | 6,30                     | 68,00                 | < L.Q.                | 33,64                   |
| CA 5                        | 6,56   | 18,6 | 80,90 | 122,70 | 0,388 | < 5                   | < 5                   | 9,93                     | 1,74                     | 11,53                 | 3,97                     | 6,09                     | 71,10                 | < L.Q.                | 25,86                   |
| CA 6                        | 6,87   | 19,1 | 85,94 | 127,10 | 0,397 | < 5                   | 27,0                  | 9,44                     | 2,03                     | 25,33                 | 3,37                     | 10,73                    | 30,18                 | < L.Q.                | 11,30                   |
| Limite do Quadrilátero (LQ) |  |      |       |        |       | (5µg <sup>L-1</sup> ) | (5µg <sup>L-1</sup> ) | (0,15mg <sup>L-1</sup> ) | (0,01mg <sup>L-1</sup> ) | (4µg <sup>L-1</sup> ) | (0,05mg <sup>L-1</sup> ) | (0,01mg <sup>L-1</sup> ) | (4µg <sup>L-1</sup> ) | (9µg <sup>L-1</sup> ) | (0,2µg <sup>L-1</sup> ) |

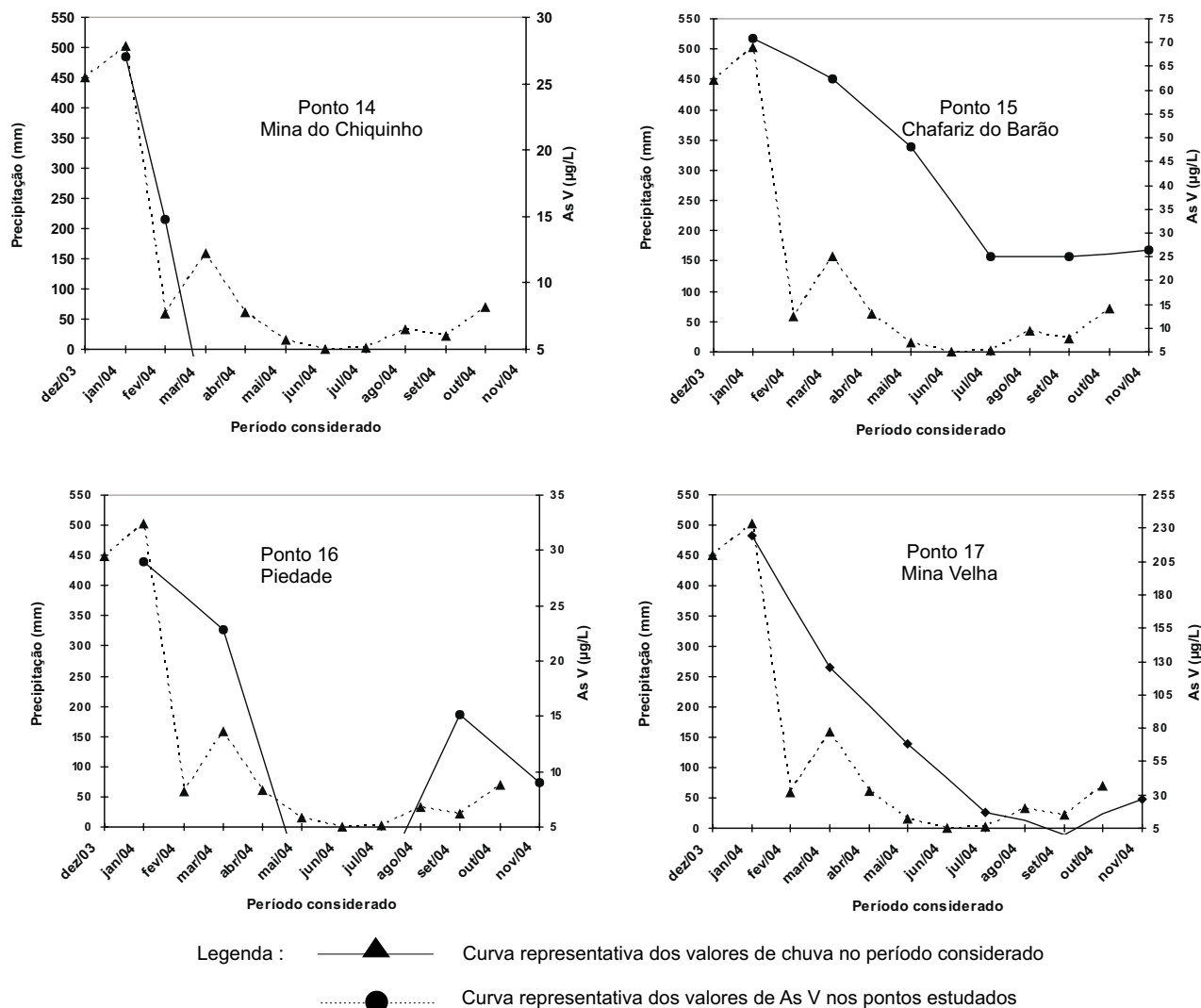


Figura 2 – Representação gráfica da relação entre as precipitações atmosféricas e as concentrações de As V, no período de dezembro de 2003 a novembro de 2004 em pontos de captação de água para uso doméstico.

nas áreas de recarga de águas subterrâneas e encostas, onde os processos intempéricos na zona não saturada, rica em  $O_2$  livre, provocam a oxidação dos minerais sulfetados, como principalmente a arsenopirita. A reação de oxidação da arsenopirita, segundo Plumlee (1999) é:  $FeAsS + 3.25O_2 + 1.5H_2O = Fe^{2+} + 2H^+ + HAsO_4^{2-} + SO_4^{2-}$ .

Sob essas condições ácidas, o As possui alta mobilidade, Mok *et al.* (1988), se liberando das rochas mineralizadas através de processos inorgânicos ou bióticos, Nordstron & Southam (1997).

Borba (2002), credits principalmente a esse mineral e à sua dissolução incongruente, em decorrência da elevação do pH do meio, a presença de As em águas subterrâneas de algumas minas de Ouro Preto e na mina de Passagem em Mariana. No Vale de Zimapám, no México,

Armienta *et al.* (2001), relatam a contaminação de águas subterrâneas por As, proveniente de processos de oxidação da arsenopirita e da dissolução da escorodita, originárias de mineralizações sulfetadas encaixadas em rochas carbonáticas.

### ESTUDO DA PRESENÇA DO AS NAS RESIDÊNCIAS DO BAIRRO PADRE FARIA

O Bairro Padre Faria é abastecido por águas de várias captações. Amostras de água foram coletadas em 42 residências de algumas ruas desse bairro (Tabela 2), previamente sorteadas para garantir a aleatoriedade dos pontos de amostragem. As residências foram selecionadas por amostragem sistemática, sendo selecionada uma a cada dez existentes na rua.

Tabela 2 – Concentrações de As Total em algumas residências do Bairro Padre Faria

| AMOSTRA                        | As µg/L | AMOSTRA | As µg/L |
|--------------------------------|---------|---------|---------|
| PF 01                          | < L.Q.  | PF 22   | 189,00  |
| PF 02                          | < L.Q.  | PF 23   | 9,88    |
| PF 03                          | 8,66    | PF 24   | 10,76   |
| PF 04                          | 8,57    | PF 25   | 7,47    |
| PF 05                          | 8,82    | PF 26   | 55,52   |
| PF 06                          | 8,54    | PF 27   | 16,11   |
| PF 07                          | < L.Q.  | PF 28   | 9,74    |
| PF 08                          | 9,23    | PF 29   | 10,91   |
| PF 09                          | 9,62    | PF 30   | < L.Q.  |
| PF 10                          | 11,51   | PF 31   | < L.Q.  |
| PF 11                          | 9,90    | PF 32   | < L.Q.  |
| PF 12                          | 10,14   | PF 33   | < L.Q.  |
| PF 13                          | < L.Q.  | PF 34   | < L.Q.  |
| PF 14                          | < L.Q.  | PF 35   | 7,47    |
| PF 15                          | 8,90    | PF 36   | < L.Q.  |
| PF 16                          | 8,42    | PF 37   | < L.Q.  |
| PF 17                          | 8,04    | PF 38   | < L.Q.  |
| PF 18                          | 8,17    | PF 39   | < L.Q.  |
| PF 19                          | < L.Q.  | PF 40   | < L.Q.  |
| PF 20                          | 127,00  | PF 41   | < L.Q.  |
| PF 21                          | 13,46   | PF 42   | < L.Q.  |
| PF – Padre Faria               |         |         |         |
| L.Q. – Limite de Quantificação |         |         |         |

## CONCLUSÕES

Na metodologia utilizada, as espécies inorgânicas As(III) e As(V) podem ser quantificadas em águas naturais, com custo relativamente baixo, resposta rápida e sensibilidade elevada. Teores acima de  $5 \mu\text{g/L}^{-1}$  podem ser facilmente determinados, cobrindo-se uma faixa extensa de concentrações. As respostas para as análises das amostras reais são perfeitamente similares às dos padrões, não havendo, portanto, interferências prejudiciais das matrizes.

Uma característica de áreas em que as águas subterrâneas apresentam elevados teores de As, com relação aos valores permissíveis para o consumo humano, é o grau de variabilidade espacial em concentrações de As, (Smedley et al., 2002). Assim, pode ser difícil ou impossível prever a concentração de As, em uma nascente, poço ou mina, tendo por base os resultados de nascentes ou poços vizinhos. Aquíferos afetados por As, podem ser restritos a certos ambientes, apresentando um comportamento espacial errático, e parecerem ser exceção à regra.

As variações das concentrações de As nas águas subterrâneas da área pesquisada, ao longo do período de um ano estão relacionadas à sazonalidade climática. Na estação de déficit pluviométrico, a redução do nível

de água nos aquíferos, favorece a oxidação dos minerais sulfetados. Na estação chuvosa, ocorrerá a dissolução desses minerais, mobilizando e lixiviando o As (Banks et al., 1997; Freeze & Cherry, 1994) para o ambiente, aumentando as concentrações desse elemento nas águas subterrâneas, ao mesmo tempo em que podem diluir as concentrações originais. Os valores das concentrações de As determinadas nas amostras de água, são representativas do momento da amostragem e da estação do ano, podendo sofrer variações em seus valores, para mais ou para menos, ao longo do tempo.

Em decorrência da existência de As nas águas subterrâneas utilizadas pela população de alguns bairros da cidade de Ouro Preto, providências dos órgãos municipais responsáveis pela distribuição de água se fazem necessárias. A constituição de um eficaz e eficiente sistema de abastecimento de água que contemple a identificação e caracterização das áreas contaminadas, um inventário de todas as captações de água, elaboração de um plano de controle e monitoramento constante dessas águas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMIENTA, M.A.; VILLASENÖR, G.; RODRIGUES, R.; ONGLEY, L.K.; MANGO, H. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, Mexico. *Environmental Geology*, Berlin, v. 40, n. 4-5, p. 571 – 581, Feb. 2001.
- BANKS, D.; YOUNGER, P.; ARSENEEN, R.; IVERSEN, E.; BANKS, S. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*, Berlin, v. 32, n. 3, p. 157 – 174, Oct. 1997.
- BARBOSA, A. L. M. *Geologic map of the Ouro Preto, Mariana, Antonio Pereira e São Bartolomeu quadrangles, Minas Gerais, Brazil*. Washington, DNPM/USGS, 1969. U.S. Geological Survey Professional Paper, 641; plates 7,8,9,10.
- BORBA, R.P. *Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera*. 2002. 202 p. Tese (Doutorado em geociências)-Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- BRASIL.Fundação Nacional de Saúde. *Portaria nº 1469/2000*, de 29 de dezembro de 2000 : aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: FUNASA, 2001. 32 p.
- CHEN, C.; LIN, L. Human carcinogenicity and atherogenicity induced by chronic exposure to inorganic arsenic. In: Nriagu, J. O. (Ed.). *Arsenic in environmental: part II: human health and ecosystem effects*. New York: John Wiley & Sons, 1994. P. 109 – 132.

- FREEZE, A. R.; CHERRY, J.A. *Groundwater*. Englewood Cliffs, NY: Prentice Hall, 1994.
- GONÇALVES, J.A. C.; PAIVA, J. F.; TEÓFILO, R. F.; LENA, J.C.; NALINI JR, H.A. 2004. Determinação das espécies de arsênio em águas naturais utilizando voltametria de onda quadrada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9., Belém. *Anais...* Belém: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003. P. 304 – 305.
- HOPENHAYN-RICH, C.; M.L. BIGGS; SMITH, A.H.; KALMAN, D.A.; MOORE, L.E. Methylation study in a population environmentally exposed to high arsenic drinking water. *Environmental Health Perspectives*, [S.I.], v. 104, n. 6, p. 620-8.
- HUTTON, M. Human health concerns of lead, mercury, cadmium and arsenic. In: Hutchinson, T. C.; Meema, K. M. (Ed.). *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*. New York: John Wiley & Sons, 1987. p. 53 – 68.
- INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS APLICADAS (IGA). *Desenvolvimento Ambiental de Ouro Preto: microbacia do Ribeirão do Funil*. Belo Horizonte, 1995.
- MOK, W. M.; RILEY, J.; WAI, C. M. Mobilization of arsenic in contaminated rivers waters. *Water Resources*, New York, v. 22, p. 769 – 774, 1988.
- MORTON, W. E.; DUNNETTE, D. A. Health effects environmental arsenic. In: Nriagu, J. O. (Ed.) *Arsenic in environment: part II: human health and ecosystem effects*. New York: John Wiley & Sons, 1994. p. 17 – 34.
- NATIONAL RESEARCH CONCIL (NRC). *Arsenic in drinking water*. Washington, DC: National Academic Press, 1999. 310 p.
- NATIONAL primary drinking water regulations: arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring: proposed rule. *Federal Register*, Washington, DC, v. 65, n° 121, p. 38888 – 38983, Jun. 22, 2000.
- NORDSTRON, D.K.; SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Banfield, J.F.; Nealson, K. (Ed.). *Geomicrobiology—interactions between microbes and minerals*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Washington, DC, v.35, p. 361 – 390, 1997.
- PLUMLEE, G. S. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee, G.S.; Logsdon, M.J. (Ed.). *The environmental geochemistry of mineral deposits: part A: processes, techniques, and health issues*. *Reviews in Economic Geology*, Chelsea, MI, v. 6A, p. 71 – 116, 1999.
- QUADE, H.W. *Mapa Geológico da Região de Ouro Preto*. [Ouro Preto]: Universidade Federal de Ouro Preto, [19-]. 1 mapa. Escala 1:10.000.
- RODRIGUES, D.M.S. Condições Climáticas de Minas Gerais. *Boletim Mineiro de Geografia*, Belo Horizonte, ano 7, n. 12, 1966.
- SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, Oxford, v. 17, n. 5, p. 517 – 568, may 2002.
- THORNTON, I.; FARAGO, M. The geochemistry of arsenic. In: ABERNATHY, C.O.; CALDERON, R.L.; CHAPPELL, W. R. (Ed.). *Arsenic exposure and health effects*. New York: Chapman & Hall, 1997. p. 1 – 16.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *United Nations synthesis report on arsenic in drinking water*. Geneva, 2001.

# ARSÊNIO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS DO CANAL DE ACESSO À BAÍA DE ANTONINA, PARANÁ.

<sup>1</sup>Fabian Sá, *fabianbgm@ufpr.br*

<sup>1</sup>E. C. Machado,

<sup>2</sup>J. R. Ângulo,

<sup>1</sup>Centro de Estudos do Mar – UFPR  
<sup>2</sup>Departamento de Geologia – UFPR

## INTRODUÇÃO

O complexo estuarino da Baía de Paranaguá, situado na costa sul do Brasil, entre 2516' e 2534' S e 4817' e 4842' W, é formado pelas baías de Paranaguá propriamente dita, incluindo a região de Antonina, e das Laranjeiras (Figura 1).

Este sistema é de extrema importância para o ecossistema costeiro e no desenvolvimento econômico e social do estado do Paraná, uma vez que constitui um espaço geográfico propício a instalações portuárias, industriais, atividades pesqueiras (local de reprodução e crescimento de espécies de interesse comercial) e turísticas. A região da baía de Antonina, situada na porção mais interna do complexo estuarino da Baía de Paranaguá, vem sofrendo reativação de instalações portuárias através do crescimento destas atividades na região, sendo necessário o aumento do calado dos canais de acesso aos portos de Paranaguá e Antonina, havendo necessidade de dragagens periódicas para a manutenção do calado.

Na região do complexo estuarino da Baía de Paranaguá coexistem atividades urbanas, portuárias, industriais (fertilizantes, estocagem de produtos químicos, granéis), dragagens, atividades pesqueiras, entre muitas outras (Figura 2).

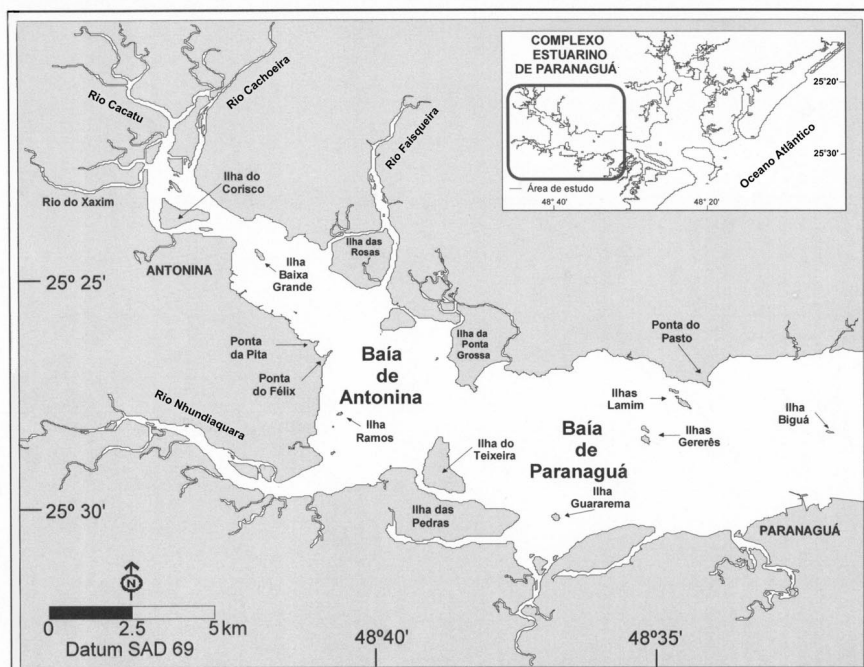


Figura 1 – Mapa do eixo L – O do complexo estuarino da Baía de Paranaguá.

## MÉTODOS

Em maio de 2001 foram coletadas amostras de sedimentos superficiais, em 9 pontos, dispostos em 3 seções ao longo dos 12 km compreendidos entre a Ponta do Félix e o terminal da Petrobrás (Figura 3).

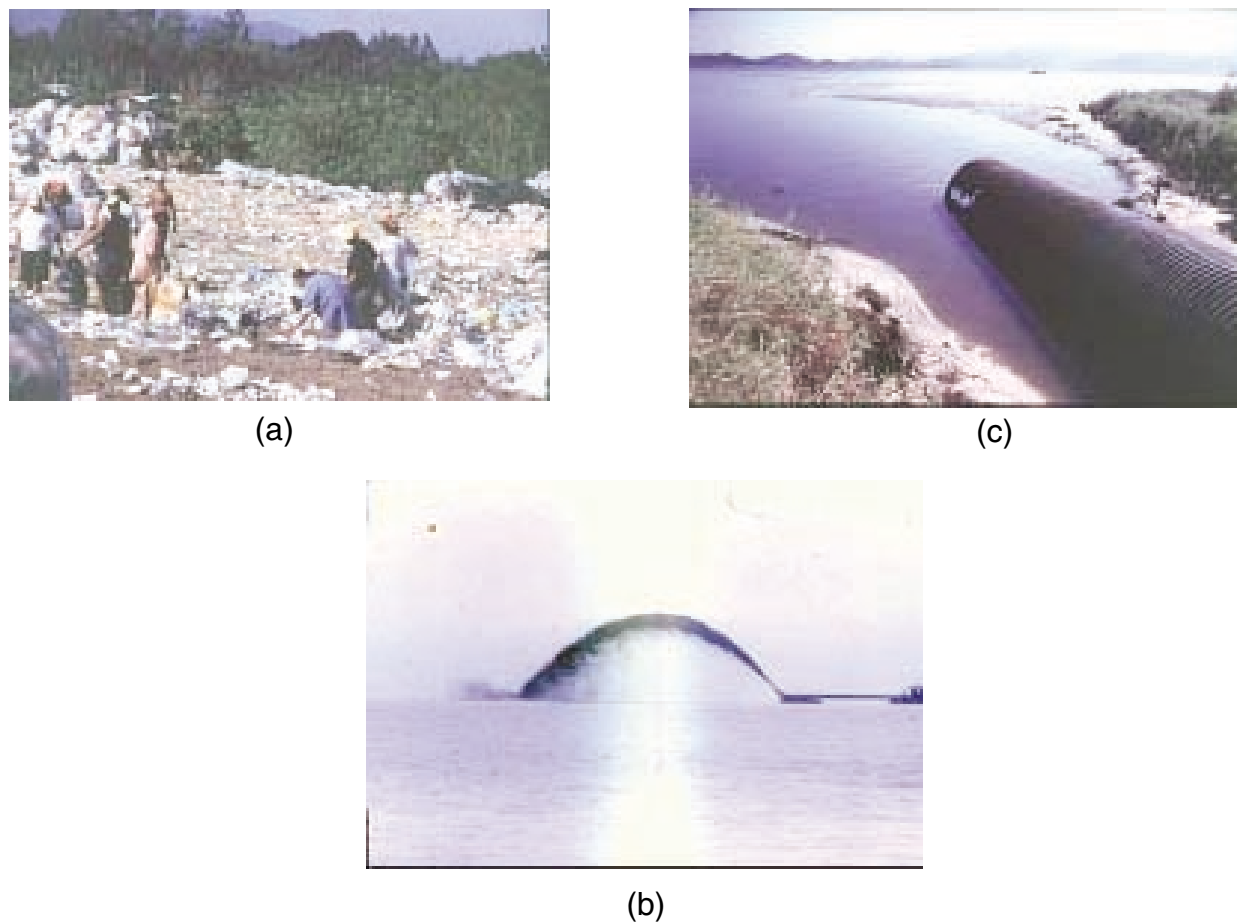


Figura 2 - Atividades urbanas/industriais e portuárias que ocorrem concomitantemente na região: (a) depósito de resíduos sem planejamento; (b) atividades de dragagens; (c) emissários de esgoto doméstico/industrial.

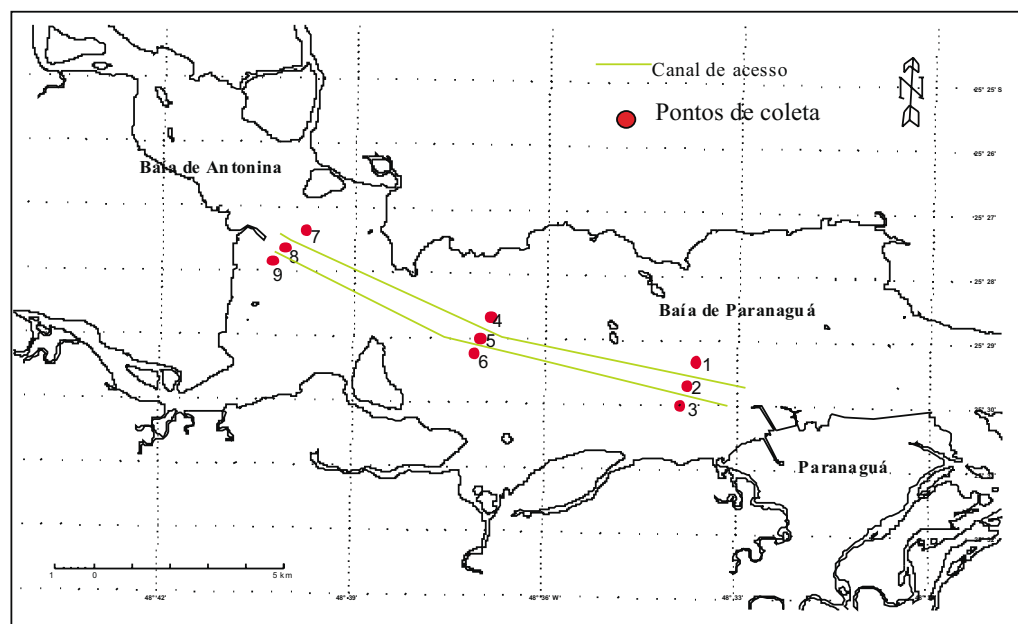


Figura 3 – Mapa dos pontos de coleta e delimitação do canal de acesso ao Terminal Portuário Ponta do Félix e o porto Barão de Teffé, Antonina.

Foi realizada extração forte utilizando HF e HNO<sub>3</sub> com aquecimento, afim de obter a dissolução completa de toda a estrutura cristalina dos grãos presentes no sedimento, liberando os elementos metálicos tanto naturais quanto os resultantes das atividades antrópicas. O elemento arsênio foi determinado pelo método de espectrofotometria de absorção atômica (AAS) no Laboratório de Oceanografia Geológica da Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

### FATORES FÍSICOS

Marone & Jamiyanaa (1997) classificam a maré do Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá como micro-maré, predominantemente semidiurna com desigualdades diurnas, sendo a amplitude média de 1,4 m em situação de quadratura e 1,7 m em períodos de sizígia. Knoppers *et al.* (1987) interpretou que o setor L – O do Complexo Estuarino de Paranaguá pode ser classificado como um estuário parcialmente misturado tipo 2, no diagrama Estratificação – Circulação de Hansen & Rattray (1965).

Segundo Noernberg (2001), este setor sofre maior influência do aporte de água doce de sua bacia de drenagem em relação ao eixo N – S, apresentando resposta mais rápida e intensa aos processos relacionados à estratificação da coluna d’água, intrusão salina, aporte de sedimentos fluviais e formação da zona de máxima turbidez. Este autor delimitou a presença de uma zona de máxima turbidez (ZMT) neste setor, ocorrendo entre as Ilhas Gererês e o Porto de Paranaguá, e acrescentou ainda que a ocorrência desta zona está diretamente relacionada à geometria do corpo estuarino, intensidade das correntes de maré e à estratificação da coluna d’água.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de arsênio determinadas para as amostras de sedimento superficial variaram entre 7,9 e 30,9 ppm (Figura 4). Analisando a distribuição das concentrações de arsênio nos sedimentos superficiais no eixo L – O do complexo estuarino observou-se um acréscimo significativo em direção à cidade de Paranaguá (Figura 5), demonstrando a influência da zona de máxima turbidez na retirada deste elemento da coluna d’água e concordando com Sá (2003), que também encontrou concentrações elevadas neste mesmo local para diversos outros elementos metálicos (Tabela 1). Este autor ainda alerta para a existência de uma fonte potencial no município de Paranaguá, pois as concentrações de arsênio são ainda mais elevadas ao redor desta cidade.

Tabela 1

| Estação | Cd (ppm) | Pb (ppm) | Cr (ppm) | Cu (ppm) | Ni (ppm) | Hg (ppm) |
|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1       | 2,075    | 24,750   | 57,250   | 15,250   | 30,922   | 0,400    |
| 2       | 1,394    | 21,663   | 48,805   | 13,197   | 21,499   | 0,930    |
| 3       | 2,225    | 23,250   | 52,000   | 9,250    | 20,982   | 0,247    |
| 4       | 2,488    | 19,652   | 28,358   | 5,224    | 14,112   | 0,262    |
| 5       | 1,990    | 18,657   | 27,363   | 4,478    | 18780    | 0,094    |
| 6       | 2,498    | 25,475   | 48,202   | 15,734   | 19,986   | 0,091    |
| 7       | 2,714    | 19,173   | 34,114   | 5,976    | 7,900    | 0,076    |
| 8       | 2,545    | 19,212   | 44,162   | 10,978   | 19,795   | 0,299    |
| 9       | 2,679    | 21,825   | 29,018   | 5,456    | 9,006    | 0,047    |

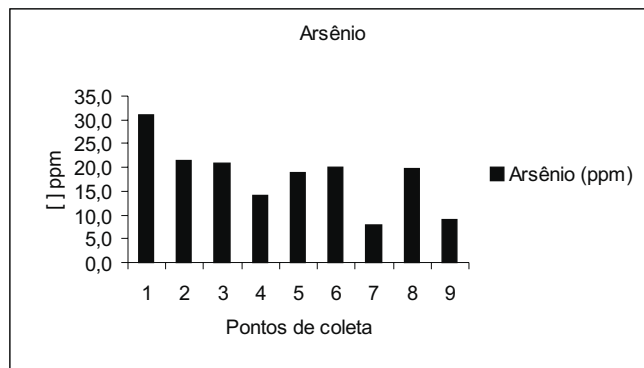


Figura 4 – Concentrações de arsênio nas amostras coletadas.

Outro aspecto importante para este tipo de sistema é a presença de uma grande diversidade de itens de pescado, o que amplia o número de vias de acesso dos elementos metálicos em suas águas e sedimentos às populações humanas, principalmente em núcleos urbanos onde a dieta alimentar é constituída basicamente de pescado. A população destes locais geralmente apresenta diferentes fontes alimentares, como peixes e alguns invertebrados: mariscos, sururu (*Mytella guyanensis*), ostras em geral, caranguejos e siris (*Callinectes danae*). Kolm *et al.* (2002) realizaram análises de elementos metálicos em fígado de *Cathorops spixii* (Ariidae), provenientes da Baía de Antonina. Os resultados mostraram concentrações de até 518,69 µg/kg para arsênio demonstrando a ocorrência dos processos de bioacumulação e biomagnificação neste ambiente, sugerindo que uma quantidade ainda desconhecida deste elemento encontra-se em alguma forma biodisponível.



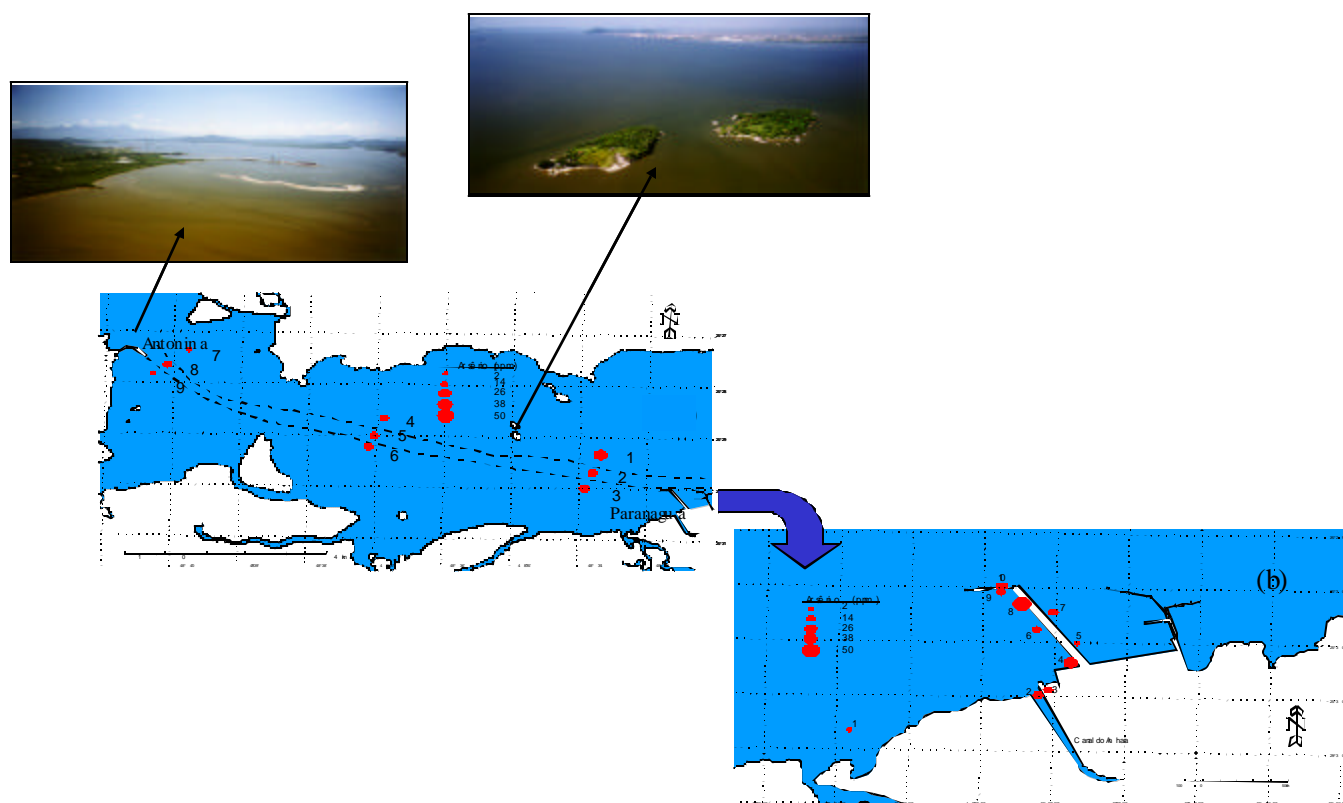


Figura 5 – Mapa de proporcionalidade das concentrações de arsênio no sedimento superficial, em desta que o Terminal Portuário da Ponta do Félix e as ilhas Gererês próximo ao município de Paranaguá.

Devido à gama de informações geoquímicas ainda inexistentes para a região do complexo estuarino da Baía de Paranaguá os estudos atuais estão sendo enfocados na geração de conhecimento sobre a especificação de diferentes elementos nos sedimentos superficiais, determinação dos níveis de referência (*background*) e as concentrações presentes na coluna d'água. Estes estudos servirão, não só para futuros trabalhos de caráter científico, como para o gerenciamento das atividades de dragagem, dando suporte para tomadas de decisões. Como por exemplo, qual o melhor destino para o material dragado e as principais entradas destes elementos para o sistema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HANSEN, D. V.; RATTARAY JÚNIOR, M. Gravitational circulation in straits and estuaries. *J. Mar. Res.*, New Haven, v. 23, p. 104-122, 1965.

KNOPPERS, B. A.; BRANDINI, F. P.; THAMM, C. A.). Ecological studies in the Bay of Paranaguá: II: some

physical and chemical characteristics. *Nerítica*, Curitiba, v. 2, n. 1, p. 1-36, 1987.

KOLM, H.E. Et al. *Avaliação dos impactos decorrentes da construção de um pier pela FOSPAR – Ferriantes Fosfatos do Paraná S.A.*: relatório técnico. Portal do Paraná: UFPR-CEM-FOSPAR, 2002. 184 p.

MARONE, E.; JAMIYANAA, D. Tidal characteristics and a variable boundary numerical model for the M2 tide for the Estuarine Complex of the Bay of Paranaguá, PR, Brazil. *Nerítica*, Curitiba, v. 11, n. 1-2, p. 95-107, 1997.

NOERNBERG, M. A. *Processos morfodinâmicos no Complexo Estuarino de Paranaguá: um estudo utilizando dados Landsat-TM e medições in situ*. 2001. 118f. Dissertação (Doutorado em Geologia Ambiental)-Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

SÁ, F. *Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá, PR*. 2003. 92 p. Dissertação (Mestrado em Geologia)-Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

# EXPOSIÇÃO HUMANA AO ARSÊNIO NO MÉDIO VALE DO RIBEIRA, SÃO PAULO, BRASIL

<sup>1</sup>Eduardo Mello De Capitani, [capitani@fcm.unicamp.br](mailto:capitani@fcm.unicamp.br)

<sup>2</sup>Sakuma, Alice M., [alice@ial.sp.gov.br](mailto:alice@ial.sp.gov.br)

<sup>3</sup>Bernardino Ribeiro Figueiredo, [berna@ige.unicamp.br](mailto:berna@ige.unicamp.br)

<sup>4</sup>Monica M. Bastos Paoliello, [monibas@sercontel.com.br](mailto:monibas@sercontel.com.br)

<sup>2</sup>Isaura A. Okada

<sup>2</sup>Maria Cristina Duran

<sup>2</sup>Roberta I. Okura

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Médicas, UNICAMP

<sup>2</sup>Instituto Adolfo Lutz

<sup>3</sup>Instituto de Geociências, UNICAMP

<sup>4</sup>Universidade Estadual de Londrina

## INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape abrange as regiões do sudeste do Estado de São Paulo e leste do Paraná. As atividades de mineração e metalurgia na região foram poluidoras e contribuíram para a contaminação de drenagens e solos no entorno da refinaria localizada no município de Adrianópolis (PR).

O grau de exposição ao arsênio de crianças e adultos residentes no Alto Vale do Rio Ribeira foi avaliado por Sakuma (2004), em estudo epidemiológico anterior. Naquele estudo, a população investigada incluiu moradores da área urbana dos municípios de Ribeira (SP) e de Adrianópolis (PR), incluindo pequenas vilas rurais (Vila Mota e Capelinha) localizadas a 500 e a 1.000 metros da antiga refinaria Plumbum (Adrianópolis), desativada em 1995, e Bairro da Serra, localizada na área rural do município de Iporanga (SP), próximo à antiga mina de Furnas. Naquele e neste estudo foi utilizada como população de referência controle, não exposta, os residentes em Cerro Azul (PR), município localizado a montante das áreas contaminadas, fora das áreas de mineração e refino.

No Médio Vale ocorrem rochas e solos ricos em As, em especial, ao longo da Faixa Piririca, localizada entre os municípios de Iporanga e Eldorado. Nessa faixa ocorrem solos com até 2.000 mg/kg As, restando

intemperismo de rochas hospedeiras de filões auríferos com sulfetos e arsenopirita (Toujaque, 1999; Braga & Figueiredo, 2002). A existência de agrupamentos populacionais residindo nessa área justificou a realização de avaliação de exposição. A população que vive nos bairros e quilombos do Médio Vale do Ribeira é formada principalmente por remanescentes dos escravos que trabalhavam na mineração até o final do século XIX, e conservam até hoje antigas tradições de uso dos recursos naturais locais, sobrevivendo principalmente da agricultura familiar.

A exposição ambiental a níveis elevados de arsênio (formas inorgânicas trivalentes e pentavalentes) pode acarretar doenças vasculares e de pele, além de câncer de pulmão, fígado, bexiga e pele. A absorção de arsênio depende de vários fatores como o estado nutricional do indivíduo, a dose ingerida e o tempo de exposição (Sakuma *et al.*, 2003; ATSDR, 2000). Os compostos arseniais metilados (formas orgânicas) reagem menos com os tecidos e são excretados mais rapidamente que as formas inorgânicas, apresentando, portanto, menor toxicidade.

O presente estudo teve como objetivo avaliar o grau de exposição ao As na população de crianças e adultos do Médio Vale do Ribeira (MV), especialmente na região que sofre influência da anomalia natural com As (Faixa Piririca), por meio da determinação dos níveis

de arsênio urinário. O estudo buscou também identificar os fatores sociodemográficos que influenciaram no grau de exposição.

## POPULAÇÃO DE ESTUDO

A população de estudo do Médio Vale foi constituída por 378 crianças e adultos moradores de oito locais distintos, agrupados segundo as características geológicas dos locais de moradia (dentro da Faixa Piririca ou fora dela (Figura 1)).

O grupo populacional 1 estudado na presente pesquisa foi formado por 112 participantes residentes na área urbana do município de Iporanga (SP), fora da Faixa Piririca, mas com provável influência das atividades das mineradoras de FURNAS. O grupo 2, por 192 residentes nos Bairros de Nhunguara e de Castelhanos, e nos Quilombos de São Pedro, Galvão e Ivaoprunduva, regiões rurais localizadas dentro da extensão da Faixa Piririca. Os residentes nos Quilombos de Pilões e Maria Rosa, localizados em uma região mais distante, fora da Faixa Piririca, formaram o grupo 3 deste estudo com, 74 participantes.

Os resultados referentes ao grupo controle (Cerro Azul) foram obtidos em 156 pessoas anteriormente estudadas por Sakuma (2004).

Um questionário foi aplicado aos participantes, para reunir informações sobre condições socioeconômicas, hábitos alimentares, atividades ocupacionais, hobbies e lazer.

O termo de consentimento livre e esclarecido, aprovado pelo Comitê de Ética da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, foi lido e assinado pelos participantes, pais ou responsáveis.

## MATERIAL E MÉTODO

Entre abril de 2003 e março de 2004, foram coletadas amostras da primeira urina da manhã, em frascos de polietileno previamente descontaminados com ácido nítrico, sem adição de conservantes, e mantidas refrigeradas até o recebimento do laboratório.

Os compostos arseniais foram determinados por HG-AAS. Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica, Perkin-Elmer, modelo Analyst 100, com gerador de hidretos e sistema de injeção de fluxo Per-

kin-Elmer, modelo FIAS 400. Foi usado o método analítico descrito por Guo *et al.* (1997), baseado na complexação dos compostos arseniais toxicologicamente importantes (As(III) + As(V) + ácido monometilarsônico (MMA) + ácido dimetilarsínico (DMA) com cisteína. O método analítico foi validado previamente, usando material de referência certificado (NIST 2670), com valor certificado de 60 µg L<sup>-1</sup>. O limite de quantificação do método foi de 0,4 µg L<sup>-1</sup> nas amostras diluídas cinco vezes, correspondendo a 2,0 µg L<sup>-1</sup> de arsênio na amostra.

As análises estatísticas foram feitas com o programa SPSS 10.0 for windows (Statistical Package for Social Science). Para os resultados de arsênio na urina (As-u) abaixo do limite de detecção (LD) foi atribuído o valor de 1,0 µg L<sup>-1</sup>, que corresponde à meta de do limite de detecção do método analítico. Não foi feito nenhum ajuste em relação à creatinina urinária.



Figura 1 – Localização do Vale do Ribeira e da Faixa Piririca

## RESULTADOS

A figura 2 mostra os *Boxplot* dos resultados de concentração média de As-u ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) na população controle (Cerro Azul) comparada com os grupos 1, 2 e 3.

Atabela 1 apresenta a análise descritiva da concentração de As-u para cada um dos grupos estudados.

As concentrações medianas de arsênio urinário para os grupos 1 ( $8,07 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e 2 ( $11,04 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram estatisticamente diferentes quando comparadas com o grupo controle ( $3,86 \mu\text{g L}^{-1}$ ) ( $r < 0,0001$ ). Já a concentração média da do grupo 3 ( $3,62 \mu\text{g L}^{-1}$ ), fora da Faixa Piririca, não foi estatisticamente diferente da mediana do grupo controle ( $r = 0,92$ ). É possível observar que a ex-

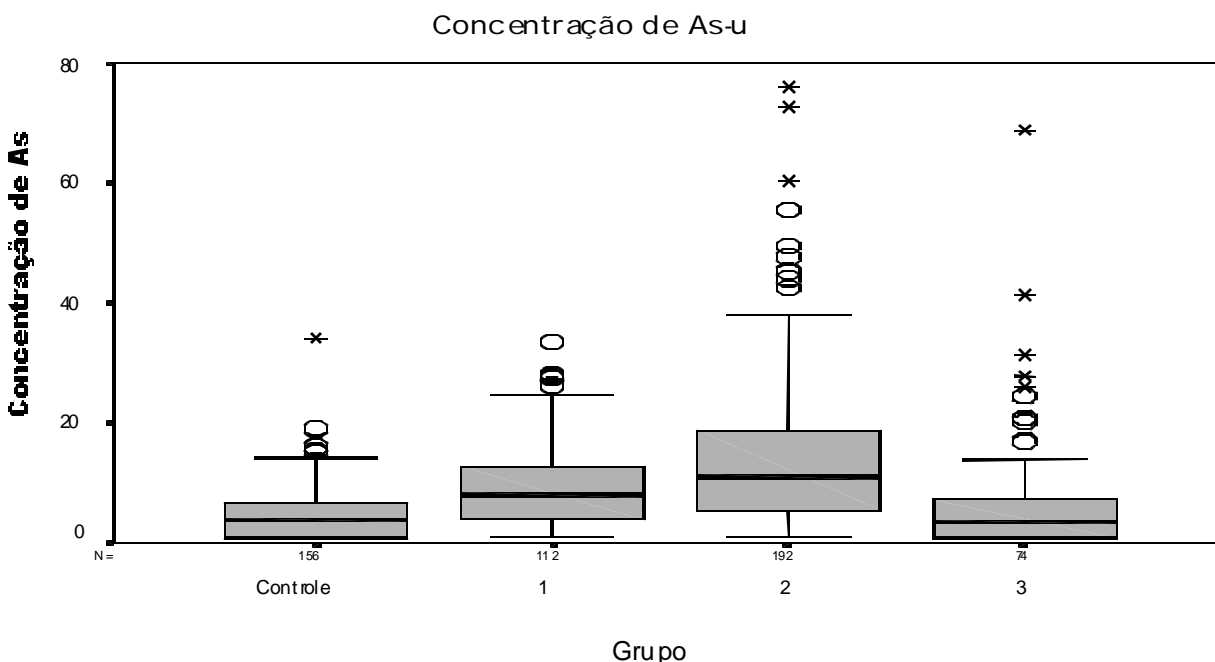


Figura 2 – Box plots da concentração de As-u ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) da população controle (Cerro Azul) e população dos grupos 1, 2 e 3.

Tabela 1 – Concentração de arsênio urinário nos grupos populacionais estudados

| Grupo    | Área / local  | Idade   | N   | As urinário ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |        |        | N(%)<br>> 40 $\mu\text{g.L}$ | N(%)<br>< LD |
|----------|---|---------|-----|--------------------------------------|--------|--------|------------------------------|--------------|
|          |   |         |     | mediana                              | mínimo | máximo |                              |              |
| Controle | nascente do Rio Ribeira de Iguape                       | criança | 73  | 3,60                                 | 1,00   | 34,12  | 0 (0%)                       |              |
|          | Cerro Azul – PR (pop. controle)                         | adulto  | 83  | 3,87                                 | 1,00   | 16,00  | 0 (0%)                       |              |
|          |   | total   | 156 | 3,86                                 | 1,00   | 34,12  | 0 (0%)                       | 51 (32,9%)   |
| 1        | Iporanga ( área urbana)                                 | criança | 82  | 8,35                                 | 1,00   | 33,49  | 0 (0%)                       |              |
|          |   | adulto  | 29  | 7,42                                 | 1,00   | 27,55  | 0 (0%)                       |              |
|          | fora da Faixa Piririca                                  | total   | 111 | 8,07                                 | 1,00   | 33,49  | 0 (0%)                       | 13 (11,6%)   |
| 2        | Faixa Piririca  | criança | 67  | 9,85                                 | 1,00   | 55,69  | 3 (4,5%)                     |              |
|          | Nhunguara, Castelhanos, Galvão, São Pedro, Ivaporunduva | adulto  | 123 | 11,68                                | 1,00   | 76,19  | 7 (5,7%)                     |              |
|          |   | total   | 190 | 11,04                                | 1,00   | 76,19  | 10 (5,3%)                    | 20 (10,4%)   |
| 3        | Fora da Faixa Piririca                                  | criança | 28  | 3,64                                 | 1,00   | 31,28  | 0 (0%)                       |              |
|          |   | adulto  | 46  | 3,11                                 | 1,00   | 68,92  | 2 (4,3%)                     |              |
|          | Pilões, Maria Rosa                                      | total   | 74  | 3,62                                 | 1,00   | 68,92  | 2 (2,7%)                     | 29 (39,2%)   |
| Total    | Médio Vale  | criança | 177 | 7,99                                 | 1,00   | 55,69  | 3 (0,8%)                     |              |
|          |   | adulto  | 198 | 9,09                                 | 1,00   | 76,19  | 9 (2,4%)                     |              |
|          |   | total   | 375 | 8,21                                 | 1,00   | 76,19  | 11 (2,9%)                    | 62 (16,4%)   |

\* 7 a 14 anos

\*\* Limite de detecção ( $2,00 \mu\text{g.L}^{-1}$ )

posição ao As é maior na população residente na área da Faixa Piririca, onde ocorre a presença natural do As.

Comparando-se as medianas de As-u entre crianças e adultos nos três grupos, observou-se ausência de diferenças significativas apresentando ( $r = 0,707$ ;  $r = 0,544$  e  $r = 0,811$ , para os grupos 1, 2 e 3, respectivamente).

Do total das amostras analisadas, 11,6%, 10,4% e 39,2% dos indivíduos, respectivamente nos grupos 1, 2 e 3, apresentaram concentrações de arsênio inferiores ao limite de detecção do método ( $2,00 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Por sua vez, o grupo controle (Cerro Azul) apresentou 32,9% de casos abaixo do limite de detecção.

Não houve diferença estatisticamente significativa entre as medianas com relação ao sexo, tanto entre as crianças quanto entre os adultos.

Neste estudo, foram avaliadas outras variáveis que poderiam influenciar os níveis de arsênio urinário, tais como: consumo de leite, carne, frango, peixe, verduras e frutas localmente produzidas, além do consumo de água (White & Sabbioni, 1998), pois o estado nutricional influencia diretamente a absorção do arsênio (Mandal *et al.*, 1998). Foi perguntado aos moradores qual o consumo semanal de carne, frango, peixe, leite, frutas e

verduras cultivadas nos quintais das moradias. Para fins de avaliação estatística com relação ao consumo de carne bovina e frango, a população foi dividida em: "conso-me uma vez ou menos" e "mais que uma vez por semana". Com relação aos outros alimentos, foi feita uma avaliação qualitativa do tipo "conso-me" ou "não conso-me".

Considerando apenas a população de crianças, observou-se que as que têm o hábito de brincar em contato com o solo não apresentaram mediana de As-u, estatisticamente diferente das que não possuem esse hábito.

A tabela 2 mostra que não existe diferença significativa entre as medianas de As-u de quem conso-me e de quem não conso-me peixe, carne bovina ou frango, pelo menos uma vez por semana. No entanto, as pessoas dos grupos 1 e 3 que não consomem leite e derivados têm maior concentração mediana de As-u.

Utilizando modelo de regressão logística múltipla observou-se que as variáveis que juntas melhor explicam as concentrações de As-u foram: local de moradia (variável "grupo populacional"), número de vezes que conso-me carne por semana, e número de vezes que conso-me frutas e vegetais ( $r < 0,10$ ) (Tabela 3).

Tabela 2 – Concentração de As-u mediana segundo o consumo de alimentos na população de crianças e de adultos dos três grupos populacionais do Médio Vale

| Grupo | Valores de p  |          |       |   |          |       |                              |          |       |
|-------|---|----------|-------|---|----------|-------|------------------------------|----------|-------|
|       | Consumo de carne bovina<br>(uma ou mais vezes por semana) |          |       | Consumo de frango<br>(uma ou mais vezes por semana) |          |       | Consumo de leite e derivados |          |       |
|       | Adultos   | Crianças | Total | Adultos   | Crianças | Total | Adultos                      | Crianças | Total |
| 1     | 1,000   | 0,117    | 0,141 | –   | 0,964    | 1,000 | 0,054                        | 0,223    | 0,027 |
| 2     | 0,914   | 1,000    | 0,953 | 1,000   | 0,240    | 0,612 | 0,838                        | 0,723    | 0,856 |
| 3     | 0,549   | 0,678    | 1,000 | 0,749   | 0,678    | 0,445 | 0,412                        | 0,041    | 0,027 |

Tabela 3 – Análise de regressão logística múltipla das variáveis explicativas referentes à população do Médio Vale pré-selecionadas (Modelo final:  $\text{As} > 3,86 \mu\text{g.L}^{-1}$  [mediana de As-u do grupo controle])

| Regressão Logística Múltipla ( $\text{As} > 3,86 \mu\text{g.L}^{-1}$ / Grupo controle) |   |         |       |                       |           |           |
|--|---|---------|-------|-----------------------|-----------|-----------|
| Variável   |   | $\beta$ | p     | Razão de chances (OR) |           |           |
|  |   |         |       | Estimativa            | ICI (95%) | ICS (95%) |
| Constante  |   | 0,728   | 0,040 | 2,071                 |           |           |
| Carne  | Consumo semanal de carne  | -0,181  | 0,024 | 0,835                 | 0,714     | 0,976     |
| Vegetais e frutas  | Consumo semanal de frutas e verduras produzidas na moradia          | -0,130  | 0,042 | 0,878                 | 0,774     | 0,995     |
| Local de moradia   | Grupo 3 ( Pilões; Maria Rosa)                                       |         | 0,000 |                       |           |           |
|  | Grupo 1 ( Iporanga , área urbana)                                   | 1,417   | 0,000 | 4,126                 | 1,903     | 8,945     |
|  | Grupo 2 ( Nhunguara; Castelhanos; São Pedro; Galvão; Ivaporunduva ) | 1,596   | 0,000 | 4,934                 | 2,680     | 9,082     |

## DISCUSSÃO

O valor de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  para As-u é considerado crítico para exposições a longo prazo, pois efeitos adversos à saúde podem ocorrer acima desse limite (Trepka, 1996). O valor médio de As-u obtido por Matschullat *et al.* (2000) foi de  $27,7 \pm 19,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , na região de mineração, em Nova Lima e Santa Bárbara, suldeste do Estado de Minas Gerais, tendo sido observado que 19,2% das crianças apresentaram níveis acima de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ . No presente estudo, essa percentagem foi igual a 0%, 5,2% e 2,7%, respectivamente, nos grupos 1, 2 e 3. O grupo controle não apresentou resultados acima desse limite.

No estudo de Sakuma (2004), crianças moradoras próximo à mina de Furnas (bairro Serra de Iporanga) apresentaram mediana de As-u de  $8,94 \mu\text{g L}^{-1}$  (intervalo de 1,00 – 63,0), enquanto crianças moradoras próximo à refinaria de chumbo que processava minério contendo arsênio, apresentaram mediana de  $6,40 \mu\text{g L}^{-1}$  (intervalo de 1,00 – 50,0).

Em nosso estudo observou-se que as populações pertencentes ao grupo 1 (Iporanga, zona urbana, fora da Faixa Piririca, mas com provável influência ambiental da mina de Furnas, em função da proximidade geográfica) e ao grupo 2 (moradores na Faixa Piririca), apresentam 4,126 e 4,934 vezes mais chance (OR), de apresentar concentrações de arsênio superiores a  $3,86 \mu\text{g L}^{-1}$  (mediana de As-u encontrada na população controle), respectivamente, quando comparadas às pessoas do grupo 3 (moradores fora da Faixa Piririca).

A principal via de exposição ao arsênio em situação não ocupacional é através da ingestão de água ou alimentos. A ingestão diária total de As depende do hábito alimentar. Takamori & Figueiredo (2002), avaliaram as águas superficiais da Faixa Piririca, analisadas em cinco ocasiões no período entre 2001 e 2003. Nenhuma amostra apresentou concentrações de As excedendo  $10 \text{mg L}^{-1}$ . Também não foram encontrados poços de abastecimento das populações que indicassem consumo de água subterrânea.

Investigando as prováveis fontes alimentares de As em nosso estudo, verificou-se que o aumento de uma unidade no consumo semanal de carne e de frutas e verduras protege a população de alcançar concentrações de arsênio na urina maiores que  $3,86 \mu\text{g L}^{-1}$ .

No Médio Vale do Ribeira, a presença natural de arsênio nas rochas e solos da Faixa Piririca, parece ser a fonte provável das concentrações de As-u encontradas nas populações aliresidentes. A magnitude das concentrações urinárias encontradas, no entanto, (medianas de  $8,07 \mu\text{g L}^{-1}$  em Iporanga-zona urbana, e  $11,04 \mu\text{g L}^{-1}$  nos moradores na Faixa Piririca), não apontam para situação de risco elevado à saúde humana. Os resultados, no en-

tanto, alertam para a necessidade de se buscar soluções para o desenvolvimento econômico da região, que contemplem a preservação da cobertura natural local que evitem o desflorestamento e a erosão, sob risco de expor o solo naturalmente contaminado com arsênio.

## AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos aos moradores dos locais estudados, através de seus líderes comunitários, aos profissionais e autoridades locais, aos professores e diretores das escolas pelo apoio, e aos pais das crianças que colaboraram participando voluntariamente deste estudo.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Projeto 2002/0271-0, ao IAL – Instituto Adolfo Lutz, São Paulo e à UNICAMP – Universidade de Campinas, São Paulo pelo apoio financeiro e logístico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for arsenic*. Atlanta, GA: US. Department of Health and Human Services, 2000.
- BRAGA, P. S.; FIGUEIREDO, B. R. Comportamento de metais pesados em solos na região do Vale do Ribeira (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., 2002, João Pessoa, PB. *Anais...* João Pessoa: SBG. Núcleo Nordeste, 2002. p: 231.
- GUO, T.; BAASER, J.; TSALEV, D.L. Fast and automated determination of toxicologically relevant arsenic in urine by flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim Acta*, v. 349, p. 313-8, 1997.
- MANDAL, B.K.; CHOWDHURY, T.R.; SAMANTA, G.; MUKHERJEE, D.P.; CHANDA, C.R.; SAHA, K.C.; CHAKRABORTY, D. Impact of safe water for drinking and cooking on five arsenic-affected families for 2 years in West Bengal, India. *Science Total Environmental*, v. 218, p. 185-201, 1998.
- MATSCHULLAT, J.; BORBA, R. P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T.E.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the iron quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, v.15, p. 181-90, 2000.
- SAKUMA, A.M. *Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil*. 2004. 197 p. Tese (Doutorado), Faculdade de Ciências Médicas, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- SAKUMA, A. M.; CAPITANI, E.M.; TIGLEA, P. Arsênio. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. *Metais gerência*

- mento da toxicidade*, São Paulo : Atheneu, 2003. p.203-38.
- TAKAMORI, A. Y.; FIGUEIREDO, B. R. Monitoramento da qualidade de água do rio Ribeira de Igua pe para ar sênio e metais pesados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., 2002, João Pessoa, PB. *Anais*. João Pessoa, PB: SBG. Núcleo Nordeste, 2002. p: 255.
- TOUJAGUE, R. *Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil*. 1999. 94 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- TREPKA, M.J. et al. Arsenic burden among children in industrial areas of eastern Germany. *Science Total Environmental*, v. 180, p.95-105, 1996.
- WHITE, M.A.; SABBIONI, E. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Union. X. A study of 13 elements in blood and urine of a United Kingdom population. *Science Total Environmental*, v. 216, p. 253-70, 1998.

# CHUMBO E ARSÊNIO NOS SEDIMENTOS DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE, SP/PR

<sup>1</sup>Idio Lopes Jr.; [idiojr@sp.cprm.gov.br](mailto:idiojr@sp.cprm.gov.br)

<sup>2</sup>Bernardino R. Figueiredo; [berna@ige.unicamp.br](mailto:berna@ige.unicamp.br)

<sup>2</sup>Jacinta Enzweiler; [jacinta@ige.unicamp.br](mailto:jacinta@ige.unicamp.br)

<sup>2</sup>Maria Aparecida Vendemiato; [aparecida@ige.unicamp.br](mailto:aparecida@ige.unicamp.br)

<sup>1</sup>Serviço Geológico do Brasil, CPRM/SP

<sup>2</sup>Instituto de Geociências, UNICAMP

## INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape possui uma área aproximada de 28.000 km<sup>2</sup> e localiza-se no extremo-nordeste do Estado do Paraná e sudeste do Estado de São Paulo (Figura 1). Possui mais de dois milhões de hectares de floresta equivalente a aproximadamente 21% dos remanescentes de Mata Atlântica do País. O rio Ribeira tem uma extensão de 470 km, sendo 120 km em terras paranaenses e 350 km em território paulista.

O Alto Vale do Ribeira foi palco, durante décadas, de uma intensa atividade de mineração voltada para a produção de chumbo, zinco e prata. Até 1996 quando as últimas minas foram fechadas, produziram-se danos à vegetação e à paisagem, especialmente nas lavras a céu aberto. Com o beneficiamento de minério (minas do Rocha e Panelas) e refino de metais, foram produzidas pilhas de rejeitos que se encontram ainda expostas e sujeitas a inundações periódicas. Na planta da Plumbum, junto à margem direita do rio Ribeira, município de Adrianópolis, moradores das vilas vizinhas continuam expostos a intoxicação por chumbo, mesmo após o fechamento da indústria. Na região da mina de Furnas, trabalhos realizados em 2003, com peixes do Ribeirão Furnas, mostraram que duas espécies de bagres e cascudos achavam-se contaminadas com chumbo. Essas espécies de peixes de fundo procuram seus alimentos nos sedimentos argilosos e sofrem forte impacto, pois nessas frações o chumbo está mais concentrado. Na mina de Furnas o chumbo ocorre associado ao arsênio. Aliás, o arsênio passa a apresentar concentrações anômalas a partir do rio Betari, afluente da margem esquer-

da do Ribeira, onde se localizam as antigas frentes de lavra da mina de Furnas. Um pouco mais para jusante, nas regiões dos bairros Castelhanos, Nhunguara e destacadamente nas áreas dos quilombos de São Pedro e Ivaporunduva, as margens dos rios dos mesmos nomes (margem esquerda do Ribeira), ocorrem antigas (conhecidas desde o início da colonização portuguesa) mineralizações de ouro associadas ao arsênio das arsenopiritas. Essa região, onde a litologia predominante são metapelitos intercalados com rochas metabásicas/ultrabásicas é conhecida geologicamente como Faixa Piririca. Todos esses fatos motivaram o Instituto de Geociências da UNICAMP junto com o Serviço Geológico do Brasil – CPRM/SP, Instituto Adolfo Lutz, Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP e a Universidade Estadual de Londrina a elaborar e executar o presente estudo que recebeu apoio financeiro da FAPESP e com escopo de se diagnosticar o impacto do arsênio e do chumbo na saúde dos habitantes e no meio ambiente. Foi executado o Mapeamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade utilizando-se amostras dos sedimentos dos leitos ativos das drenagens da Bacia do Ribeira para se observar como esses elementos estão distribuídos ou, em outras palavras, suas paisagens geoquímicas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O mapeamento geoquímico consistiu na coleta manual de 187 amostras de sedimentos de corrente abrangendo toda a bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape. Além dessas, foram coletadas 25 amostras de “overbank” com o objetivo de se observar as paleopaisagens





Figura 1 – Localização da bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape com as divisões municipais, o contorno da bacia e os remanescentes da Mata Atlântica.

e compará-las com as atuais. As coletas foram realizadas durante os períodos das estações secas, para que o material amostrado fosse o mais representativo possível da bacia a montante da estação de coleta, evitando-se dessa forma contribuições laterais que sempre ocorrem durante o período de chuvas torrenciais. Antes de cada coleta, com equipamentos apropriados, foram obtidos parâmetros físico-químicos das águas fluviais tais como: pH, Eh, OD (oxigênio dissolvido), condutividade, turbidez e temperatura. As amostras de “overbank” foram coletadas nos primeiros 30 cm de “top soil” de paleoalúvies.

Nos laboratórios do IG-UNICAMP essas amostras de sedimentos foram secadas, peneiradas e analisadas por fluorescência de raios X, nas frações menores do que 180 $\mu$ m (80#) e 63 $\mu$ m (230#), para 10 óxidos (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e 21 elementos-traço (As, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni,

Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr). Como no Brasil e em outros países, os mapeamentos geoquímicos de sedimentos de corrente contemplam a análise da fração menor do que 180 $\mu$ m, e considerando que em muitos estudos de Geologia Médica/Geoquímica Ambiental é muito comum que seja analisada a fração menor do que 63 $\mu$ m, no presente estudo foi tomada a decisão de analisar as duas frações granulométricas. Verificou-se posteriormente que as respostas das duas frações, do ponto de vista da identificação das anomalias geoquímicas, são muito semelhantes. Todos os resultados obtidos foram reunidos no Atlas Geoquímico do Vale do Ribeira (2005).

## ARSÊNIO

O arsênio (As) pode ocorrer em quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e o me-

tal (0). As espécies solúveis, geralmente, estão nos estados de oxidação +3 e +5. Raramente ocorre na forma livre, ordinariamente encontra-se ligado ao enxofre, oxigênio e ferro (sulfetos). Os compostos do arsênio apresentam diferentes toxicidades dependendo da forma química. Assim as espécies de As (III) são dezenas de vezes mais tóxicas que as de As (V). Nas monitorizações ambientais ou biológicas é importante conhecer as espécies químicas presentes, e por isso os ensaios de especiação nos estudos geoquímicos do arsênio são muito importantes.

O arsênio possui mobilidade média, um pouco mais alta do que a do chumbo, tanto em ambiente ácido quanto alcalino, e com isso não se distancia muito da fonte que lhe deu origem, como podemos observar nos mapas geoquímicos (Figuras 2 e 3). Como não houve, ao contrário do chumbo, uma exploração intensiva de ouro cujo principal hospedeiro é a arsenopirita, também não ocorreu uma poluição de As ao longo do rio Ribeira.

Nos mapas, os sedimentos das sub-bacias enriquecidas (Figuras 2 e 3) em As ou muito enriquecidas refletem com fidelidade a presença, na área da bacia de captação, das antigas minas de chumbo fortemente associado ao arsênio (minas do Rocha, Panelas, Laranjal e Furnas), bem como as zonas com mineralizações de ouro associado a sulfetos de arsênio, zinco e cobre (Faixa Piririca-São Pedro, com destaque para o rio Ivaporundua, representado pela sub-bacia do ponto de coleta 132 e pelas cabeceiras do rio Pedro Cubas a montante do ponto de coleta 140). As sub-bacias que contêm o rio Ribeira, cujos sedimentos estão enriquecidos em As no trecho da Faixa Piririca, refletem um aporte de dispersão geoquímica daquelas zonas mineralizadas, bem como a presença de veios mineralizados que cortam o rio Ribeira no trecho do Bairro dos Castelhanos. Destaca-se que os valores encontrados nos sedimentos de corrente são sempre menores do que os valores encontrados sobre os solos que deram origem às anomalias geoquímicas. Pela D.D. nº 195-2005 de 23/11/2005 da CETESB, o valor de intervenção (acima do qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico) para solos agrícolas para o As é de 35 ppm e de 55 ppm para solos residenciais.

Durante a realização deste projeto, de caráter multidisciplinar, as populações expostas a estas anomalias geoquímicas de arsênio foram estudadas através da análise do arsênio urinário em adultos e crianças. Apesar do monitoramento das águas fluviais terem mostrado um enriquecimento em arsênio nos rios que drenam as zonas mineralizadas, suas concentrações são inferiores ao limite estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) e pela OMS (Organização Mundial de Saúde) que é de 10 µg / L .

## CHUMBO

O chumbo (Pb) é um elemento de ocorrência natural, encontrado com relativa abundância na crosta terrestre, quase sempre como sulfeto de chumbo (galena) e geralmente está associado a outros elementos como zinco, cobre, cádmio, prata e ouro. Em sistemas aquáticos contaminados, a maior parte do metal encontra-se fortemente ligada aos sedimentos de fundo. Em organismos aquáticos, o acúmulo do chumbo em sedimentos é influenciado por vários fatores ambientais como temperatura, pH, Eh, salinidade, além do conteúdo de ácidos húmicos. Na forma de sais, o chumbo apresenta alta toxicidade para invertebrados aquáticos, em concentrações acima de 0,1 mg/L para organismos de água doce, e 2,5 mg/L para organismos marinhos. Altos níveis de metais no solo podem levar à captura pelas plantas e escoamento para as águas superficiais e subterrâneas. No Estado de São Paulo, a CETESB estabeleceu valores orientadores para solo e água subterrânea (D.D. Nº 195-2005-E, de 23/11/2005). Para o chumbo nos solos, o valor de intervenção agrícola é de 180 ppm e no residencial é de 300 ppm. Considerando a grande quantidade de anomalias geoquímicas nos sedimentos de corrente do Vale do Ribeira e sabendo que as concentrações são bem mais diluídas em relação às correspondentes anomalias de solo, pode-se alertar que vários núcleos populacionais do vale estão sob constante exposição ao chumbo e sua toxicidade.

A exploração de chumbo no Vale do Ribeira, até meados dos anos 90, ficou bem retratada nos mapas geoquímicos do chumbo (Figuras 4 e 5). Os rejeitos de minério jogados dentro das drenagens e estocados nas suas margens, associados a fortes desníveis topográficos e a freqüentes chuvas torrenciais, foram os responsáveis pelo enriquecimento dos sedimentos do Rio Ribeira desde a mina do Rocha no Paraná até sua foz no complexo estuarino de Iguape – Cananéia, no litoral Sul Paulista.

A mina de Panelas que pertencia à empresa Plumbum, no município de Adrianópolis-PR, pode ser considerada como uma das principais responsáveis pelo chumbo no leito do Rio Ribeira. Esta empresa, localizada à sua margem direita, beneficiava o minério (predominantemente galena) e, além de jogar resíduos e efluentes diretamente no leito do rio, empilhava rejeito e escória do refino junto à sua margem, como pôde ser observado até recentemente. Parte do material contaminado também alcançou ruas e quintais das vilas operárias (Vila Mota e Capelinha) adjacentes à mina. Estudos anteriores desenvolvidos nessa região, com crianças de 7 a 14 anos, mostraram concentrações médias de 11,89µg/dL de Pb no sangue (para os órgãos de controle de saúde o índice máximo para criança é de 10µg/dl)

## Arsênio - As Fração < 180 micras ( 80 # )

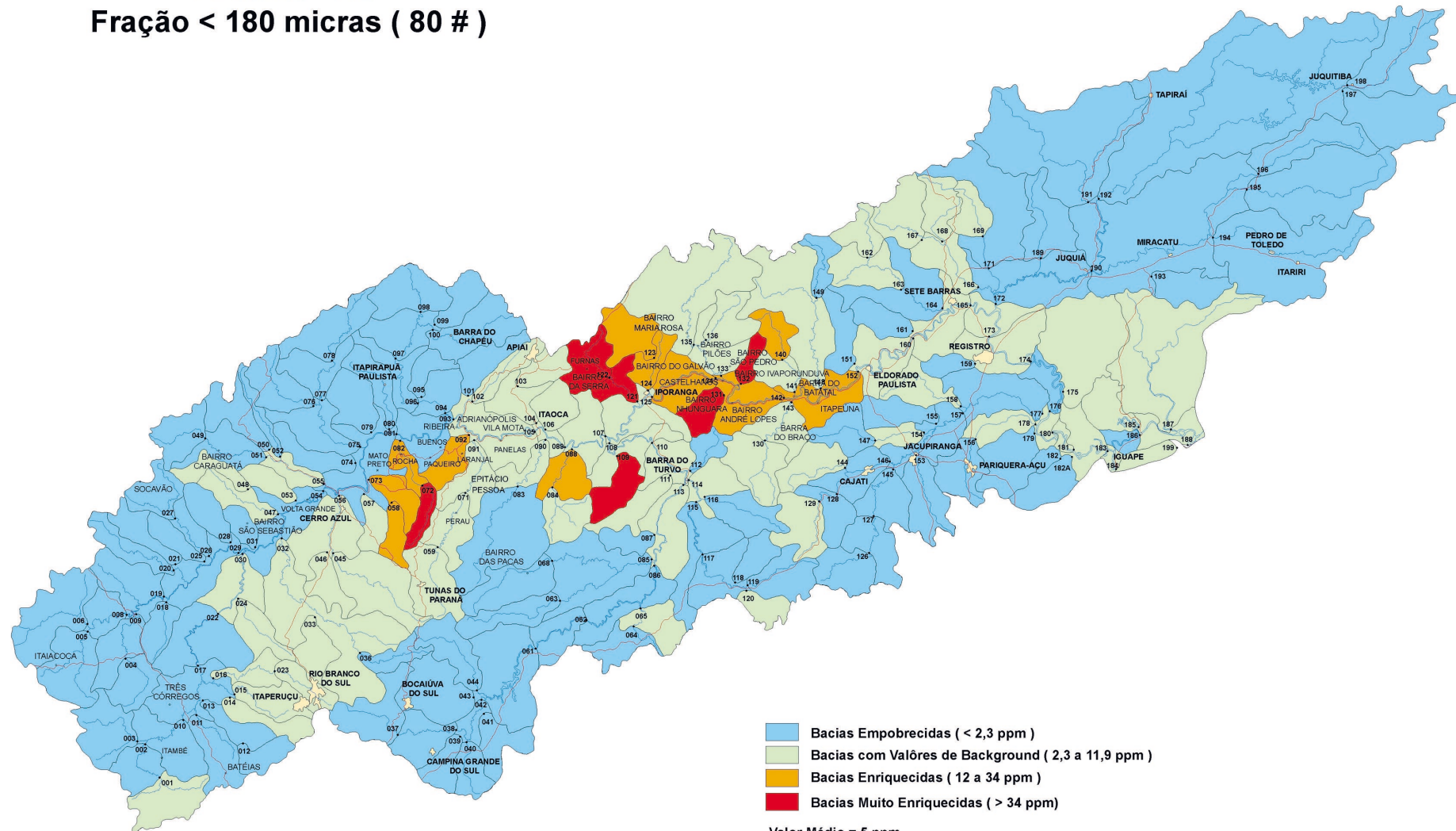


Figura 2 – Paisagem geoquímica do arsênio na fração < 180 im. As amostras das sub-bacias de cor azul possuem valores menores do que 2,3 ppm; cor verde entre 2,3 e 11,9 ppm possuem os valores de “background” regional; cor laranja entre 12 e 34 ppm e na cor vermelha com valores acima de 34 ppm.



**Chumbo - Pb**  
**Fração < 180 micras ( 80 # )**

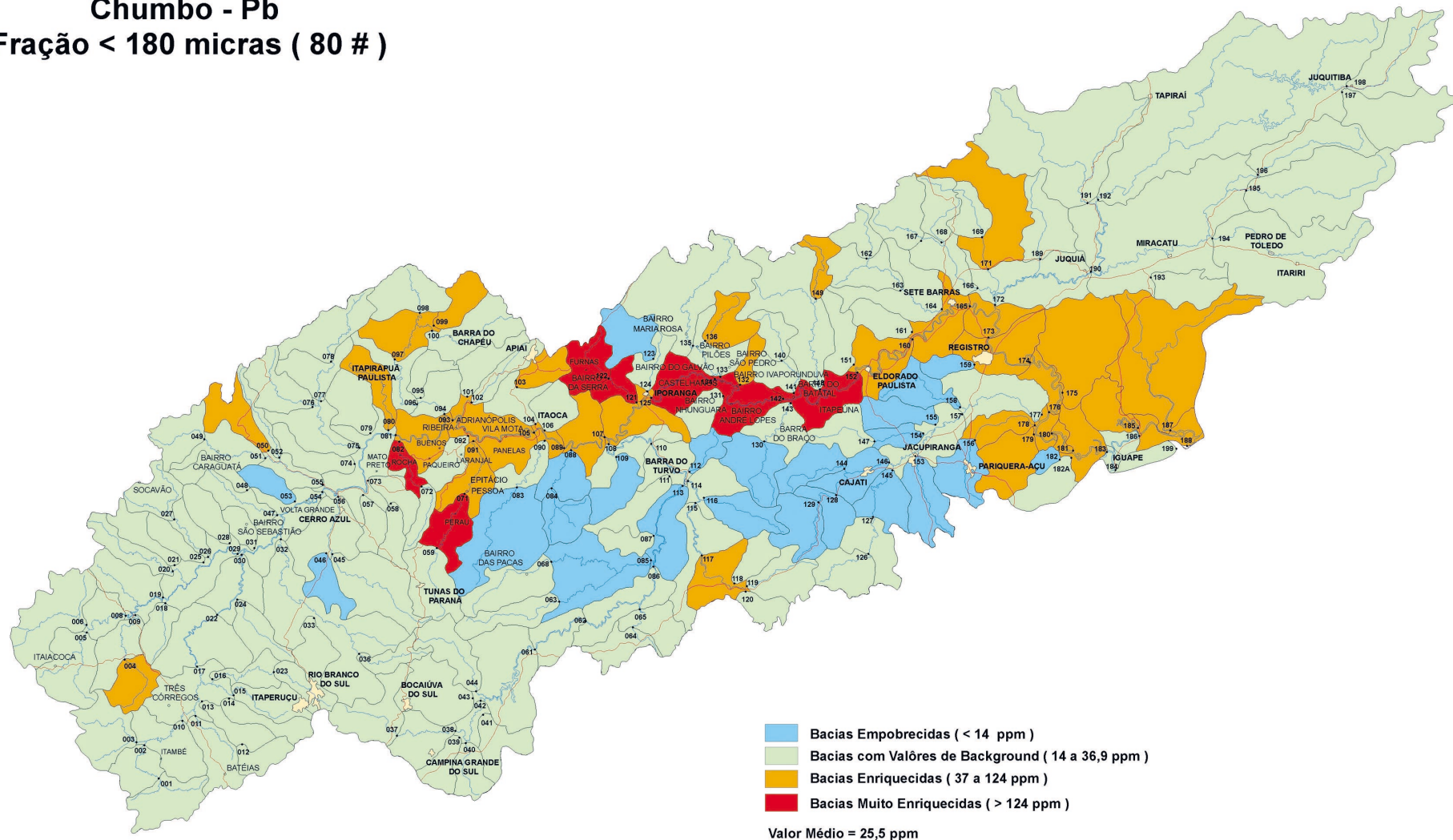


Figura 4 – Paisagem geoquímica do chumbo na fração < 180 im. As amostras das sub-bacias de cor azul possuem valores menores do que 14 ppm; cor verde entre 14 e 36,9 ppm possuem os valores de “background” regional; cor laranja entre 37 e 124 ppm e na cor vermelha com valores acima de 124 ppm.

## Chumbo - Pb Fração < 63 micras ( 230 # )

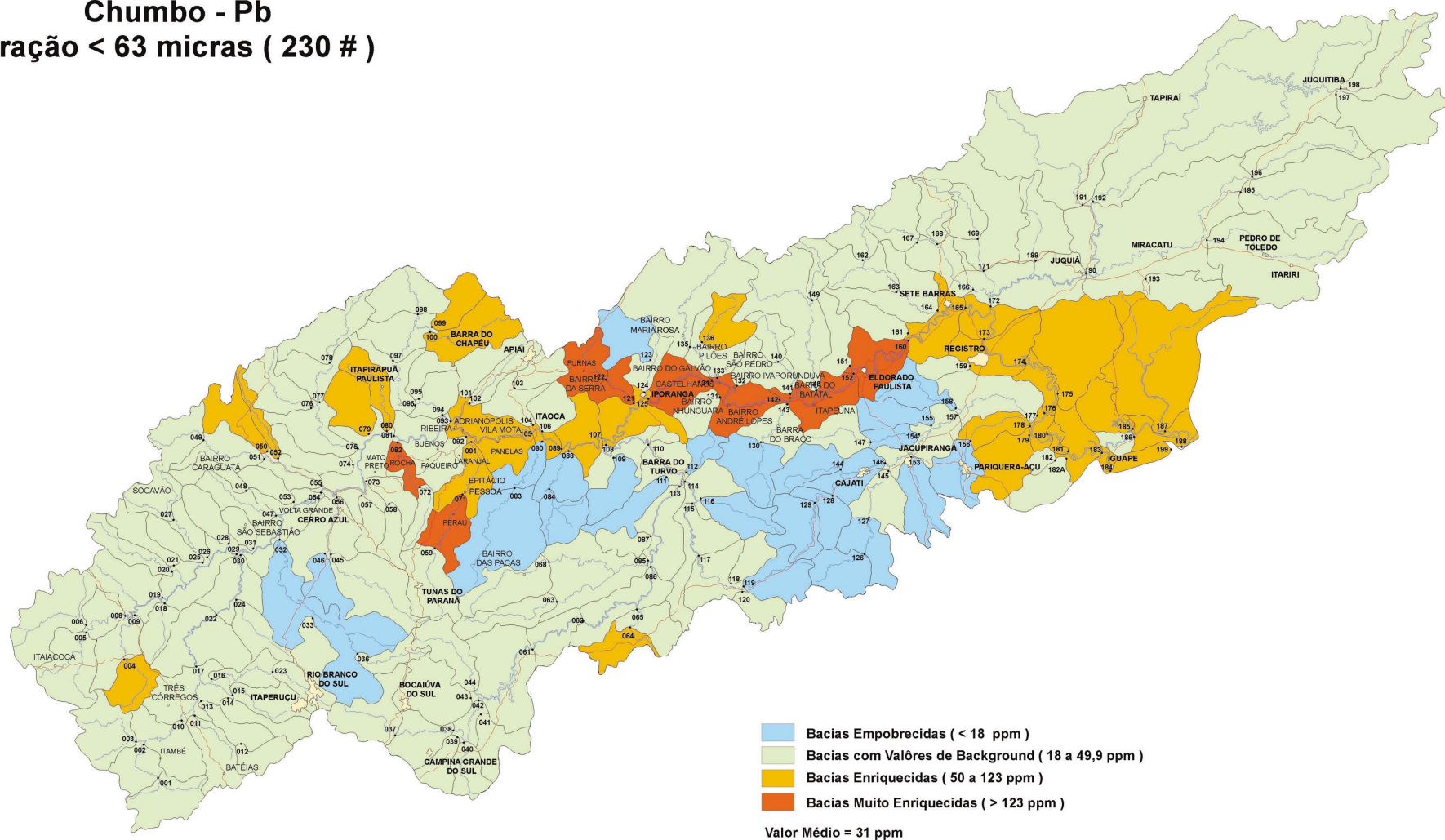


Figura 5 – Paisagem geoquímica do chumbo na fração < 63  $\mu\text{m}$ . As amostras das sub-bacias de cor azul possuem valores menores do que 18 ppm; cor verde entre 18 e 49,9 ppm possuem os valores de "background" regional; cor laranja entre 50 e 123 ppm e na cor vermelha com valores acima de 123 ppm.

chegando-se a registrar até 37,8µg/dl em algumas delas, em Vila Mota e Capelinha.

O chumbo é um elemento que possui baixa mobilidade em qualquer ambiente (oxidante, redutor, ácido e alcalino) e co-precipita facilmente com óxidos de Fe-Mn; assim os sedimentos de corrente perdem conteúdo de Pb rapidamente a partir de uma ocorrência ou um depósito mineral. O SGB/CPRM desenvolveu durante muitos anos pesquisa de ouro na faixa Piririca-São Pedro e acabou por descobrir um depósito de ouro associado a sulfetos de arsênio, chumbo, zinco e cobre. Este depósito fica localizado no divisor de águas do Rio São Pedro (nas figuras 4 e 5 é uma drenagem da margem esquerda do rio Pilões, um pouco a montante do ponto de coleta 133, próximo à barra do rio Pilões com o Ribeira) e do rio Ivaporunduva (sub-bacia do ponto 132). Nesse local, as anomalias de chumbo no solo alcançaram valores acima de 500 ppm e, no entanto, nos pontos de coleta dos sedimentos de corrente, não tão distantes, não se apresentaram anômalos (ponto 133) ou não passaram de 124 ppm (ponto 132).

Destaca-se desta forma a diferença da dispersão iônica do chumbo, na Faixa Piririca-São Pedro, da dispersão predominantemente clástica (particulado de minério e escória) no leito do Rio Ribeira, única possibilidade de seus sedimentos ainda mostrarem valores anômalos a centenas de quilômetros a jusante da última fonte de chumbo, mesmo com a retirada diária de dezenas de toneladas de areia para a construção civil da calha do Ribeira nas proximidades da cidade de Registro.

Embora ausente das águas do rio Ribeira e de seus principais afluentes entre as cidades de Iporanga e Eldorado, como foi constatado pelo monitoramento realizado durante a execução do projeto, e dessa forma sem causar nenhum dano às populações e ao meio ambiente, o mesmo não se pode dizer dos sedimentos da calha do Ribeira e dos afluentes que possuem minas de chumbo nas suas bacias de captação. Em um trabalho que consistiu no estudo de peixes do Ribeirão Furnas, coletados entre 1998 e 2000, por uma equipe da Universidade de Tecnologia Chalmers de Gotemburgo, Suécia, foi demonstrado duas espécies de bagres e cascudos que apresentaram atividade 50% menor da enzima ALAD (enzima relacionada à síntese de glóbulos vermelhos no sangue e, normalmente, utilizada como indicador da presença de chumbo no ambiente), em relação aos da mesma espécie, de rios não contaminados. Essas espécies de peixes de fundo são afetadas pela poluição porque procuram seus alimentos nos sedimentos argilosos nos quais o chumbo está fortemente concentrado. Foram observadas altas concentrações de Pb nos tecidos desses peixes, uma me-

nor relação comprimento/peso, baixa capacidade de reprodução e conseqüentemente um número menor de peixes (75% menos) por área em comparação com outros riachos de porte similar não contaminados da região.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. *Metais: gerenciamento da toxidade*. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. *Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E*: de 23 de novembro de 2005. São Paulo: [s.n.], 2005. 4 p.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. *Resolução nº357*: de 17 de março de 2005. 23 p.
- CUNHA, F. G. *Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira nos Estados de São Paulo e Paraná*. 2003. 111p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, 2003.
- FIGUEIREDO, B. R. *Minérios e ambiente*. Campinas: Editora da Unicamp, 2000. 401 p.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2.ed. [S.l.]: Elsevier Science, 1997. 1305 p.
- HOWARTH, R. J.; THORNTON, I. Regional geochemical mapping and its applications to environmental studies. In: APPLIED environmental geochemistry. London: Academic Press, 1983. p. 41-78.
- LEVINSON, A. A. *Introduction to exploration geochemistry*. Ottawa: Applied Publishing Academic Press, 1974. 612 p.
- LICHT, O. A. B. et al. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no Estado do Paraná: hidrogeoquímica - resultados preliminares. *A Terra em Revista, Belo Horizonte*, v. 3, n.3, p. 34-46, 1997.
- LOPES JR., I. *Atlas geoquímico do Vale do Ribeira*. [S.l.]: FAPESP; CPRM-SGB, 2005. 77 p.
- LOPES JR., I. et al. A prospecção geoquímica descobrindo novas mineralizações auríferas no Vale do Ribeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38., 1994, Balneário de Camboriú. *Anais*. Balneário de Camboriú : SBG, 1994. 3v. v. 3., p. 170-171.
- LOPES JR., I.; VASCONCELOS, C. S. de; WILDNER, W.; SILVA, L. A. C. Geoquímica das Folhas Jacupiranga e Rio Guaraú (1:50.000). In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 6., 1999, São Pedro, SP. Boletim de Resumos. São Paulo : SBG, Núcleos São Paulo/Rio de Janeiro/ Espírito Santo, 1999. p. 38.
- LOPES JR., I. 2001. *Projeto Mogi-Guaçu / Pardo*. Levantamento Geoquímico das Bacias dos Rios Mo-

- gi-Guaçu e Pardo, SP. São Paulo: CPRM - Serviço Geológico do Brasil ; Secretaria de Estado do Meio Ambiente de São Paulo, 2001. 77 p.
- MINERAIS DO PARANÁ S. A. – MINEROPAR . *Atlas Geoquímico do Estado do Paraná*. Curitiba, 2001. 80 p.
- MORAES, R.; GERHARD, P.; ANDERSSON, L.; STURWE, J.; RAUGH, S.; SVERKER M. Establishing causality between exposure to metals and effects on fish. *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 9, n. 1, p. 149-169, 2003.
- ROSE, A. W.; HAWKES, H. E.; WEBB, J. S. *Geochemistry in Mineral Exploration*. 2.ed. New York : Academic Press, 1979. 657 p.
- THORNTON, I. *Applied Environmental Geochemistry*. London : Academic Press, 1983. 501 p.
- WRIGHT, J. *Environmental Chemistry*. London: Routledge, 2003. 409 p.



# DIAGNÓSTICO AMBIENTAL E DE SAÚDE HUMANA: CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO EM ADRIANÓPOLIS, NO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

<sup>1</sup>Fernanda Gonçalves da Cunha , *fcunha@rj.cprm.gov.br*

<sup>2</sup>Bernardino Ribeiro de Figueiredo, *berna@ige.unicamp.br*

<sup>3</sup>Mônica Maria Bastos Paoliello, *monibas@sercomtel.com.br*

<sup>4</sup>Eduardo Mello De Capitani, *capitani@hc.unicamp.br*

<sup>1</sup>Serviço Geológico do Brasil/CPRM/RJ;

<sup>2</sup>Instituto de Geociências/UNICAMP;

<sup>3</sup>Universidade Estadual de Londrina;

<sup>4</sup>Faculdade de Ciências Médicas/UNICAMP;

## INTRODUÇÃO

Durante várias décadas o Alto Vale do Ribeira esteve sob influência das atividades de mineração de chumbo e de uma usina de refino e beneficiamento dos minérios que eram produzidos nas minas da região, a Plumbum. A partir de 1996, todas essas atividades cessaram, mas deixaram às margens do rio Ribeira, pilhas de rejeito e de escória provenientes das atividades da refinaria. Durante o período de funcionamento da Plumbum, por 50 anos consecutivos, foi lançada na atmosfera grande quantidade de material particulado enriquecido em chumbo, que se depositou na superfície dos solos circunvizinhos. A população da região utilizou, também, o material da pilha de escória para calçamento das ruas em Vila Mota e Capelinha, áreas rurais do município de Adrianópolis, próximas à Plumbum, no Paraná.

Durante o período entre 1999 e 2001, foi desenvolvido um estudo ambiental associado a um monitoramento humano, na região do Alto Vale do Ribeira, com popula-

ções residentes em áreas próximas às minas e à Plumbum: Ribeira e Iporanga (Bairro da Serra) no Estado de São Paulo e Adrianópolis (Vila Mota, Capelinha e Porto Novo), no Estado do Paraná. Este estudo envolveu ainda a população de Cerro Azul, a montante da região mineira, no Paraná.

O principal objetivo deste trabalho foi investigar a possibilidade da contaminação ambiental causada pelas atividades de mineração de chumbo estar atingindo as populações residentes no Alto Vale do Ribeira.

## ASPECTOS FISIográficos

A área estudada localiza-se no Vale do Ribeira, ao sul do Estado de São Paulo e a leste do Estado do Paraná, delimitada pelas coordenadas 25° 00' - 25° 30' de latitude sul e 48° 30' - 49° 30' de longitude oeste de Greenwich (Figura 1).

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape compreende a área abrangida pelo rio Ribeira e seus princi-

pais tributários, englobando uma superfície de aproximadamente 25.000 km<sup>2</sup>, sendo 61% no Estado de São Paulo. O rio Ribeira atravessa 120 km do seu percurso inicial em terras paranaenses, atua como limite entre os dois Estados num trecho de cerca de 90 km, e após receber a contribuição do rio Pardo, estende-se por mais 260 km em terras paulistas, até alcançar a sua foz, no importante complexo lagunar-estuarino de Iguape-Cananéia, no litoral sul do Estado de São Paulo.

O clima da região é subtropical úmido. As temperaturas médias anuais oscilam em torno de 20°C. Na faixa litorânea, os meses de dezembro, janeiro e fevereiro são os mais quentes, com médias de 25°C, e os meses de maio a agosto, os mais frios, com médias de 18°C. Nos meses de junho e julho são comuns temperaturas mínimas diárias de 0°C, muitas vezes ocorrendo geada. As médias de precipitação pluviométrica anual da região ficam em torno de 1.500 a 2.500 mm. A faixa litorânea e as partes serranas recebem mais chuvas. Os dias com chuvas fortes acontecem nos meses de outubro a março. Segundo o Instituto Nacional de Meteorologia, os ventos predominantes na área do Alto Vale são oeste-sudoeste (WSW).

A elevada precipitação pluviométrica regional contribui para a exuberância da Floresta Subcaducifólia Tropical que ainda cobre extensas faixas na região e que

são preservadas sob forma de florestas primitivas. Essas áreas constituem reservas e parques estaduais. As florestas secundárias já ocupam área bem maior que as primárias e tendem a crescer ainda mais, em consequência da insuficiência de demarcação e fiscalização dos parques. Completando o quadro da cobertura vegetal, cerca de 30% são áreas com cultura de banana e de chá, de capoeiras e de pastagens.

## ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS

O Vale do Ribeira de Iguape foi, no passado, uma das maiores Províncias Metalogenéticas de chumbo no Brasil e teve como atividade paralela à mineração uma usina de refino, a Plumbum, instalada na embocadura da mina Panoelas de Brejaúva, em Vila Mota, no município de Adrianópolis, para processar os minérios produzidos na região. Atualmente a produção de bens minerais no Vale do Ribeira se resume na exploração de não-metálicos, como o calcário, argila, rocha ornamental e fluorita.

As atividades de mineração foram responsáveis por um período transitório de prosperidade nos municípios do Alto Vale do Ribeira e o seu declínio representou também a queda do nível de renda e emprego para a população local. Os índices de desenvolvimento humano

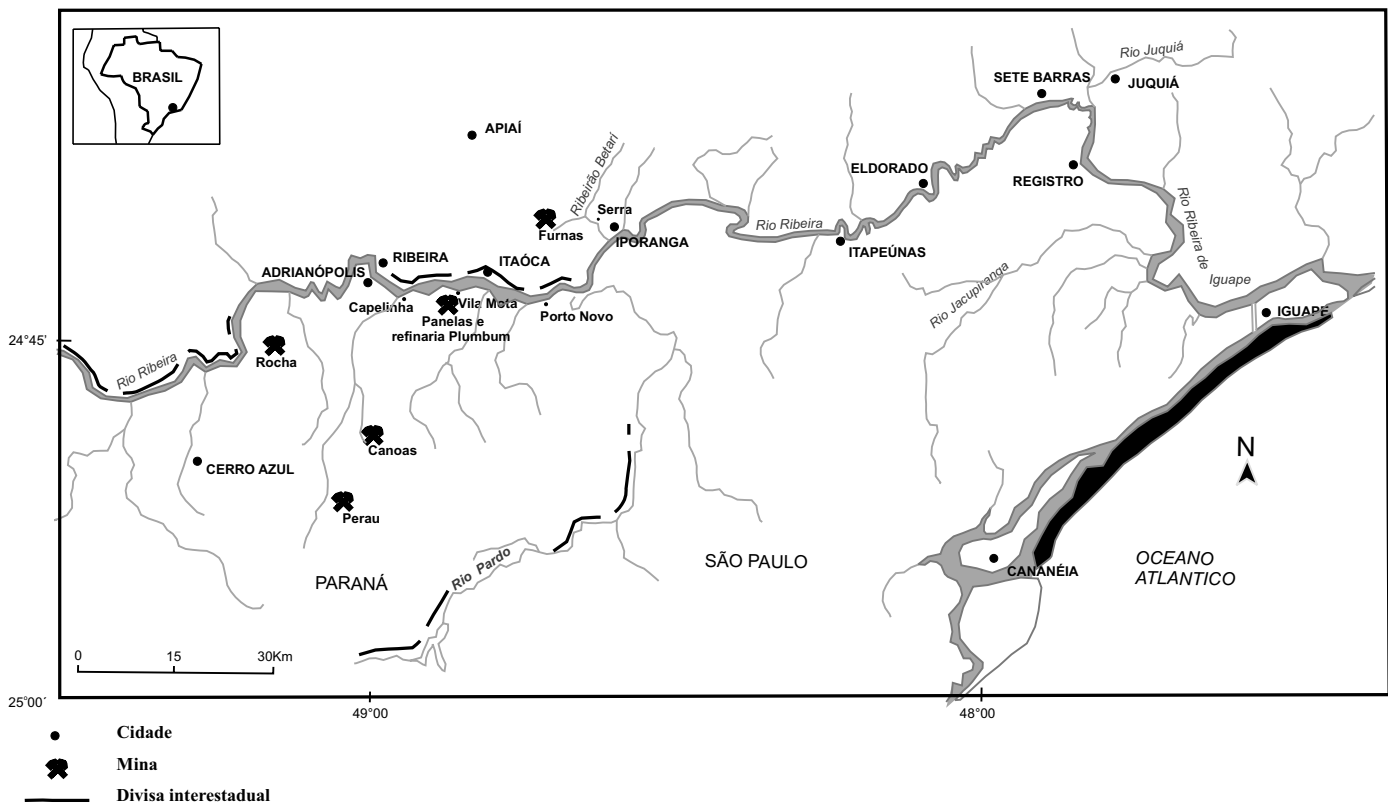


Figura 1 – Localização do Vale do Ribeira.

(IDH-M) desses municípios, de acordo com o PNUD, são os mais baixos do Vale do Ribeira e bem inferiores às médias dos estados de São Paulo e Paraná. Os diferentes indicadores sociais, como nível de renda, emprego, investimentos industriais, educação, mortalidade infantil e saúde pública convergem para a caracterização do Vale do Ribeira como relativamente pobre, embora apresente maior dinamismo econômico em algumas áreas mais vocacionadas para agricultura de banana, comércio e turismo.

## GEOLOGIA

A região do Vale do Ribeira, sob o ponto de vista geotectônico, insere-se na Faixa de Dobramento Ribeira, caracterizada por grande número de falhas longitudinais subverticais que representam zonas de cisalhamento. Essas falhas afetam tanto o embasamento quanto as seqüências metassedimentares que definem um corredor com aproximadamente 100 km de largura e 1.000 km de comprimento, denominado Faixa de Dobramento Apiaí-São Roque, com estruturação geral NE-SW, alternando conjuntos de metamorfitos de baixo e/ou médio grau, complexos graníticos e complexos gnáissico-graníticos e/ou gnáissico-migmatítico/granulítico (Daitx, 1996; Dardenne & Schobbenhaus, 2001).

Regionalmente predominam gnaisses e migmatitos de idade arqueana, que têm sido descritos como embasamento (Complexo Cristalino), sobre os quais dispõem-se seqüências supracrustais do Grupo Açungui, depositadas no Proterozóico Médio-Superior. O Grupo Açungui está subdividido em formações: Setuva (basal), Capiru, Itaiacoca, Votuverava e Água Clara, Subgrupo Lageado, Complexo Perau e a Seqüência Turvo-Cajati. As unidades litoestratigráficas (rochas de composição carbonáticas) que se apresentam mineralizadas (Pb-Zn) estão no Complexo Perau e no Subgrupo Lageado.

## CHUMBO: CONTAMINAÇÃO HUMANA

Tanto as crianças quanto os adultos são suscetíveis aos efeitos na saúde por exposição ao chumbo, entretanto as vias de exposição e os efeitos podem ser bastante diferentes. As crianças estão mais expostas em regiões apresentando contaminação ambiental, devido ao seu comportamento e fisiologia, enquanto os adultos estão mais expostos nas atividades de trabalho, como indústrias e refinarias.

O chumbo absorvido pelo trato gastrointestinal nas crianças mais velhas e nos adultos é proveniente principalmente da ingestão de alimentos e água, enquanto nas crianças mais novas, é da inalação de poeiras e da ingestão de pequenas partículas de solo (Who, 1995).

As crianças são consideradas grupo de alto risco, porque absorvem e retêm maior quantidade do chumbo ingerido do que os adultos.

O CDC (1991) recomendou para limite de ação, configurando risco de exposição a altas doses de chumbo e conseqüente ocorrência de efeitos adversos em longo prazo, o valor 10mg de chumbo/dL de sangue em crianças. Exposições crônicas em níveis acima deste valor podem levar à ocorrência de efeitos adversos à saúde comprometendo o sistema nervoso central, com efeitos irreversíveis, também causando anemia, alterações renais e alteração do metabolismo da vitamina D.

Adultos com teores de 40 a 60 µg/dL de chumbo no sangue podem apresentar sintomas neurocomportamentais como distúrbios de humor e neuropatias periféricas, além de sintomas gerais como cansaço, sonolência, irritabilidade, tonturas, dores nos músculos e problemas gastrointestinais. Níveis acima de 60 µg/dL podem produzir sintomas de alterações mentais e neurológicas importantes, além de cólicas abdominais típicas.

## POPULAÇÃO E MÉTODOS

Para a realização do monitoramento humano, foi necessário submeter o projeto ao Comitê de Ética da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, realizar reuniões com os prefeitos e secretários de saúde dos municípios abrangidos pelo estudo e, em seguida, reuniões com os diretores, professores, pais e responsáveis pelas crianças, nas escolas públicas de cada município, para esclarecimento dos objetivos e autorização na participação voluntária no estudo.

Foram coletadas amostras de sangue de 335 crianças na faixa etária entre 7 e 14 anos e de 350 adultos com idade entre 15 e 70 anos, nos municípios de Ribeira e Iporanga (Serra) no Estado de São Paulo e Adrianópolis (Capelinha, Vila Mota e Porto Novo) e Cerro Azul, no Estado do Paraná.

No momento da coleta de sangue foram aplicados questionários sobre informações dos hábitos alimentares, saúde, ocupação dos pais, tempo de residência, entre outras questões, necessárias à interpretação final dos dados.

O chumbo nas amostras de sangue foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica acoplado a forno de grafite, no Instituto Adolfo Lutz, em São Paulo.

Para a verificação da contaminação ambiental, foram coletadas 13 amostras de água utilizada para consumo doméstico, de torneiras, de algumas residências nas áreas estudadas, e 21 amostras de solos superficiais (0-20cm de profundidade), numa distância de até 9,5km da Plumbum, incluindo 4 amostras de solos de hortas domésticas. Foram coletadas ainda amostras das pilhas de rejeito e da escória.

A água que abastece as residências das populações que residem nas áreas urbanas de Adrianópolis e de Cerro Azul é fornecida pela SANEPAR - Companhia de Saneamento do Paraná, e aquela que abastece as casas das populações que moram na área urbana de Ribeira e em Iporanga é fornecida pela SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. As residências das populações que moram nas áreas rurais de Vila Mota, Capelinha e Porto Novo não recebem água tratada. As famílias utilizam água de várias fontes naturais (olhos d'água) e diretamente do rio Ribeira.

A escolha das residências foi aleatória, mas procurou-se coletar no mínimo uma amostra em cada área estudada, e nas diversas fontes utilizadas pelas famílias.

As amostras de água foram filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,45µm e armazenadas em tubos esterilizados de polietileno, tipo centrífuga, de 50mL, e logo depois, aciduladas com 1mL de ácido nítrico 1:1, mantendo o pH  $\cong$  2, com a finalidade de preservar a amostra até o momento da análise.

Para análise das concentrações de chumbo nos solos foi utilizada a fração granulométrica menor do que 177µm (areia fina a argila muito fina), considerando que a contaminação de solos por este metal através de fontes atmosféricas (emissões da refinaria) tende a se dispersar como partículas finas. É nessa fração mais fina que o chumbo tende a se acumular.

Os teores de chumbo na água, nos solos e nas amostras do rejeito e da escória foram analisados por espectrometria de absorção atômica com fonte de plasma (ICP/AES), no Laboratório de Análises Mineraias - LAMIN, do SGB, no Rio de Janeiro.

## RESULTADOS

### Contaminação humana

#### Crianças

A média aritmética dos teores de chumbo nas amostras de sangue (PbS) das crianças que participaram do estudo foi de 7,40µg/dL, variando no intervalo entre concentrações menores do que 1,8µg/dL a 37,8µg/dL. A figura 2 mostra as médias aritméticas dos teores de chumbo no sangue das populações de crianças, de acordo com as localidades amostradas.

Observa-se que a maior média aritmética foi na população de crianças que reside mais próximo da refinaria Plumbum e da mina

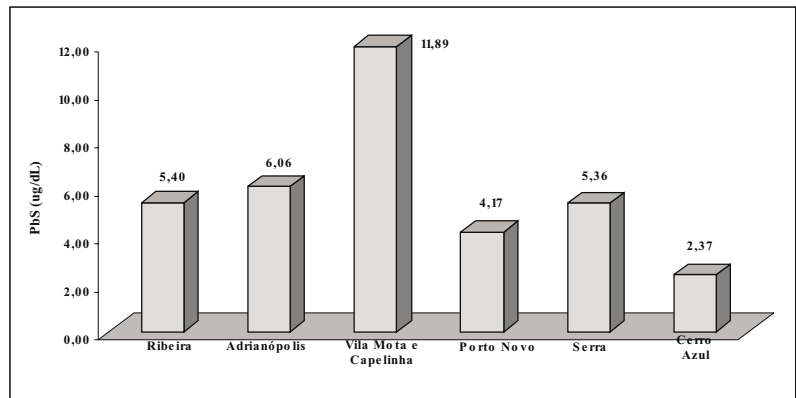


Figura 2 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das crianças.

de chumbo Pannels, num raio aproximadamente 2km, em Vila Mota e Capelinha, na área rural de Adrianópolis. Em Vila Mota ocorreu o maior valor de PbS, valor correspondente a quase quatro vezes o valor sugerido pelo CDC (1991) e WHO (1995) como limite para manutenção da saúde das crianças (10µg/dL). Por outro lado, a média aritmética encontrada na população de crianças residentes na cidade de Cerro Azul (2,37µg/dL) é duas a três vezes menor do que a das outras populações estudadas. Cerro Azul está localizada a montante das minas de chumbo do Alto Vale e não sofreu influência das atividades de mineração, então o valor de 2,37µg/dL pode ser considerado como valor de referência ou *background* para chumbo no sangue de crianças residentes na região do Alto Vale do Ribeira.

Foram significantes as diferenças entre as médias das concentrações de chumbo no sangue em meninos e meninas em todas as populações estudadas. Os meninos apresentaram valores mais elevados do que as meninas (Figura 3).

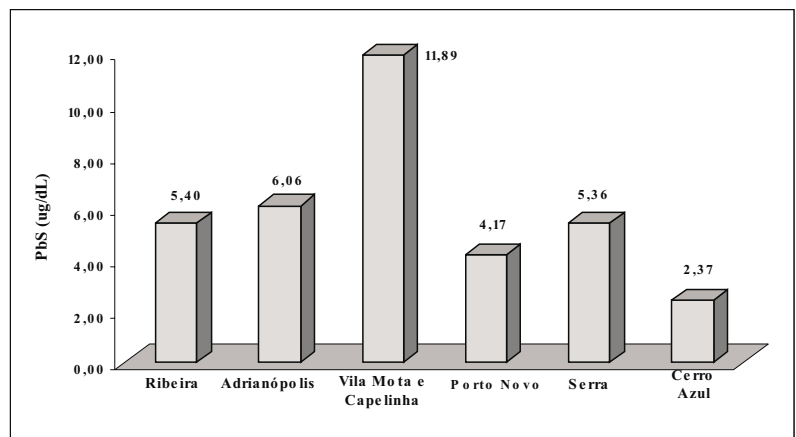


Figura 3 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações de crianças, segundo o sexo.

Na avaliação dos dados dos questionários, constatou-se que as crianças que se alimentam de verduras e legumes cultivados nas hortas residenciais mostraram teores de Pb S mais elevados do que as que se alimentam de outras fontes, o que pode indicar que a alimentação pode ser uma das vias da entrada de chumbo nos organismos infantis (Figura 4).

Os resultados mostraram que todas as populações que participaram deste estudo, exceto a de Cerro Azul, apresentaram crianças com Pb S acima de  $10\mu\text{g/dL}$ , o que pode caracterizar, em longo prazo, risco à saúde, segundo o CDC (1991). Porém, ficou bem evidente que 59,6% das crianças residentes em Vila Mota e Capelinha, no entorno da refinaria Plumbum, apresentaram teores de chumbo mais elevados, necessitando de exames médicos periódicos para acompanhamento, enquanto 12 crianças mostraram teores de chumbo no sangue acima de  $20\mu\text{g/dL}$ , já precisando de intervenção médica.

### Adultos

Os resultados mostraram que os adultos moradores no entorno da refinaria Plumbum, em Vila Mota e Capelinha, apresentaram os níveis de chumbo no sangue mais elevados do que os das outras populações (Paoliello *et al*, 2003), semelhante aos dados analíticos encontrados para as crianças (Figura 5).

Segundo os dados dos questionários, os adultos que apresentaram os maiores teores de chumbo no sangue foram do sexo masculino e trabalharam na usina de refino de chumbo, significando que parte do chumbo encontrado nas amostras de sangue pode ser residual. Estudos recentes mostraram que o homem adulto mesmo quando exposto a baixas concentrações pode apre-

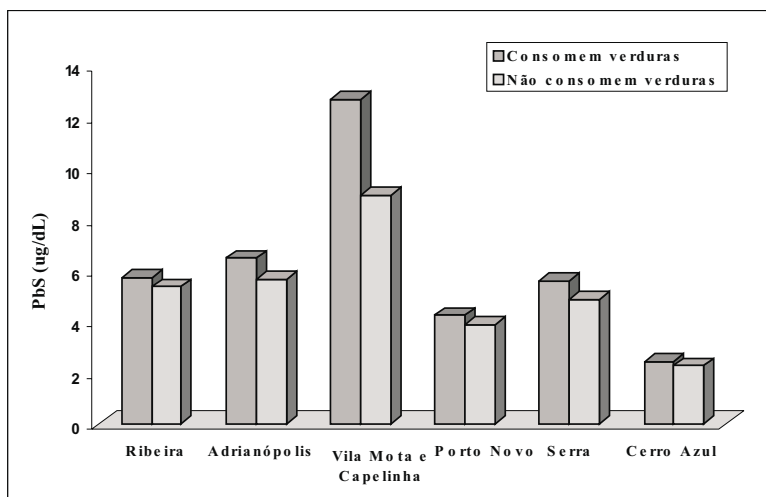


Figura 4 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das populações das crianças, de acordo com o consumo de verduras e legumes das hortas domésticas.

sentar problemas de saúde, como por exemplo, diminuição das funções cognitivas.

### Contaminação Ambiental

#### Água de consumo

As concentrações de chumbo nas águas das torneiras residenciais foram muito baixas ( $<0,005$  a  $0,008\text{mg/L}$ ), mostrando que a água consumida pela população não está contaminada por chumbo, independentemente da origem, em relação ao valor permitido para chumbo em água potável da Portaria 518/2004, do Ministério da Saúde (Brasil, 2005).

#### Solos superficiais, material das pilhas de escória e de rejeito

As concentrações de chumbo nas amostras de solos variaram de 21 a  $916\mu\text{g/g}$ , sendo que os teores mais elevados ocorreram nos locais mais próximos à usina de refino Plumbum (Tabela 1). Na escória foi encontrado 2,5% e no rejeito 0,7% de chumbo. Esses valores são elevadíssimos, principalmente em se tratando de lugares onde as crianças brincam diariamente.

Segundo a CETESB (2001) os solos com teores de chumbo acima de  $100\mu\text{g/g}$  podem indicar alteração na qualidade em relação ao risco potencial à saúde humana, e com teores acima de  $350\mu\text{g/g}$  já necessitam de estudos ambientais de remediação. Seguindo, então, essa proposição, os solos mais próximos da Plumbum podem ser considerados contaminados por chumbo, apresentando risco à saúde das populações que ali habitam. Esses re-

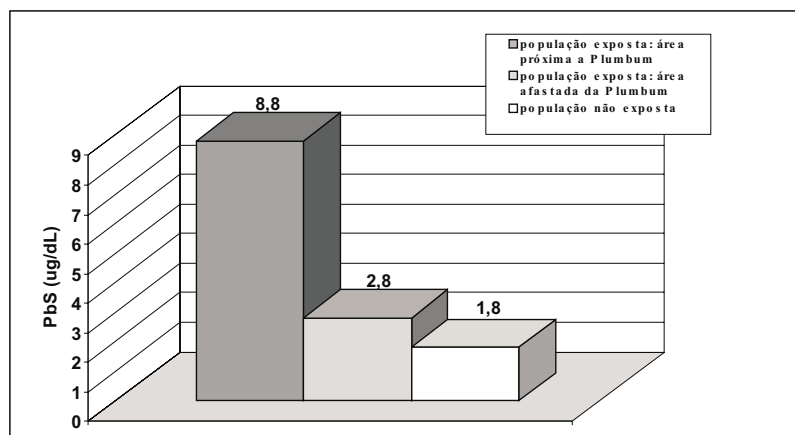


Figura 5 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das populações de adultos.

Tabela 1 – Concentrações de chumbo nas amostras de solo superficial

| Número da amostra | Teor de chumbo (ug g-1) | pH  | Distância da Plumbum |
|-------------------|-------------------------|-----|----------------------|
| 1                 | 175                     | 6,6 | 5km                  |
| 2                 | 432                     | 6,6 | 2,5km                |
| 3                 | 343                     | 7,9 | 1,2km                |
| 4                 | 63                      | 6,2 | 1km                  |
| 5                 | 672                     | 6,7 | 1km                  |
| 6*                | 904                     | 6,5 | 300m                 |
| 7                 | 397                     | 6,5 | 500m                 |
| 8                 | 916                     | 6,3 | 900m                 |
| 9*                | 802                     | 5,5 | 900m                 |
| 10                | 76                      | 5,0 | 1km                  |
| 11                | 117                     | 6,7 | 1,4km                |
| 12                | 245                     | 5,9 | 1,5km                |
| 13*               | 217                     | 7,2 | 1,7km                |
| 14*               | 293                     | 6,3 | 1,8km                |
| 15                | 37                      | 5,9 | 2km                  |
| 16                | 52                      | 5,6 | 3,5km                |
| 17                | 76                      | 5,9 | 3,6km                |
| 18                | 58                      | 5,8 | 4,5km                |
| 19                | 21                      | 5,6 | 6,5km                |
| 20                | 37                      | 5,8 | 6,0km                |
| 21                | 26                      | 5,5 | 9,5km                |

\* solos de horta

sultados incluem os solos das hortas residenciais, que necessitam de investigação em relação aos teores de chumbo nos alimentos ali cultivados.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados para chumbo no sangue nos habitantes do Alto Vale do Ribeira e nas amostras de solos indicam que as atividades decorrentes dos processos de refino dos minérios de chumbo pela Plumbum afetaram todas as populações estudadas, com exceção da população de referência (Cerro Azul).

Porém, as populações de crianças que residem em Vila Mota e Capelinha foram as que apresentaram maior número de amostras de sangue com valores de chumbo acima de 10µg/dL (aproximadamente 60%) em relação às outras populações (aproximadamente 8%). Vários fatores podem ter contribuído para esses resultados, tal

como a ocupação paterna na refinaria, mas a moradia próxima à refinaria foi o mais importante, onde os solos apresentaram elevadas concentrações de chumbo. Os hábitos das crianças de levarem suas mãos e brinquedos sujos à boca possibilitam a ingestão de partículas de solo, caracterizando uma via de entrada do metal no organismo infantil.

Os resultados das análises das amostras de sangue das populações adultas mostraram que aquelas residentes no entorno da refinaria Plumbum apresentaram os níveis de chumbo mais elevados do que das outras populações, semelhante aos dados analíticos encontrados para as crianças. Os adultos que apresentaram os maiores teores de chumbo no sangue (48µg/dL) foram do sexo masculino e trabalharam na usina de refino de chumbo. Segundo a WHO (1995) esses teores de chumbo em adultos não apresentam risco à saúde, porém estudos mais recentes já apontam risco à saúde até em concentrações mais baixas.

A dispersão do chumbo contido no material particulado emitido pela chaminé da refinaria e sua deposição na superfície dos solos adjacentes (contaminação residual) possibilitou que ainda hoje as crianças moradoras de Vila Mota e Capelinha continuem expostas ao chumbo, e conseqüentemente apresentem os teores de chumbo no sangue mais elevados.

Esses resultados mostram a necessidade de estudos ambientais para reabilitação da área e atendimento médico, com monitoramento humano, principalmente nas populações infantis que residem próximo à refinaria Plumbum.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria ms nº 528/2004*. Brasília, DF, 2001. 28p. Disponível em <[http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf)>. Acesso em: 04 maio 2005.
- CDC – CENTERS OF DISEASE CONTROL AND PREVENTION. U.S.Department of Health and Human Services, Atlanta. *Preventing lead poisoning in young children*. 1991. Disponível em: <<http://www.astdr.cdc.gov/lead5.htm>>. Acesso em: 03 julho 2001.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterâneas no Estado de São Paulo*. São Paulo, 1996. 73p.
- DAITX, E.C. *Origem e evolução dos depósitos sulfetados Tipo-Perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)*. 1996. 453p. Tese (Doutorado em Geociências)-Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 1996.

DARDENNE, M.A.; SCHOBENHAUS, C. *Metalogênese do Brasil*. Brasília: Ed. UNB, 2001. Cap. 3, p. 232-238.

PAOLIELLO, M.M.B.; CAPITANI, E.M.; CUNHA, F.G.; CARVALHO, M.F.; MATSUO, T.; SAKUMA, A.; FIGUEIREDO, B.R. Determinants of blood lead levels

in an adult population from a mining area in Brazil. *Journal de Physique IV*, [S.l.], v. 107. P. 127, may 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165. *Inorganic lead*. Geneva, 1995. 300 p.

# ESTUDO DA COMPOSIÇÃO E DAS FONTES ISOTÓPICAS DE Pb DOS AEROSSÓIS EM BRASÍLIA (DF) – BRASIL CENTRAL

<sup>1</sup>Simone M.C.L.Gioia, [sgioia@unb.br](mailto:sgioia@unb.br)

<sup>2</sup>Márcio M., Pimentel,

<sup>3</sup>Américo Kerr,

<sup>1</sup>Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo

<sup>2</sup>Instituto de Geociências, Universidade de Brasília,

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo,

## RESUMO

Este trabalho reportou os primeiros dados do Brasil sobre a composição de aerossóis, obtidos pela combinação do TIMS, para determinar as concentrações e composições isotópicas de Pb, com PIXE, para obter-se concentrações químicas multielementares. O material particulado foi coletado em Brasília, na Universidade de Brasília, e em uma área remota para caracterizar a composição *background*. O particulado atmosférico foi separado em duas frações de diâmetro aerodinâmico médio de ( $\phi$ ) -  $2.5 \mu\text{m} < \phi < 10 \mu\text{m}$  (grosso ou  $\text{PM}_{10-2.5}$ ) e  $\phi < 2.5 \mu\text{m}$  (fino ou  $\text{PM}_{2.5}$ ), com 12h de amostragem (dia e noite). Dois períodos de campanha, um no inverno e outro no verão, possibilitaram a investigação das peculiaridades desses períodos. O objetivo deste projeto foi investigar o impacto decorrente do aumento das atividades antropogênicas nesta área e identificar as principais fontes locais de poluição do ar.

Houve contribuição dos elementos maiores em ambas as frações, mostrando que a contribuição geogênica foi muito significativa durante o inverno. A presença de elementos antrópicos na fração  $\text{PM}_{2.5}$  (como Pb e S) representou, principalmente, a combustão de combustíveis fósseis, embora possa também ser atribuída a um aumento da atividade humana e das queimadas no cerrado. As composições isotópicas de Pb definiram um diagrama de mistura ternária, indicando contribuição de:

(i) fontes antropogênicas, tais como exaustão de veículos (combustão) (ii) emissões industriais e (iii) rochas e solos, os quais representam as fontes naturais.

## INTRODUÇÃO

A composição química e isotópica do material particulado atmosférico e aerossóis têm sido extensivamente utilizadas como uma ferramenta confiável para traçar as fontes de poluição no mundo todo (Chow *et al.*, 1975; Rosman *et al.*, 2000). No Brasil, são raros os estudos deste tipo mais detalhados (*e.g.*, Aily, 2001). Em vista disso, no presente estudo realizamos uma investigação detalhada da composição isotópica e química dos aerossóis em Brasília.

A construção de Brasília, Capital Federal do Brasil, começou em 1956, no Planalto Central Brasileiro. O clima é muito seco e temperado, no inverno, e, durante o verão, úmido e quente. Em 2000, a população do “Plano Piloto” e de algumas áreas adjacentes chegou a 272.000 habitantes. O progressivo aumento da infra-estrutura das áreas ao redor da cidade, introduziu muitas mudanças ambientais expressivas em grande parte da região, como o tráfego de 733.000 veículos (IBGE, 2005; <http://www.ibge.gov.br>). A qualidade do ar tem, em geral, sido considerada excelente, entretanto, o crescimento urbano intenso sugere o estabelecimento de um controle rotineiro da qualidade do ar.



As partículas atmosféricas foram coletadas em duas estações (uma urbana e outra remota), em duas frações de diâmetro aerodinâmico médio de  $PM_{10-2.5}$  e  $PM_{2.5}$ , durante períodos de 12h (dia e noite), no verão e no inverno. Foram investigados nos aerossóis a concentração e composição isotópica de Pb, elementos químicos e massa total, associando com a variabilidade sazonal e a localização das fontes. Dois métodos foram utilizados na análise dos aerossóis: 1) *Particle Induced X-ray Emission* (PIXE), para determinar os elementos químicos com número atômico maior do que 12; 2) *Isotopic Dilution-Thermal Ionization Mass Spectrometry* (ID-TIMS) para determinar a concentração e as composições isotópicas de Pb ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ ).

## EXPERIMENTAL

### Geologia Local

A geologia local (Figura 1) é caracterizada pelas rochas metamórficas de baixo grau do Meso- ao Neoproterozóico, representadas por pelitos, metassedimentos psamíticos e carbonáticos, pertencentes aos Grupos Canastra, Paranoá, Araxá e Bambuí.

### Amostragem

A Tabela 1 fornece informações sobre a coleta das amostras nas estações urbana e remota em Brasília (Figura 1). A área remota está a, aproximadamente, 40 km a sudoeste da estação de coleta da UNB. Amostras de combustível, filtros contendo material particulado de emissões industriais e solos de lixão foram analisadas e apresentam-se como as principais fontes antropogênicas de poluição. As amostras de rochas e solos foram analisadas a fim de caracterizar a composição isotópica de Pb geogênico na região.

### Procedimento Analítico TIMS

As amostras de solo, rochas e material particulado foram tratados com uma mistura de ácidos de HF,  $\text{HNO}_3$  e HCl para a decomposição total. O procedimento completo para as análises de material particulado, combustíveis, rochas e solo estão detalhados em Gioia (2004). As

razões isotópicas de Pb foram medidas por espectrometria de massa com fonte sólida termoiônica (TIMS), usando-se Finnigan MAT 262 multi-coletor, no laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. O branco analítico de Pb para o procedimento total foi =120 pg.

### Procedimento Analítico PIXE

As análises foram realizadas segundo o procedimento analítico montado no LAMFI (Laboratório de análises de matéria por feixe de íons), do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A redução dos dados foi feita usando-se o programa Axil (Espen *et al.*, 1991), tendo o ajuste do espectro apresentado  $\chi^2$  menor que 2,0.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Isótopos de Pb

Os aerossóis urbanos (UNB) mostraram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  variando de 1,1219 a 1,2062 e 2,0094 a 2,1337, respectivamente, formando um *trend* linear (Figura 2).

A maioria das amostras compreende razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  no intervalo entre 1,150 e 1,200, aproximadamente, e concentrações entre 10,7 a 0,07  $\text{ng}/\text{m}^3$ , durante o verão, assim como 25,4 a 0,04  $\text{ng}/\text{m}^3$ , durante o inverno (Figura 3a). Na área remota (CIAB) o intervalo das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  são muito similares ao obtido na estação da UNB, embora com concentrações baixas de Pb (Figura 3b). Em geral, as composições do particulado são muito homogêneas, sendo, entretanto, mais radiogênica e tendem a apresentar baixas concentrações durante o inverno e verão à noite; elevadas concentrações de Pb ocorrem durante o inverno, de dia. Isto indica uma importante contribuição antrópica durante o dia, quando a atividade humana é elevada, sendo, principalmente, o tráfego de veículos mais intenso. Composições menos radiogênicas foram observadas principalmente na fração  $PM_{2.5}$  durante o dia.

Comparando-se os dados de aerossol em Brasília com as composições isotópicas de Pb nos combustíveis ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1298-1,192$ ) e filtros industriais coletados na estação central de ônibus de Brasília ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

Tabela 1 – Estações de amostragem (Brasília, verão e inverno de 2003)

| Estações |   | Amostras (12h, dia e noite) |          |                         |          |
|----------|---|-----------------------------|----------|-------------------------|----------|
| Ident.   | Local   | Verão                       |          | Inverno                 |          |
|          |   | Período                     | Amostras | Período                 | Amostras |
| UNB      | Urbana – Campus da Universidade de Brasília (UNB)                           | 01/16-23<br>01/28-02/21     | 47       | 07/14-20<br>07/28-08/23 | 56       |
| CIAB     | Remota – Centro de Instrução e Adestramento de Brasília, em área preservada | 01/29-02/08                 | 10       | 08/12-08/23             | 12       |

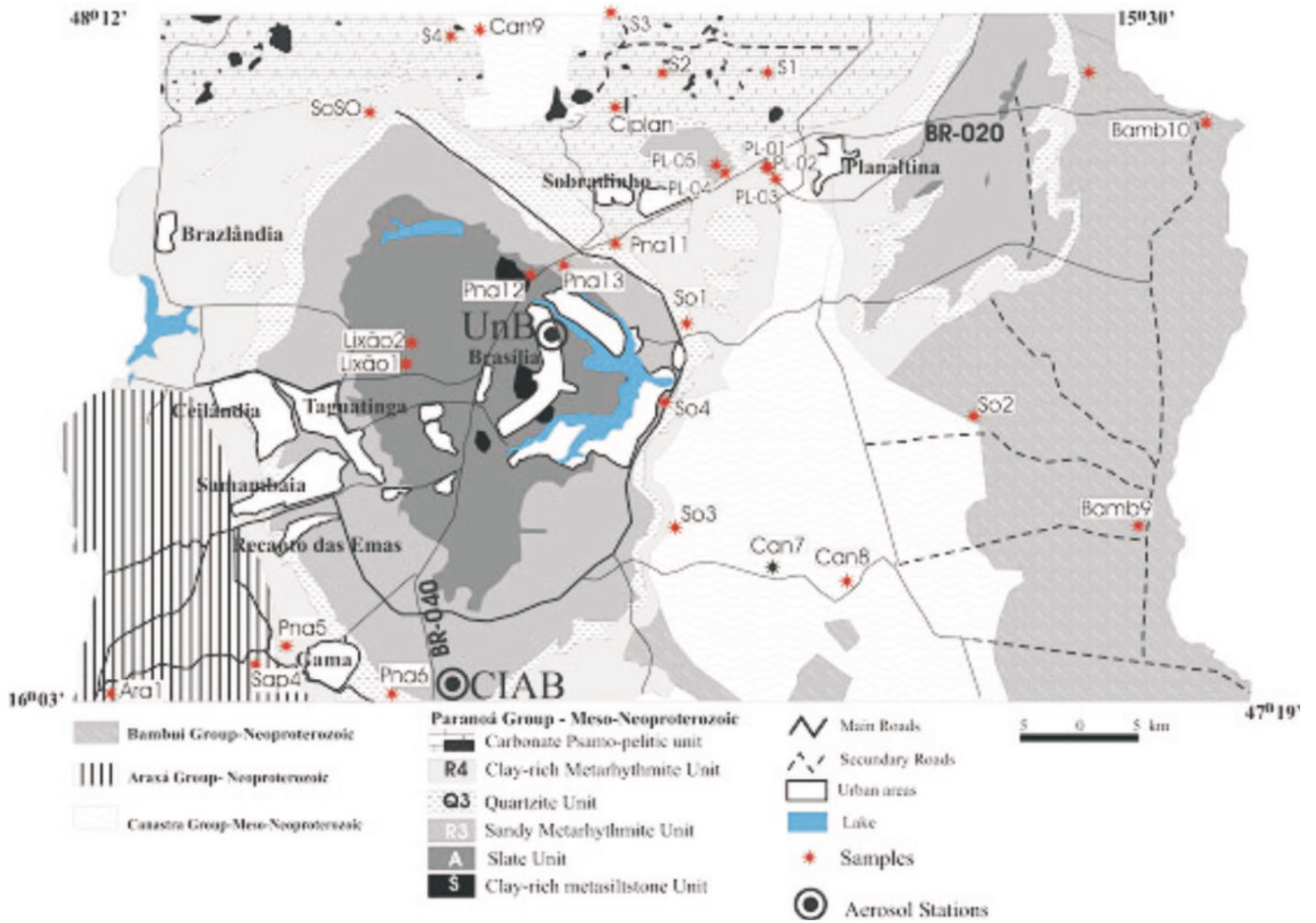


Figure 1 – Mapa geológico esquemático do Distrito Federal (modificado de Freitas-Silva & Campos 1998) e localização das amostras (rochas e solos).

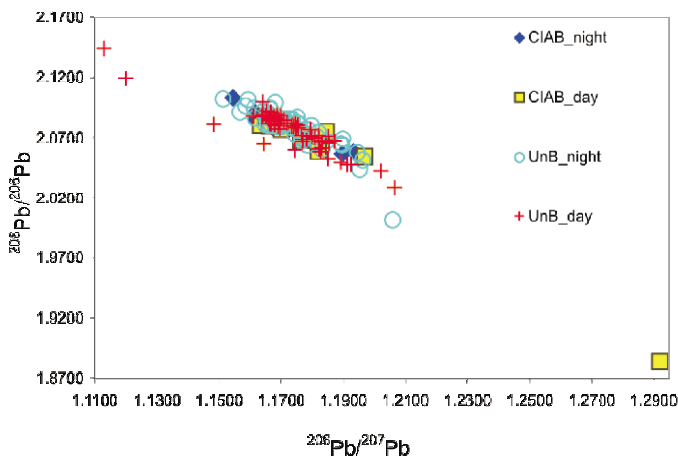


Figure 2 – Relação entre as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  dos resultados obtidos neste trabalho.

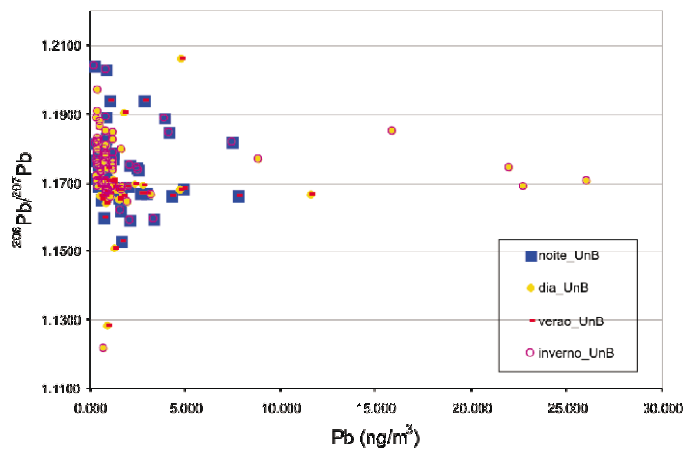


Figura 3a – Relação entre a razão  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e a concentração de Pb para o inverno e verão na estação UnB.

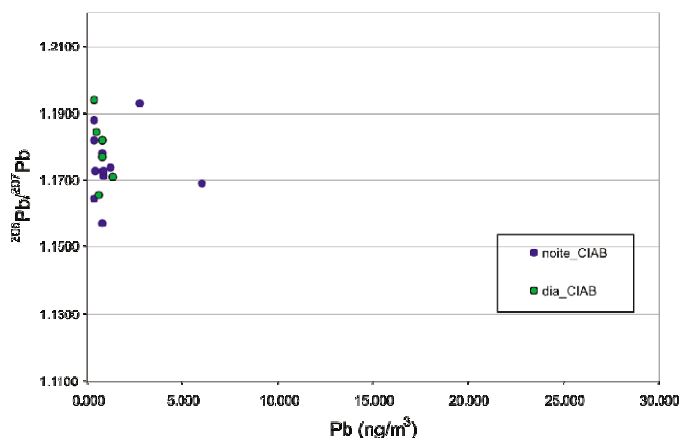


Figura 3b – Relação entre a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e a concentração de Pb para o inverno e verão nas estação CIAB.

= 1,1682) e em indústrias ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  = 1,2240-1,2569 ao norte e 1,1740 ao sul), fica claro que a exaustão veicular representa o principal contribuinte na poluição do ar, ambos na área remota (CIAB) e na UnB, cujas composições isotópicas de Pb se encontram no intervalo das amostras de particulado atmosférico.

No entanto, não se pode descartar que as fontes geogênicas também contribuam com Pb nos aerossóis, que é demonstrado pelas composições isotópicas das rochas e solos da região (Figura 4). As rochas apresentaram razões de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  variando entre 1,1643 a 1,5993 e as razões mais radiogênicas foram obtidas nas amostras da unidade PPC do Grupo Paranoá, carbonatos, localizados ao norte de Brasília. Os solos apresentaram um intervalo para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1,1762-1,2569; no entanto os solos que foram lixiviados com ataque de ácido fraco, apresentaram as composições isotópicas menos radiogênicas que o obtido com ataque total: para lixiado ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  = 1,1762-1,2228) e total ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  = 1,1976-1,2569).

Comparando os dados de aerossol em Brasília com a composição de combustíveis (gasolina, álcool, diesel, querosene) e filtros industriais coletados na estação central de ônibus de Brasília e em indústrias, fica claro que a exaustão veicular representa o principal contribuinte na poluição do ar, ambos na área remota (CIAB) e na UnB, cujas composições isotópicas de Pb se encontram no intervalo das amostras de particulado atmosférico (Figura 4).

### Análises Multielementares por PIXE

Contribuições significativas dos elementos Al, K, Si, Ti e Fe (Figura 5a) foram observadas durante o inverno e verão, na fração grossa, que é típica da contribuição geogênica. Em ambientes urbanos, os elementos Pb e S (Figura 5b) estão, normalmente, associados às

fontes antrópicas. Eles estão presentes nas partículas finas e grossas, mas o S é rico na fração  $\text{PM}_{2.5}$ , que representa a queima de combustíveis fósseis, a qual identifica o aumento da atividade humana e das queimadas naturais, muito comuns no inverno. Os resultados isotópicos mostraram que as fontes antrópicas são comuns à exaustão dos veículos (combustão de combustíveis fósseis) e emissões industriais de cimento, enquanto que as fontes naturais são as rochas e solos.

Embora Brasília tenha uma boa qualidade de ar, as concentrações de particulado inalável são menores que  $24,1 \pm 7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (inverno) e  $11,0 \pm 4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (verão), mostrando uma evidente influência da urbanização. Na área da cidade, as concentrações são maiores que na área remota –  $19,7 \pm 5,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (inverno) e  $10,1 \pm 3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (verão) – quando comparados ao mesmo período da amostragem.

### CONCLUSÃO

A contribuição dos elementos maiores na fração  $\text{PM}_{2.5-10}$  é muito significativa durante o inverno, mostrando uma elevada contribuição geogênica. Pb e S estavam presentes nas frações finas e grossas, indicando tanto ação antrópica quanto geogênica. Pb foi mais abundante durante o inverno na fração grossa, de acordo com os dados isotópicos.

As composições isotópicas de Pb definem um diagrama ternário de mistura, indicando a contribuição a partir: (i) fontes antropogênicas, como exaustão de veículos (combustão), (ii) emissão industrial e (iii) rochas e solos do Grupo Paranoá, Bambuí e Canastra, representando as fontes naturais. Houve um grupo de amostras menos abundante com composições isotópicas menos radiogênicas e tiorogênicas similares ao álcool e aos depósitos de galena da Faixa Brasília (Morro do Ouro, Morro Agudo, Paracatu e Vazante). Provavelmente, o tempo de residência desse material foi elevado na atmosfera para transportar o Pb por longas distâncias, depositando-o, principalmente, nos filtros finos.

A diferença sazonal entre as concentrações de  $\text{PM}_{10-2.5}$  e  $\text{PM}_{2.5}$  tem uma correlação importante com a estação de inverno em Brasília, caracterizada por um período extremamente seco. A presença de elementos antrópicos (Pb and S) na fração  $\text{PM}_{2.5}$  representa, em especial, a queima de combustíveis fósseis, embora possa também ser atribuída ao aumento da atividade humana e queimadas do cerrado. Baixas concentrações de Ca podem ser atribuídas às indústrias de cimento presentes ao norte da cidade. Brasília é totalmente distinta das cidades industrializadas, com uma elevada contribuição de material geogênico e baixa ação antrópica.

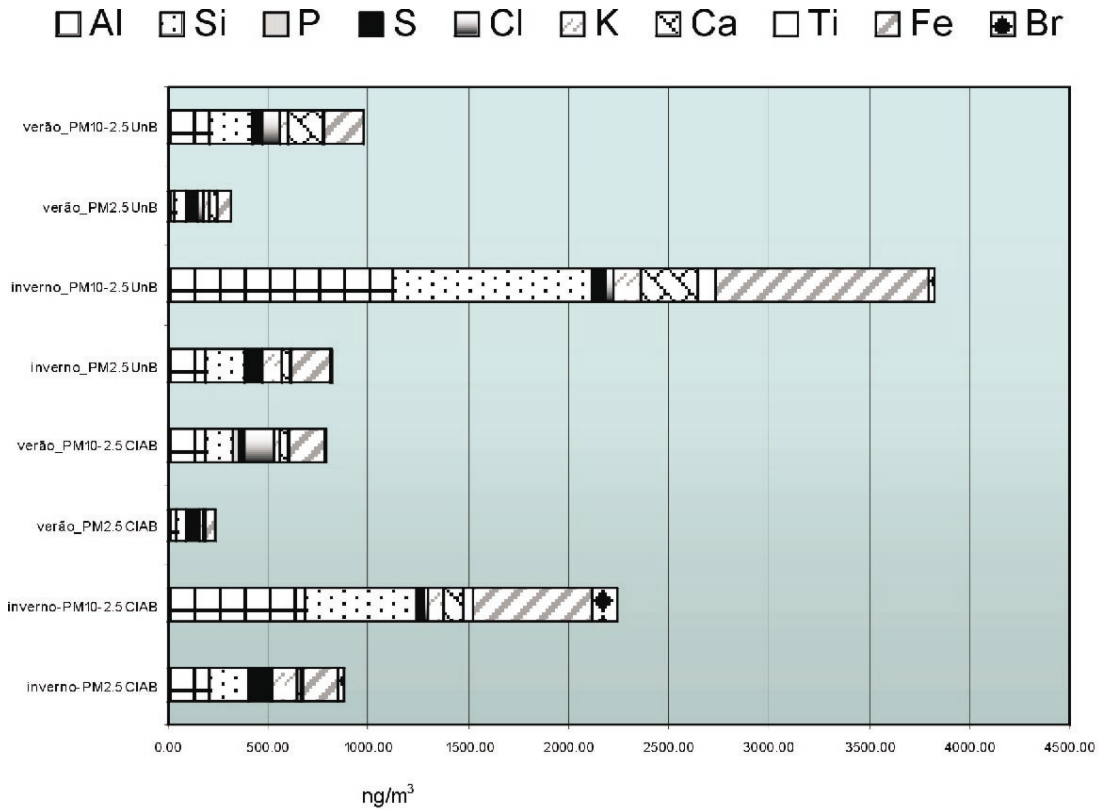


Figure 4 – Resultado das análises de PIXE de elementos maiores, no inverno e verão nas estações UnB e CIAB.

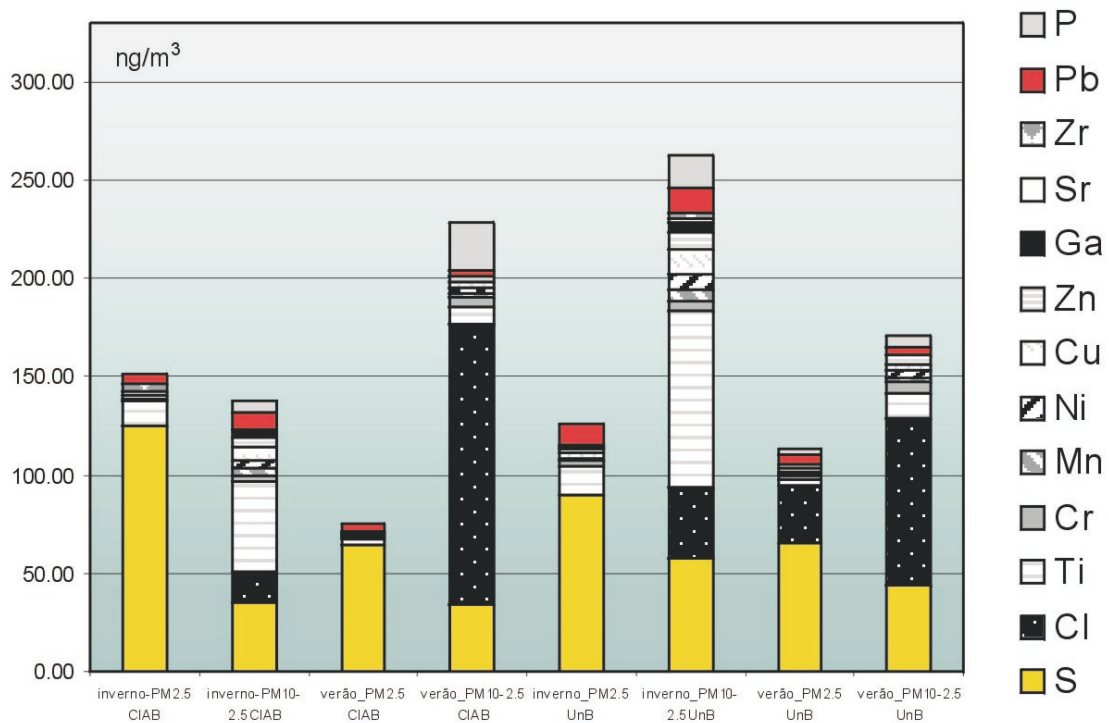


Figure 5 – Resultado das análises de PIXE de elementos-traço, no inverno e verão nas estações UnB e CIAB.

Estudos adicionais serão necessários para avaliar a influência do tráfego, assim como de outras fontes antropogênicas, as quais, provavelmente, aumentarão com a expansão populacional.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao engenheiro da Shell Adair Narazeth Santos Júnior, que forneceu algumas das amostras de combustíveis, à técnica Ana e ao Dr. Manofredo, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, e à Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Andrade, do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, e à meteorologista Maria Cristina G. Costa, do INMET.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AILY, C. *Caracterização Isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo*. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- CHOW, T.J.; SNYDER, C.; EARL, J. Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. *Proceedings of the IAEA-SM-191/14*, Vienna, 1975. p. 95-108.
- ESPEN, P.V.; JASSENS, SWENTER, S, 1AXIL *X-Ray Analysis software: users manual*. Bebelux : Packard, 1991. 72 p.
- GIOIA, S.M.C.L. *Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia – GO*. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- ROSMAN, K.J.R.; LY, C.; VAN DE VELDE, K.; BOURTRON, C.F. A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 176, p. 413-424, 2000.
- VERGARA, M.C. *Caracterizações isotópicas e percentuais de material particulado respirável e de matérias fontes afins da cidade de Santiago do Chile usando Pb Sr e Nd como traçadores naturais*. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

# FLUOROSE DENTÁRIA E ANOMALIAS DE FLÚOR NA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO MUNICÍPIO DE SÃO FRANCISCO, MINAS GERAIS, BRASIL

<sup>1</sup>Leila Nunes Menegasse Velásquez; [menegase@netuno.lcc.ufmg.br](mailto:menegase@netuno.lcc.ufmg.br)

<sup>1</sup>Lúcia Maria Fantinel; [fantinel@ufmg.br](mailto:fantinel@ufmg.br)

<sup>2</sup>Efigênia Ferreira e Ferreira; [efigenia@uai.com.br](mailto:efigenia@uai.com.br)

<sup>2</sup>Lia Silva de Castillo; [liacastilho@ig.com.br](mailto:liacastilho@ig.com.br)

<sup>1</sup>Alexandre Uhlein; [uhlein@dedalus.lcc.ufmg.br](mailto:uhlein@dedalus.lcc.ufmg.br)

<sup>2</sup>Andréia Maria Duarte Vargas; [vargasnt@task.com.br](mailto:vargasnt@task.com.br)

<sup>1</sup>Paulo R. Antunes Aranha; [aranha@igc.ufmg.br](mailto:aranha@igc.ufmg.br)

<sup>1</sup>Departamento de Geologia, Universidade Federal de Minas Gerais

<sup>2</sup>Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Minas Gerais

## RESUMO

A principal fonte de água para o abastecimento da população rural do município de São Francisco, no Norte de Minas Gerais, é o aquífero cárstico nas rochas carbonáticas do Grupo Bambuí. Estudos geológico-hidrogeológicos e epidemiológicos constataram anomalias de fluoreto nessas águas e estabeleceram a relação dessas anomalias com a incidência de fluorose dentária na área. Minerais com flúor ocorrem disseminados nas rochas do Grupo Bambuí e, especialmente, a fluorita ocorre disseminada em fraturas e veios calcícticos nos calcários. Existe notável correspondência entre a estratigrafia, os sistemas de fraturas das rochas, as vazões dos poços e as concentrações de flúor nas águas subterrâneas. O estudo hidrogeoquímico de 78 poços tubulares revelou variação de fluoreto de zero a 3,9 mg/L e background de 0,45 mg/L. Em 16,7% dos poços, as concentrações de fluoreto superaram o limite de potabilidade local (0,8 mg/L). Os estudos epidemiológicos e clínicos da população com idade entre 6 anos e 22 anos indicaram um índice de prevalência de fluorose dentária de 81,5% a 97,7% em quatro distritos, com 30% dos dentes em estágio severo de agravo.

Nesses quatro distritos, a água consumida pela população provém do aquífero carbonático e apresenta concentrações de flúor superiores a 1,18 mg/L.

## INTRODUÇÃO

Propostas de gestão integrada dos recursos hídricos pressupõem a avaliação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, em especial daquelas destinadas ao consumo humano. Nos domínios cársticos de províncias carbonáticas, esse pressuposto torna-se requisito tanto para a gestão e o aproveitamento sustentáveis dos recursos hídricos como para a prevenção e controle de endemias de veiculação hídrica. As áreas cársticas localizadas nas bacias hidrográficas do médio rio São Francisco, no Norte do Estado de Minas Gerais, servem de exemplo. Essas áreas, em que a precipitação pluviométrica é concentrada em poucos meses do ano e o substrato carbonático propicia a infiltração e a circulação da água no domínio das estruturas cársticas de subsuperfície, caracterizam-se por elevada disponibilidade hídrica subterrânea em detrimento dos mananciais hídricos de superfície. Os aquíferos nas rochas carbonáticas

constituem, por conseguinte, as principais fontes de água para o abastecimento humano e animal e para as atividades agrícolas e industriais.

Nesses domínios, diversas substâncias químicas inorgânicas, presentes como fases minerais nos calcários e rochas associadas, são naturalmente incorporadas às águas subterrâneas pela dissolução/alteração das rochas. Muitas dessas substâncias minerais são fundamentais para a saúde humana, mas o tipo de efeito provocado no organismo depende, entre outros fatores, dos teores ingeridos pelo indivíduo. Um exemplo paradigmático dessa relação diz respeito ao flúor e à fluorose.

A assimilação de flúor em doses adequadas é benéfica à saúde, pois promove o aumento da resistência da matriz mineral dos dentes e dos ossos. Todavia, a assimilação contínua de teores acima do máximo recomendado pode provocar deformações no esmalte dentário (a fluorose dentária), e até mesmo nos ossos (a fluorose esquelética ou osteofluorose).

A fluorose dentária é uma anomalia do desenvolvimento dos dentes ligada a deformações do esmalte em consequência da ingestão prolongada de flúor em quantidades excessivas na faixa etária em que o esmalte está em formação, ou seja, até os cinco anos de idade. A doença caracteriza-se pelo aumento da porosidade do esmalte, que adquire aspecto opaco e manchado de branco e até de marrom ou preto. O teor máximo de fluoreto na água para consumo humano depende das condições climáticas locais, sendo estabelecido pela Organização Mundial da Saúde-OMS (1999) de acordo com os valores de temperaturas médias máximas do ar da região, pois esses valores têm relação com o volume de água consumida pela respectiva população. Em São Francisco, em função da média de temperatura máxima do ar de 32,3°C, o limite máximo recomendado para a concentração de fluoreto na água para consumo humano é de 0,8 mg/L, de acordo com a Portaria 1469/00 do Ministério da Saúde (Brasil, 2000).

No município de São Francisco, a fluorose dentária atinge principalmente crianças e jovens residentes na zona rural. A doença, que é de caráter permanente, demanda tratamento corretivo e de restauração dos dentes, geralmente inacessível às populações afetadas. Esse tratamento consiste em lixar o esmalte poroso externo até que seja removida a mancha provocada pela impregnação do esmalte poroso por pigmentos da alimentação. Em casos graves, torna-se necessário implantar coroas ou facetas dentárias.

O município de São Francisco está localizado na macrorregião Norte de Minas Gerais, na bacia hidrográfica do médio rio São Francisco, distante cerca de 578 km de Belo Horizonte. Sua população soma 52.639 habitantes (IBGE, 2003), sendo 46% residente da zona rural. Muitas das dificuldades enfrentadas pela população derivam da

ausência de planejamento integrado dos recursos hídricos do município que, aliada ao quadro socioeconômico com expressivos índices de pobreza, contribui para a ocorrência de doenças de veiculação hídrica.

A limitada disponibilidade de mananciais superficiais de água resulta da conjugação de dois fatores principais: a precipitação pluviométrica de 1.132,9 mm/ano concentrada em quatro meses seguidos de um longo período de estiagem e a elevada infiltração da água no domínio cárstico das rochas calcárias fraturadas do Grupo Bambuí. Todavia, contrastando com esse cenário, há importantes mananciais de água subterrânea que, no meio rural, representam a única disponibilidade hídrica durante todo o ano.

O abastecimento de água para a população residente na sede do município, localizada às margens do rio São Francisco, é realizado pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA MG) por meio, principalmente, da captação e tratamento de água desse rio. Diferentemente da sede, na zona rural, o abastecimento de água é de responsabilidade da Prefeitura Municipal sendo realizado, principalmente, por meio da captação de água subterrânea por poços tubulares. Esses poços são os principais responsáveis pelo abastecimento de comunidades rurais geograficamente dispersas e localizadas, muitas vezes, em áreas onde os recursos hídricos superficiais perenes são escassos ou inexistentes e os mananciais hídricos subterrâneos são os únicos disponíveis durante todo o ano. A partir do final da década de 1970 foram executados vários poços tubulares na zona rural na tentativa de minimizar o grave problema de abastecimento de água. De maneira geral, os primeiros poços começaram a funcionar na década de 1980.

O poço de abastecimento público de Mocambo, distrito a cerca de 14 km a sul de São Francisco, foi aberto em 1979. Quinze anos depois, a comunidade e os cirurgiões-dentistas da região diagnosticaram a natureza das manchas nos dentes permanentes das crianças. Em 1995, por solicitação da Prefeitura de São Francisco, a FUNASA analisou a água do poço tubular de Mocambo, encontrando 3,2 mg/L de fluoreto, quatro vezes o limite máximo recomendado para a região. Entre 1995 e 1997, dois outros poços foram construídos em Mocambo, mas não entraram em produção devido aos elevados teores de flúor de suas águas.

Em 2002 e 2003, cinco dos autores deste trabalho desenvolveram pesquisa com o objetivo de caracterizar a endemia nas localidades já notificadas, determinar a origem dos elevados teores de flúor na água subterrânea do município e caracterizar os sistemas aquíferos locais quanto à geometria, modo de circulação e propriedades hidrogeoquímicas. A equipe pautou-se pelo desenvolvimento de metodologias interdisciplinares e pela busca das inter-relações dos dados epidemiológicos

com os dados derivados da investigação geológico-hidrogeológica ([http://www.odonto.ufmg.br/odonto/geologia\\_saude.html](http://www.odonto.ufmg.br/odonto/geologia_saude.html)).

Os estudos identificaram, como causa da fluorose dentária, o consumo de água subterrânea naturalmente contaminada por flúor e constataram a associação das concentrações de fluoreto com as estruturas rúpteis, com a estratigrafia e com os parâmetros hidráulicos dos poços. Os resultados da pesquisa possibilitam a indicação das áreas de maior vulnerabilidade de contaminação das águas subterrâneas por flúor e o estabelecimento de critérios técnicos para a locação de novos poços tubulares em terrenos de menor vulnerabilidade. No presente, a pesquisa se expande metodológica e geograficamente, dirigindo-se para 24 municípios situados a Norte de São Francisco que apresentam similar contexto geológico e registros isolados de casos de fluorose dentária.

## A PESQUISA INTERDISCIPLINAR DA FLUOROSE DENTÁRIA EM SÃO FRANCISCO

### Métodos do Campo das Geociências

A pesquisa geológica compreendeu o mapeamento geológico, a definição da seqüência estratigráfica, a caracterização petrográfica macro e microscópica e a caracterização das estruturas deformacionais e das feições de dissolução cársticas associadas.

O mapeamento geológico regional foi realizado na escala 1:250.000 em toda a porção meridional do município de São Francisco. Em função da representatividade das unidades regionais, da ocorrência de fluorita e da elevada prevalência de fluorose dentária no distrito de Mocambo, foi executado mapeamento na escala 1:60.000 da sub-bacia do riacho Mocambo e 1:25.000 de duas áreas-chaves, visando ao detalhamento das associações faciológicas e à elucidação do controle litológico/estratigráfico das ocorrências de fluorita.

O estudo hidrogeológico compreendeu a caracterização física dos aquíferos, a elaboração do modelo hidrodinâmico de funcionamento dos mesmos, a determinação das características da recarga e da circulação da água subterrânea e, por fim, o estudo hidroquímico. A partir de um cadastramento dos poços profundos procedeu-se à amostragem e realização de análises hidroquímicas, visando a caracterização hidrogeoquímica propriamente dita, sobretudo com relação ao flúor, a verificação das associações entre o flúor e os demais parâmetros hidroquímicos e a definição do *background* do fluoreto. Considerou-se contaminada a amostra cuja concentração se encontrasse acima de 0,8 mg/L, valor máximo recomendado para a região.

Os procedimentos de coleta, preservação e análises da água foram realizados segundo o Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20<sup>th</sup>

(1998). Os parâmetros mais importantes analisados foram: pH, CE, T, STD, alcalinidade (total, bicarbonato, carbonatos e hidróxidos), Dureza total, íons maiores e F<sup>-</sup>. As análises estatísticas foram realizadas no programa computacional SSPS - Statistical Package for the Social Science - SPSS e os mapas de isovalores foram elaborados no programa computacional Surfer32.

### Métodos no Campo da Saúde

Para os estudos epidemiológicos e clínicos foram selecionados quatro distritos da zona rural de São Francisco, para os quais a Prefeitura tinha conhecimento prévio da manifestação da doença (Mocambo, Vaqueta, Alto São João, Novo Horizonte) e um distrito como área controle (Retiro), cujo abastecimento de água é de responsabilidade da COPASA MG.

Para o inquérito epidemiológico, foram examinados 288 indivíduos, entre 6 e 22 anos de idade, em função da presença de dentes permanentes e tempo de consumo da água. Os exames clínicos foram realizados por um único examinador, paramentado, sob luz natural, após escovação e utilizando gaze estéril para secagem dos dentes. Incluiu-se um inquérito sobre dados de escovação com dentífricio e outros métodos de aplicação de flúor, informações sobre a residência no local desde o nascimento e procedência da água consumida. No estudo, foram empregados os índices CPO-d (dentes cariados perdidos e obturados) segundo critérios da OMS (WHO, 1997) e índice TF-Thylstrup e Fejerskov (Fejerskov *et al.*, 1994). O banco de dados foi desenvolvido no programa EPI INFO da OMS. A coleta de dados foi realizada após autorização da Prefeitura do município, depois de enviadas informações por escrito aos pais ou responsáveis dos alunos a serem examinados, juntamente com o consentimento pós-informado.

Com o objetivo de conhecer a percepção dos moradores do local com relação à fluorose, foram realizadas entrevistas com indivíduos afetados e com professores nas quatro comunidades que apresentavam consumo excessivo de flúor. A metodologia empregada no estudo qualitativo foi a de entrevistas abertas e semi-estruturadas com roteiros e com a produção de resultados pela análise de conteúdo baseada em Bardin (1977). No caso dos adolescentes, os roteiros foram divididos nas seguintes unidades de contexto: saúde bucal, percepção da fluorose e expectativas. A amostra foi constituída por 17 jovens de 12 a 22 anos de idade que apresentavam manchamento por fluorose de graus entre 1 e 9 pelo Índice TF.

### CONTEXTO GEOLÓGICO

O município de São Francisco está inserto no compartimento central da Bacia do São Francisco, na área



de coberturas neoproterozóicas pouco deformadas da porção centro-sul do cráton do São Francisco. Predominam rochas com atitude horizontal a subhorizontal, representadas, da base para o topo, por uma seqüência carbonática e pelítica neoproterozóica do Grupo Bambuí; por arenitos, folhelhos e siltitos cretácicos do Grupo Areado; por sedimentos elúvio-coluvionares cenozóicos, provavelmente terciário-quadernários e, por fim, por sedimentos aluvionares quadernários (Figura 1).

Os litotipos calcários do Grupo Bambuí consistem principalmente em rochas aloquímicas, predominando calcarenitos e calcilutitos. Entre os componentes aloquímicos, são mais comuns os pelóides, intraclastos, oóides e microfítólitos. Constituem os grãos dispersos em matriz de lama carbonática fina ou o arcabouço de calcarenitos e calcirruditos com matriz micrítica ou com cimento espático. Localmente, ocorrem termos dolomíticos. Os litotipos terrígenos são predominantemente pelíticos, principalmente metaargilitos e metarenitos muito finos. As características faciológicas registram condições paleoambientais de planície de marés, plataforma interna e barras de plataforma com ciclos de sedimentação marcados por recorrências de eventos de tempestade.

Cristais de fluorita roxa a rosa com 0,3mm-2cm de aresta ocorrem em pequena proporção, disseminados preferencialmente em vênulas de calcita branca recristalizada, associadas a fraturas subparalelas ao acamamento de calcarenitos. As ocorrências de fluorita respondem em parte pelas concentrações anômalas de flúor nas águas subterrâneas do município, mas outros minerais portadores de flúor, não identificáveis macroscopicamente e por microscopia óptica convencional, podem estar presentes.

O Grupo Areado está representado por uma fácies basal pelítica e uma fácies psamítica mais espessa do que a anterior e com maior extensão em área. A fácies pelítica é constituída por argilitos e folhelhos finamente laminados e a fácies psamítica, com espessura de até 40m, consiste em arenitos quartzosos texturalmente maduros.

Os sedimentos cenozóicos geralmente apresentam pequena espessura e reduzida extensão em área. Os depósitos eluviais de maior extensão correspondem às coberturas arenosas desenvolvidas a partir dos arenitos cretácicos que se distribuem nas elevações tabulares de cotas superiores a 700 metros. Geralmente, interdigitam-se com sedimentos coluvionares e de regressão das formas de relevo tabular, formando depósitos elúvio-coluvionares. Nas cotas mais baixas, interdigitam-se com depósitos aluvionares.

O padrão de fraturamento definido por fotolineamento e no campo define os sistemas distensivo N70°-90°W; de descompressão N0°-30°E, de cisalha-

mento dextral N50°-70°E e de cisalhamento sinistral N30°-50°W.

No município de São Francisco, as altitudes variam de 455m até 815m, predominando as áreas aplainadas e dissecadas, desenvolvidas em sua maior parte sobre os metassedimentos do Grupo Bambuí. Patamares extensos e tabulares, situados nas cotas mais elevadas, principalmente na porção sul do município, correspondem aos arenitos cretácicos depositados sobre os metassedimentos do Grupo Bambuí.

## HIDROGEOLOGIA

A alternância de rochas carbonáticas e pelíticas do Grupo Bambuí e os sedimentos arenosos das coberturas cenozóicas e do Grupo Areado definem dois sistemas aquíferos hidráulicamente conectados: o inferior, cárstico-fissural e o imediatamente superior, granular.

O sistema cárstico-fissural é constituído pela seqüência de rochas carbonáticas e pelíticas do Grupo Bambuí (75% da área) dispostas subhorizontalmente, e com espessura aflorante estimada de 170m. As unidades carbonáticas sofreram um intenso processo de carstificação e fraturamento. As melhores possibilidades de armazenamento correspondem às zonas de maior incidência de fraturamentos nas unidades carbonáticas e pelíticas e/ou às zonas de feições de dissolução cárstica nas unidades carbonáticas.

Em geral, o domínio cárstico-fissural é livre, com profundidade do nível de água de 14m em média, mas os pelitos funcionam localmente como aquícludes engendrando condições de artesianismo nos aquíferos cársticos.

As direções e o gradiente dos fluxos são extremamente complexos nos meios anisotrópicos tais como os fissurais e cárstico-fissurais, que são determinados pelas permeabilidades condicionadas, por sua vez, às descontinuidades das rochas. Assim, em função das permeabilidades, nos aquíferos pelíticos predominam gradientes hidráulicos com forte componente vertical, enquanto nos aquíferos cársticos-fissurais predominam as componentes horizontais.

A recarga nos aquíferos cársticos se processa de três formas: i) através dos arenitos do Grupo Areado sobrepostos ao Grupo Bambuí (porções leste e sudeste do município) e das coberturas terciário-quadernárias; ii) por drenança através das unidades pelíticas; iii) diretamente pela infiltração pluviométrica nas áreas de afloramento dos calcários, através das fraturas abertas e das feições cársticas.

As direções das descontinuidades das rochas do Grupo Bambuí (fraturas e dutos de dissolução cárstica) representativas das principais direções de fluxo são: N70°-90°W, N0°-30°E, N30°-50°W, N50°-70°E.

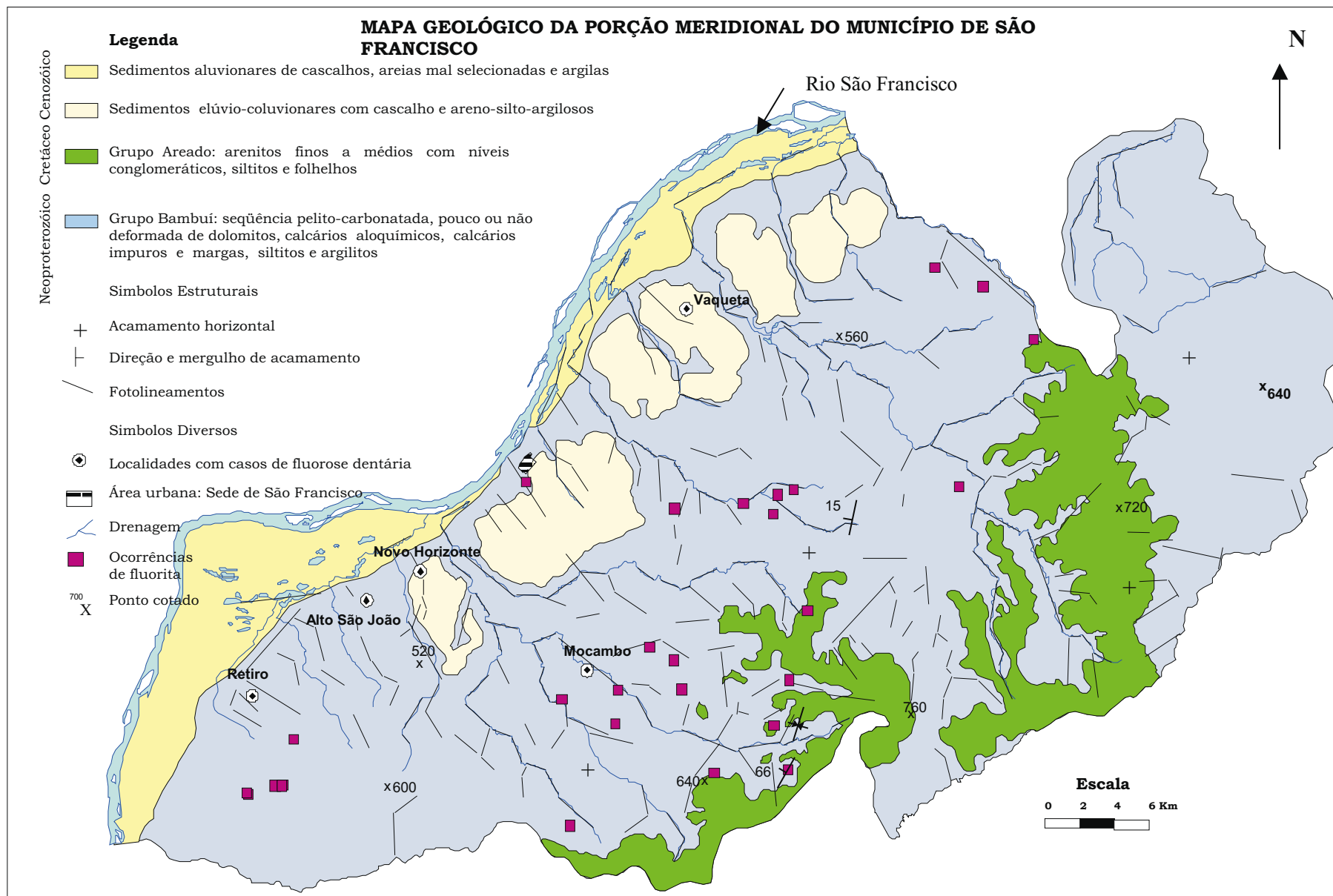


Figura 1 – Mapa geológico da porção meridional do município de São Francisco.

As vazões extremamente variáveis, desde poucos  $m^3/h$  alcançando  $260 m^3/h$ , refletem o elevado grau de anisotropia desse sistema aquífero e a necessidade de conhecimento geológico para obter sucesso na produção dos poços. Esse sistema aquífero é a mais importante fonte de abastecimento de água para a população rural.

O sistema aquífero granular é constituído pelas seguintes unidades: sedimentos do Grupo Areado sobrepostos ao sistema aquífero cárstico-fissural, coberturas terció-quadernárias e aluviões/colúvios recentes. A recarga do sistema granular ocorre pela precipitação direta. Além de serem explorados por meio de poços profundos (Grupo Areado) e por poços escavados (coberturas), esses aquíferos possuem a importante função de restituírem os recursos às drenagens que nascem no sistema granular.

O fluxo subterrâneo regional ocorre no sentido da calha do rio São Francisco situada a oeste da área, que corresponde ao nível de base regional. Contudo, fluxos locais certamente ocorrem nas demais direções constatadas, como é típico de terrenos cársticos.

## RESULTADOS

### Epidemiologia

O estudo epidemiológico da fluorose dentária evidenciou um índice de prevalência de 81,5% a 97,7%, com 30% dos dentes em estágio severo de agravo (Figura 2).



Figura 2 – Fluorose dentária em criança. em Mocambo – TF: 7 (Foto: E.F Ferreira, 2002).

A prevalência da fluorose excedeu os 80% em todos os distritos acometidos (Tabela 1). Considerando-se o TF igual ou superior a 4 (maior gravidade do comprometimento estético e/ou funcional do dente), a prevalência de fluorose foi de 45,6% dos examinados em Alto São

João, 61,5% em Mocambo, 72,3% em Vaqueta e 82,2% em Novo Horizonte (Tabela 2). Tal número é indiscutivelmente alarmante e mostra um típico problema de saúde pública, relacionado ao meio ambiente. Nas quatro localidades em que ocorre fluorose dentária, a água consumida provém do aquífero carbonático, com concentrações de flúor superiores a 1,18 mg/L. Na localidade de Retiro, área controle, não ocorre a fluorose, o que é explicado pela baixa concentração de flúor nessa localidade (0,2 mg/L).

Tabela 1. Prevalência de indivíduos com fluorose (TF), por distrito, 2002 (em percentual)

| Idade   | Mocambo | Vaqueta | Novo Horizonte | Alto São João | Retiro |
|---------|---------|---------|----------------|---------------|--------|
| 7 a 9   | 57,8    | 95,5    | 100            | 88,0          | 0      |
| 10 a 12 | 87,0    | 100     | 100            | 75,0          | 0      |
| 13 a 15 | 92,8    | 100     | 100            | 91,6          | 7,7    |
| 16 a 22 | 100     | 60,0    | 83,3           | 100           | 0      |
| Total   | 81,5    | 93,6    | 97,7           | 87,7          | 0,3    |

Tabela 2. Prevalência de indivíduos com fluorose de grau igual ou superior a 4 (TF), por distrito, 2002 (em percentual)

| Idade   | Mocambo | Vaqueta | Novo Horizonte | Alto São João | Retiro |
|---------|---------|---------|----------------|---------------|--------|
| 7 a 9   | 21,0    | 63,6    | 86,6           | 28,0          | 0      |
| 10 a 12 | 65,2    | 81,2    | 76,9           | 33,3          | 0      |
| 13 a 15 | 92,8    | 100     | 81,8           | 83,3          | 0      |
| 16 a 22 | 88,8    | 60,0    | 83,3           | 62,5          | 0      |
| Total   | 61,5    | 72,3    | 82,2           | 45,6          | 0      |

As entrevistas mostraram que às lesões nos dentes associam-se dificuldades de socialização e de participação dos jovens em atividades coletivas escolares, além de embaraço e sentimento de vergonha. Os jovens acometidos relacionam a causa da fluorose principalmente à ingestão de água calcária e se preocupam com o fato de que as manchas fluoróticas possam ser confundidas com “falta de higiene”. Os indivíduos que apresentam fluorose na região labial anterior tendem a esconder sistematicamente o sorriso (colocando a mão na boca, sorrindo com os lábios fechados), evitam tirar fotografias, acreditam que as manchas de fluorose podem atrapalhar o seu futuro profissional e, por fim, acreditam que as manchas de fluorose podem atrapalhar relacionamentos afetivos com o sexo oposto.

As características (explicitamente citadas nas entrevistas) relacionadas ao estado atual dos dentes e do sorriso da população estudada são: feio, sujo, amarelos, cor de rapadura e enferrujados. Os adolescentes relatam se sentir envergonhados, tristes e sem liberdade, e esses fatos são confirmados pelos professores.

### Hidroquímica do flúor nas águas subterrâneas

Anomalias de fluoreto em águas subterrâneas nas localidades endêmicas epidemiologicamente estudadas apontam ser esta a principal fonte de ingestão de flúor e a causa da endemia de fluorose dentária.

Estudo hidrogeoquímico de 78 poços tubulares indicou uma variação de fluoreto de zero a 3,9 mg/L e background de 0,45 mg/L. Em 16,7% as concentrações superaram o limite de potabilidade local (0,8 mg/L). Essas amostras correspondem a poços mais novos.

O pH mostrou variação de 7,0 a 8,8, com mediana de 7,5. Os Sólidos Totais Dissolvidos variou de (STD) de 43,3 mg/L a 517 mg/L com mediana de 407,5 e média de 370,2 mg/L. A alcalinidade de bicarbonatos variou de 94 mg/L  $\text{CaCO}_3$  a 481,3 mg/L  $\text{CaCO}_3$  com mediana de 39,3 mg/L  $\text{CaCO}_3$ .

As fácies hidroquímicas constatadas no diagrama de Piper (Figura 3) revelaram três tipos hidroquímicos principais: bicarbonatada cálcica (32,3%); bicarbonatada sódica, sódica-cálcica a cálcica-sódica (21,5%) e bicarbonatada cálcica-magnésiana (15,4%). É nítida a associação direta do flúor com o sódio, dada a elevada solubilidade deste.

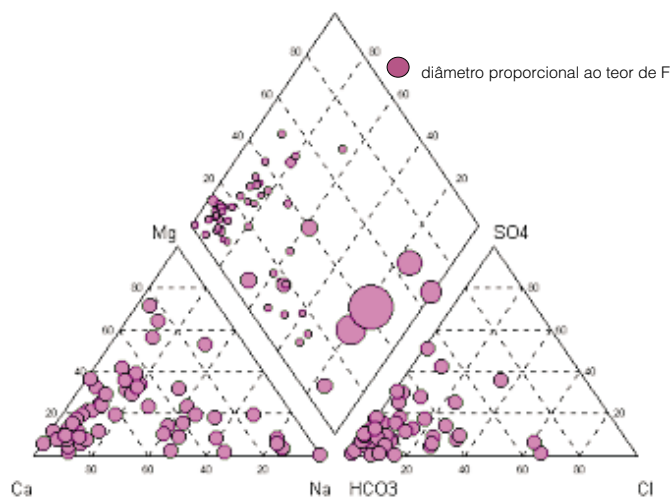


Figura 3 – Diagrama de Piper (dimensão dos pontos proporcional à concentração de Flúor).

As áreas de maior vulnerabilidade natural ao risco de contaminação (>0,8mg/L) distribuem-se segundo alinhamento N40°E, paralelo à direção principal do rio São Francisco, nas porções central e sudeste da área estudada. Nesta, o fluoreto encontra-se nos calcários sob os sedimentos do Grupo Areado.

### Relações do fluoreto com fatores geológicos

Os poços possuem uma grande variação de produção, refletindo a grande heterogeneidade e anisotropia

dos aquíferos. Ocorrem poços secos até poços com vazões de 264 m<sup>3</sup>/h; a maioria (56%), contudo, possui vazões de até 20 m<sup>3</sup>/h.

Com base nas observações de campo, constataram-se, duas direções de carstificação mais desenvolvidas: N70°-90°W (sistema distensivo) e N0°-30°E (sistema de alívio ou de descompressão). Outros dois sistemas identificados são os de cisalhamento N50°-70°E (dextral) e o N30°-50°W (sinistral). As vazões muito elevadas (em torno de 100 m<sup>3</sup>/h) a excepcionais (260 m<sup>3</sup>/h) indicam condições de alto grau de carstificação e de artesianismo. Relacionando-se as vazões dos poços aos sistemas de fraturamentos, constatam-se produções muito elevadas nos sistemas N70°-90°W, N30°-50°W e N0°-30°E, o que permite inferir que a carstificação ocorre em todos os sistemas. As vazões mais elevadas (acima de 100 m<sup>3</sup>/h) associam-se principalmente ao sistema distensivo N70°-90°W.

As concentrações de F<sup>-</sup> são maiores nos sistemas de menor produtividade, ou seja, no de cisalhamento descompressivo e sinistral. A concentração média de fluoreto nos poços não associados a lineamentos é próxima do background - 0,40 mg/L, ao passo que, no sistema distensivo, a concentração média é de 0,54 mg/L, no sistema de cisalhamento (sinistral) é de 0,73 mg/L e no sistema descompressivo, 0,8 mg/L. Assim, dentre os cinco poços localizados no sistema distensivo (de maior produção) e que possuem concentrações acima de 0,8 mg/L de F<sup>-</sup>, quatro possuem baixas vazões, entre 2,5 e 10,56 m<sup>3</sup>/h.

A correlação das concentrações de fluoreto com a altimetria das entradas d'água dos poços na área estudada corrobora a associação do flúor com o pacote de calcarenitos das porções inferiores a médias do Grupo Bambuí na área, onde cerca de 45,8% dos poços com fluoreto acima de 0,8mg/L estão em altitudes entre 480 e 600 m.

Foram observadas nove outras localidades cujas águas de abastecimento por meio de poços mais novos encontram-se contaminadas com relação ao fluoreto, entretanto, nenhuma medida vem sendo tomada para prevenir a população atualmente exposta.

### CONCLUSÕES

A metodologia interdisciplinar aplicada na pesquisa foi fundamental para o conhecimento dos processos geoambientais e das características da endemia de fluorose dentária no município de São Francisco.

O estudo epidemiológico da fluorose dentária comprovou haver um quadro endêmico preocupante, que requer ações imediatas no sentido de possibilitar ações corretivas das lesões já desenvolvidas e de prevenir novos casos. As lesões de fluorose provocam grande embaraço para os jovens acometidos, dificultando, em alguns casos, o seu convívio social. Ações que proporcio-

nem a correção dos teores de fluoretos dos poços tubulares e ações odontológicas que possibilitem a saúde bucal, incluindo ações informativas sobre a origem das lesões, necessitam ser empreendidas para a completa promoção de saúde dos moradores afetados.

Anomalias de fluoreto na água de poços tubulares nas localidades estudadas indicam ser a água subterrânea a principal fonte de ingestão de flúor e causa principal da fluorose. A fluorita em cristais disseminados em veios calcíticos dos calcarenitos do Grupo Bambuí, constitui mineral-fonte da contaminação natural das águas subterrâneas, mas outros minerais com flúor podem estar presentes nas fácies carbonáticas e nas fácies pelíticas do Grupo Bambuí, contribuindo para a contaminação das águas subterrâneas.

As concentrações de fluoreto nas águas subterrâneas atingem um máximo de 3,9 mg/L. A associação das concentrações de F<sup>-</sup> com as estruturas rúpteis, com a estratigrafia e com os parâmetros hidráulicos dos poços permite a adoção de critérios técnicos para a locação de novos poços tubulares em terrenos de menor vulnerabilidade à contaminação por flúor, citando-se como mais importantes: evitar as direções N0°-30°E e N30°-50°W; priorizar a direção N70°-90°W, que é também a mais promissora em produção; priorizar profundidades de entrada d'água em cotas acima de 600 m.

Foram constatadas nove outras localidades no município cujas águas de abastecimento por meio de poços mais novos encontram-se contaminadas com relação ao fluoreto. Esse é um dado preocupante, pois nenhuma medida vem sendo adotada para prevenir a população atualmente exposta.

## AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos às instituições que apoiaram a pesquisa, especialmente: Fun-

dação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais – FAPEMIG, órgão financiador do projeto (Processo CRA 294/99), Instituto de Geociências da UFMG, Fundação Nacional de Saúde Coordenação Minas Gerais – FUNASA, Prefeitura Municipal de São Francisco, Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA MG, Companhia de Desenvolvimento do Vale do São Francisco – CODEVASF, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN, e à população de São Francisco que autorizou a realização dos exames clínicos odontológicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARDIN, L. 1977. *Análise de conteúdo*. Lisboa: Edições 70, 1977. 228 p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria nº 1469* de 29 de dezembro de 2000. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de qualidade.
- FANTINEL, L.M. et al. *Fluorose dentária e anomalias de flúor nos aquíferos do Grupo Bambuí em São Francisco, MG*. Disponível em: <[http://www.odonto.ufmg.br/odonto/site%2004/geologia\\_saude.html](http://www.odonto.ufmg.br/odonto/site%2004/geologia_saude.html)>. Acesso em: 18 maio 2005.
- FEJERSKOV, O. et. al. *Fluorose dentária: um manual para profissionais de saúde*. São Paulo: Ed. Santos, 1994.
- FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em 2003.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. *Manual de levantamento epidemiológico em saúde bucal*. São Paulo: Ed. Santos, 1999.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Oral health survey: basic methods*. 4th ed. Geneva: WHO, 1997. p. 35-36, 41-46.

# GEOQUÍMICA DO FLÚOR EM ÁGUAS E SEDIMENTOS FLUVIAIS DA REGIÃO DE CERRO AZUL, ESTADO DO PARANÁ: DEFINIÇÃO DE ÁREAS DE RISCO PARA CONSUMO HUMANO

<sup>1</sup>Maria Jimena Andreazzini, *jimena@ige.unicamp.br*

<sup>1</sup>Bernardino R. Figueiredo, *berna@ige.unicamp.br*

<sup>2</sup>Otávio A. B. Licht, *otavio@pr.gov.br*

<sup>1</sup>Universidade de Campinas-UNICAMP

<sup>2</sup>Minerais do Paraná-MINEROPAR

## INTRODUÇÃO

O flúor é principalmente ingerido através do consumo de água, sendo considerado um elemento essencial para a saúde do homem, embora a ingestão em excesso deste elemento possa causar problemas nos dentes e ossos, doença conhecida como fluorose.

Na região do Vale do Ribeira, nas proximidades das cidades de Cerro Azul e Adrianópolis, Estado do Paraná, existem grandes reservas de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), atualmente com a mina de Mato Preto em operação (Figura 1). Estes depósitos coincidem com áreas anômalas para flúor, identificadas a partir de estudos anteriores de geoquímica de sedimentos fluviais, concentrados de bateia, e solos (Biondi *et al.*, 1985, Martini, 1985, Mattos, 1989, Licht *et al.*, 1996a, Licht *et al.* 1996b, Licht *et al.* 1997, Licht 2001). A atuação dos processos do intemperismo sobre estes solos e rochas pode levar a um enriquecimento de flúor nas águas, tanto superficiais como subterrâneas.

Este trabalho teve como objetivo determinar a qualidade da água superficial na região dos depósitos de fluorita Volta Grande (VG) e Mato Preto (MP), definindo zonas de risco de exposição. Também analisar a água de

consumo das populações da região, e tentar definir as fases minerais que aportam flúor às águas e sedimentos.

## GEOQUÍMICA DO FLÚOR

A ocorrência do flúor está relacionada comumente aos processos ígneos (Bell, 1998). Durante a evolução magmática, o flúor ocorre geralmente como um componente da fase volátil, concentrando-se nas fases finais da evolução em rochas alcalinas, carbonatitos, depósitos hidrotermais, zonas de alteração e pegmatitos (Dardenne *et al.*, 1997), geralmente como fluorita e fluorapatita.

Liberado pelo intemperismo dos minerais, o flúor passa às soluções aquosas supergênicas na forma do íon fluoreto livre dissolvido ( $\text{F}^-$ ), com alta mobilidade. Em pH baixos, pode ser estável a espécie HF (Bell, 1998). A concentração média de flúor na água do mar é 1-1,3 mg/L  $\text{F}^-$ . Nas águas subterrâneas, pode variar desde menos que 1 a mais de 35 mg/L  $\text{F}^-$ , enquanto em águas de rios e lagos geralmente as concentrações são baixas (0,01-0,3 mg/L) (UNICEF, 2003). Entre os fatores que controlam a concentração de fluoreto nas águas naturais estão a temperatura, pH, presença de íons e colóides complexantes, solubilidade dos minerais que contêm flúor, capacidade de tro-

ca iônica dos materiais do aquífero ( $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ ), tamanho e tipo de formações geológicas percoladas pelas águas, e tempo que as águas estão em contacto com uma formação particular (Ampabire *et al.*, 1997).

O flúor é encontrado nos constituintes de rochas silicáticas, onde a apatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , é um dos minerais mais ricos em flúor. O flúor é componente essencial só na fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) e no topázio ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ ). Também pode ser fixado em hidroxil-silicatos e hidroxil-alumino-silicatos complexos, nos quais os íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) podem ser substituídos extensivamente por  $\text{F}^-$ , como é o caso dos anfibólios e minerais do grupo das micas (biotita e muscovita) (Goldschmidt, 1970). Allmann & Koritning (1972) comentam pesquisas feitas sobre troca-adsorção do  $\text{F}^-/\text{OH}^-$  em minerais de argila, onde as concentrações e o pH das soluções circulantes têm uma grande influência sobre a lixiviação e adsorção do F.

Na maioria dos ambientes, a fluorita é o principal mineral que controla a geoquímica do fluoreto nas águas. A concentração de  $\text{F}^-$  na água está limitada pela solubilidade da fluorita. Seu baixo produto de solubilidade (a  $20^\circ\text{C}$ , é  $3.9 \times 10^{-11}$ ), implica que águas com baixo conteúdo em cálcio poderiam ter altas concentrações de flúor (Bell, 1998). A quantidade de F liberado pela dissolução de fluorita em águas com baixa força iônica está na ordem de 8-10 ppm, mas a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , e certos íons complexantes, tais como Fe, Al, B, Si, Mg e H, podem alterar este intervalo de concentração de  $\text{F}^-$  (Ampabire *et al.*, 1997).

A troca iônica ( $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$ ) envolvendo vários tipos de argilas é um processo que pode explicar concentrações muito altas de  $\text{F}^-$  nas águas (valores acima de 30 mg/L). Este processo de troca iônica inclui também a troca

de bases ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$ ), promovendo a progressiva elevação do pH a valores alcalinos (pH 9-10,5) (Ampabire *et al.*, 1997). Deste modo, a diminuição de  $\text{Ca}^{2+}$  nas águas favorece concentrações de fluoreto mais elevadas.

## FLÚOR E SAÚDE HUMANA

A população pode estar exposta ao fluoreto através do ar, dos alimentos, de solos contaminados e pelo consumo de água, sendo esta última a principal via de intoxicação. O teor máximo de  $\text{F}^-$  em água potável, recomendado pela Organização Mundial da Saúde (Who, 1996) é de 1,5 mg/L, com variações admitidas principalmente em função da temperatura média anual da região ( $18^\circ\text{C} = 1,2 \text{ mg/L}$ ;  $19\text{-}26^\circ\text{C} = 0,9 \text{ mg/L}$ ;  $27^\circ\text{C}$  ou mais =  $0,7 \text{ mg/L F}^-$ ). No Brasil, a Resolução CONAMA 020/86 estabelece um teor máximo aceitável de  $1,4 \text{ mg/L F}^-$ , e a Portaria N° 518 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária de  $1,5 \text{ mg/L F}^-$  (ANVISA, 2004). Para o estado de São Paulo, a Resolução SS-293/96 estabelece critérios de classificação da água distribuída pelos Sistemas de Abastecimento Público, e considera um conteúdo adequado de  $\text{F}^-$  entre 0,6 e 0,8 mg/L.

A afinidade dos tecidos calcificados pelo flúor determina sua retenção persistente e acumulativa nos ossos, sendo maior nos organismos em crescimento (Ortiz Ruiz, 1997). Águas potáveis que contêm cerca de  $1 \text{ mg/L F}^-$  promovem uma redução significativa das cáries em crianças (ATSDR 2001). O flúor desempenha uma função remineralizadora, através de reações químicas na região superficial do esmalte. Se um nível razoável de  $\text{F}^-$  está presente na dieta durante a fase de crescimento dos dentes, uma quantidade significativa de fluorapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) é incorporada ao esmalte no lugar da hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ). A fluorapatita é menos solúvel nos ácidos do ambiente bucal, fazendo os dentes menos susceptíveis às cáries. O flúor também desempenha uma função bacteriostática, já que quando presente no ambiente bucal inibe o sistema enzimático das bactérias, impedindo o desdobramento dos açúcares e a consequente formação de ácidos que atuam sobre o esmalte.

No entanto, quando o flúor é ingerido em excesso, durante o período de formação dos dentes, pode ocorrer uma intoxicação crônica e originar a fluorose dentária, uma patologia que se manifesta por meio de manchas esbranquiçadas a amarronzadas na superfície do esmalte dentário ou, até mesmo, por perdas em sua estrutura (Cardoso *et al.* 2001, UNICEF 2003). Já a fluorose esquelética desenvolve endurecimento ou aumento anormal da densidade óssea em pessoas que ingerem, de forma continuada, teores maiores que 3 ou  $4 \text{ mg/L F}^-$ . Os máximos efeitos adversos são detectados nas articulações do pescoço, costas, joelho, pélvis e ombros, e também são afetadas articulações das mãos e dos pés (Gupta & Deshpande 1998).

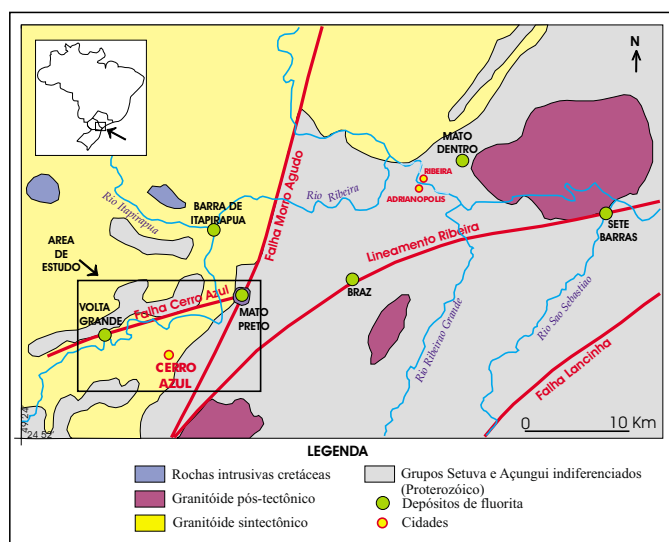


Figura 1 – Localização da área de estudo e contexto geológico regional (Ronchi *et al.* 1995).

A fluorose é endêmica ao menos em 25 países no mundo, entre eles destacam-se China (onde mais de 100 milhões de pessoas sofrem de fluorose), México (com cinco milhões de pessoas afetadas por flúor em águas subterrâneas), Índia (UNICEF, 2003), e Argentina (Bonorino *et al.* 2002, Warren *et al.* 2002, Blarasin *et al.* 2003).

Cangussu *et al.* (2002) observaram grande variabilidade na prevalência da fluorose no Brasil, de acordo com as regiões, e constataram que, mesmo com altas prevalências, a proporção de indivíduos que apresentam as formas moderada e severa ainda é pequena, só aumentando nos locais onde a fluorose é endêmica devido ao alto teor de fluoreto nas fontes naturais de água.

Nas localidades de Mocambo e Boca do Mato, município de São Francisco, norte de Minas Gerais, os teores na água subterrânea de algumas áreas variam entre 1,17 e 5,2 mg/L F<sup>-</sup> (Meneasse *et al.*, 2002). Nesse município desenvolveram-se trabalhos prospectivos para fluorita e galena em áreas de ocorrência de rochas carbonáticas do Grupo Bambuí.

Diversos artigos (Licht *et al.* 1996b, Licht *et al.*, 1997; Licht 2001) baseados no Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade do Paraná, delimitaram uma grande área fluoranômala na região do Norte Pioneiro do estado do Paraná, onde foram determinados teores de até 1,9 mg/L de F<sup>-</sup> em amostras de água. Na localidade de São Joaquim do Pontal, município de Itambaracá, a prevalência de fluorose dental encontrada na população em idade escolar foi de 72 %, sendo 61 % com níveis 4 e 5 de severidade (Cardoso *et al.* 2001).

Uma outra forma de exposição ao flúor ocorre pela via inalatória. Finkelman *et al.* (1999) descrevem problemas de saúde por excesso de flúor, causados pelo uso de estufas para secar alimentos e aquecer as casas, que utilizam carvão e argilas com altos teores de flúor.

## CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO

As unidades litológicas do Vale do Ribeira fazem parte de um cinturão móvel proterozóico de direção NE, constituído por um domínio Leste (Complexo Costeiro), formado por gnaisses arqueanos, migmatitos e granulitos retrabalhados no Proterozóico Superior, e um domínio Oeste (cinturão dobrado Apiaí) que inclui seqüências vulcano-sedimentares proterozóicas metamórficas de baixo a médio grau, e um pequeno domínio de rochas arqueanas. A culminação metamórfica ocorreu entre os 600 e 700 Ma e ambos domínios foram intrudidos por granitóides (Três Córregos e Itaóca) durante o ciclo orogênico Brasileiro (450-700 Ma) (Ronchi *et al.* 1995). Durante o Mesozóico, intenso vulcanismo fissural básico, relacionado aos derrames da bacia do Paraná, manifesta-se como diques de diabásio do Jurássico, de direção geral N45°E, e no Cretáceo ocorre o posicionamento de

intrusões alcalino-carbonatíticas, às vezes mineralizadas a Fe, F, P e ETR. As formações sedimentares fanerozóicas da Bacia do Paraná, protegeram o cinturão móvel proterozóico até o levantamento terciário, quando os processos erosivos expuseram as rochas do embasamento (Ronchi *et al.* 1995).

No depósito de VG a fluorita está encaixada em enclaves de rochas carbonáticas dentro do granito Três Córregos. As rochas carbonáticas foram afetadas por processos de substituição por fluorita e sílica (Ronchi *et al.* 1987). O depósito está formado por três corpos principais que somam 460 m de comprimento, variam entre 5 e 20 m de espessura e chegam a atingir até 120 m de profundidade (Ronchi *et al.* 1995). As reservas estão estimadas em 1,1 Mt de minério, com 35-40 % de CaF<sub>2</sub>. O minério é essencialmente composto por fluorita e quartzo, podendo conter ainda calcita, dolomita, pirita e micas (muscovita e biotita), sendo comum a presença de barita e adulária (Dardenne *et al.* 1997).

O complexo alcalino-carbonatítico de MP localiza-se às margens dos rios Pinheirinho e Mato Preto, afluentes do rio Ribeira. Apresenta uma reserva de 2,16 Mt de minério com teor médio de 60% de CaF<sub>2</sub> (Jenkins 1987). O complexo forma um pequeno *stock* e situa-se ao longo da Zona de Falha de Morro Agudo, a qual marca o contato entre as rochas metassedimentares do Grupo Açungui e o Granito Três Córregos. Várias fases de magmatismo alcalino se alternaram na formação do complexo, e fenômenos tardimagmáticos foram responsáveis por processos de silicificação e enriquecimento em fluorita. As rochas alcalinas são de idade Cretácea, representadas principalmente por carbonatitos, sienitos nefelínicos e fonólitos (Mattos 1989). Na parte central noroeste do complexo existe o maior volume de carbonatitos, com enriquecimento local em fluorita e sulfetos (Loureiro & Tavares 1983). A fluorita ocorre em quatro corpos lenticulares subparalelos de direção N 50-60° E. As lentes medem aproximadamente 250 m de comprimento e 80 m de espessura, sendo atingidas por sondagens até cerca de 120 m de profundidade (Jenkins 1987). A atividade geradora da fase carbonatítica promove, além da fluorita, a concentração de elementos e/ou áreas enriquecidas em magnetita, apatita, pirita, bornita, e elementos tais como terras-raras, nióbio, tório, zircônio, titânio e urânio (Loureiro & Tavares 1983).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de água superficial foram coletadas em 18 estações em duas campanhas (julho/2003 e março/2004), e duas amostras de água subterrânea foram coletadas nas proximidades da cidade de Cerro Azul. Também foi coletada água fornecida pela SANEPAR para consumo na cidade de Cerro Azul, e de uma



nascente que abastece o povoado de Mato Preto. Os parâmetros físico-químicos (pH, Eh, condutividade, oxigênio dissolvido, temperatura, turbidez, SDT) foram medidos *in situ*. No mesmo dia da coleta foram realizadas as análises de alcalinidade em amostras não filtradas, pelo método de titulação, utilizando 4 gotas de corante azul de bromocresol e  $H_2SO_4$  0,16 N. As amostras para análises de cátions foram acidificadas com 4 gotas de  $HNO_3$  concentrado em 50 ml de amostra. As amostras de água filtrada (*Millipore* <0,45 $\mu$ m) foram analisadas no Laboratório de Análises Mineraias (LAMIN), os ânions  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $SO_4^{2-}$  por cromatografia iônica e os cátions Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W e Zn, por ICP-OES. Na e K foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica.

Os conteúdos de  $F^-$  foram determinados no Instituto de Geociências da Unicamp em um eletrodo de íon seletivo (EIS) marca Orion, modelo 96-09. A curva para a calibração do eletrodo foi realizada a partir de três soluções de referência, cada uma delas preparada com 5 ml de solução TISAB III, e 50 ml de soluções padrão de 0,1, 1 e 10 mg/L de  $F^-$ , respectivamente. Para determinar o  $F^-$ , foram colocados 50 ml da amostra de água filtrada e 5 ml de solução TISAB III, sempre utilizando copos béquer de plástico.

Nas mesmas campanhas de campo foram coletadas 14 amostras de sedimentos de corrente (12 em julho e 2 em março), as quais foram analisadas para 30 elementos nas frações granulométricas <177  $\mu$ m e <63  $\mu$ m, por FRX no IG da Unicamp, usando pastilhas de pó prensado. O teor de  $F^-$  foi determinado seguindo o procedimento proposto por Hopkins (1977), que consiste na fusão da amostra com uma mistura de  $Na_2CO_3$  e  $K_2CO_3$ , seguida de adição de ácido cítrico e de uma solução tampão de citrato de sódio, e, finalmente, medição do  $F^-$  através do EIS. Foram utilizados dois materiais de referência para controle das análises do flúor, obtendo-se resultados dentro dos limites aceitáveis.

A composição mineralógica dos sedimentos foi determinada a partir de análises por DRX no Laboratório de Raios X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Em algumas das amostras foi realizada a

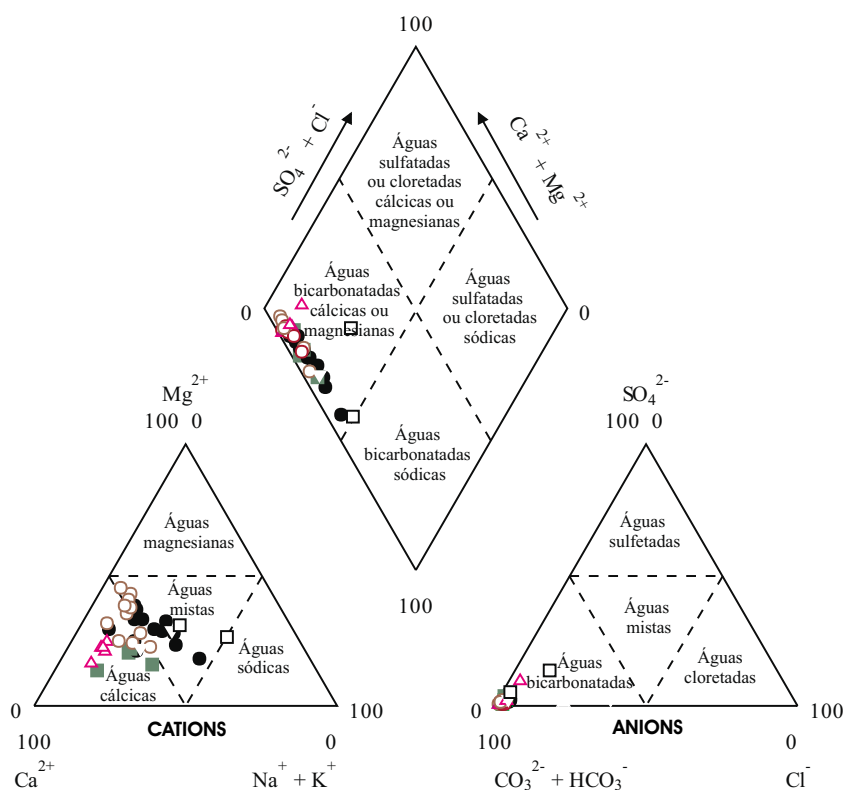
separação dos minerais densos utilizando bromofórmio, e foi feita novamente a análise difratométrica da fração de minerais densos, e em outras também foi analisada a fração argila (amostra orientada, glicolada e aquecida). Observações complementares foram feitas utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Qualidade das Águas

O diagrama de Piper permite observar que as águas exibem composições do tipo bicarbonatadas cálcicas. Só a amostra 24 (água subterrânea) caiu no limite entre os campos de águas bicarbonatadas cálcicas e bicarbonatadas sódicas (Figura 2).

Os parâmetros físico-químicos e os diferentes íons analisados para as águas, entre eles, elementos que representam risco para a saúde, foram comparados com



### LEGENDA

- Águas superficiais de cursos não influenciados pelas mineralizações. Coleta julho/03
- Águas superficiais de cursos não influenciados pelas mineralizações. Coleta março/04
- Águas superficiais de cursos próximos aos depósitos de fluorita. Coleta julho/03
- ▲ Águas superficiais de cursos próximos aos depósitos de fluorita. Coleta março/04
- Águas subterrânea

Figura 2 – Diagrama de Piper de classificação das águas.

os valores máximos permitidos pela Portaria N° 518 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004). A maior parte das águas analisadas encontram-se dentro dos padrões de potabilidade após tratamento convencional.

Os valores de pH estiveram entre 7,3 e 8 na coleta de julho/03, e entre 7,7 e 8,3 na de março/04. Os demais parâmetros de qualidade de água apresentaram variações, respectivamente nas duas ocasiões de coleta, como segue: Eh nos intervalos 452-532 mV e 444-502 mV; condutividade elétrica 0,06-0,21 mS/m e 0,10-0,34 mS/m; OD 8,1-10,3 mg/L e 7,8-10,1 mg/L; temperatura 14,7-18,5 °C e 21,1-27,8 °C. Durante a coleta de março, as concentrações totais de sólidos dissolvidos (TSD) variaram de 0,06 a 0,22 g/L, e os valores de turbidez entre 2 e 45 UTN.

As concentrações de Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sc, Se, Sn, Ti, W e V estiveram abaixo dos respectivos limites de detecção em todas as amostras.

Teores de flúor superiores aos limites permitidos foram detectados nas drenagens próximas à mina de MP. As concentrações de F<sup>-</sup> em água superficial variaram de 0,07 até 2,54 mg/L F<sup>-</sup>, correspondendo os valores mais elevados às amostras localizadas em cursos influenciados pelas duas mineralizações (Figura 3). Cabe destacar aqui que na amostragem de julho/03, planejada para representar o período seco, ocorreram intensas chuvas no dia anterior à coleta, o que gerou a diluição das amostras de água. Portanto, não foi possível determinar os máximos teores de F<sup>-</sup> nas águas da região, ficando a possibilidade de que algum outro curso de água exceda o limite permitido, por exemplo o rio Pinheirinho, onde a concentração de F<sup>-</sup> esteve próxima desse limite.

Para ambas coletas, aquelas amostras com maiores teores de F<sup>-</sup> apresentaram também concentrações mais elevadas de Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup>, elementos com afinidade geoquímica, enquanto os teores mais altos de F<sup>-</sup> nem sempre coincidiram com os maiores de Si<sup>4+</sup>. Nas amos-

tras de água subterrânea (ambas localizadas dentro do ambiente granítico) foram determinados teores de 1,13 e 0,33 mg/L F<sup>-</sup>.

A captação de água realizada pela empresa SANEPAR para posterior tratamento e distribuição à população de Cerro Azul, está localizada no arroio Três Barras, onde foi coletada a amostra 12 que apresentou 0,12 e 0,14 mg/L F<sup>-</sup> nas coletas de julho e março, respectivamente. Os teores de F<sup>-</sup> obtidos nas amostras de água já tratada para consumo foram de 0,84 e 1,02 mg/L F<sup>-</sup> para a cidade de Cerro Azul, em julho e março, respectivamente, e de 0,23 mg/L F<sup>-</sup> para o povoado de Mato Preto em março.

### Análise dos Sedimentos de Drenagem

As amostras de sedimentos apresentaram teores de F entre 330 e 1.300 mg/g. Em geral, as concentrações de F na fração <63 mm foram mais altas que na fração <177 mm, à exceção das amostras próximas da mina Mato Preto (15a e 15b), dada sua proximidade da fonte e a menor distância de transporte a que foram submetidas (Figuras 4 e 5). Destaca-se também que para algumas amostras a diferença entre os teores determinados para as duas frações encontra-se dentro do erro analítico do método.

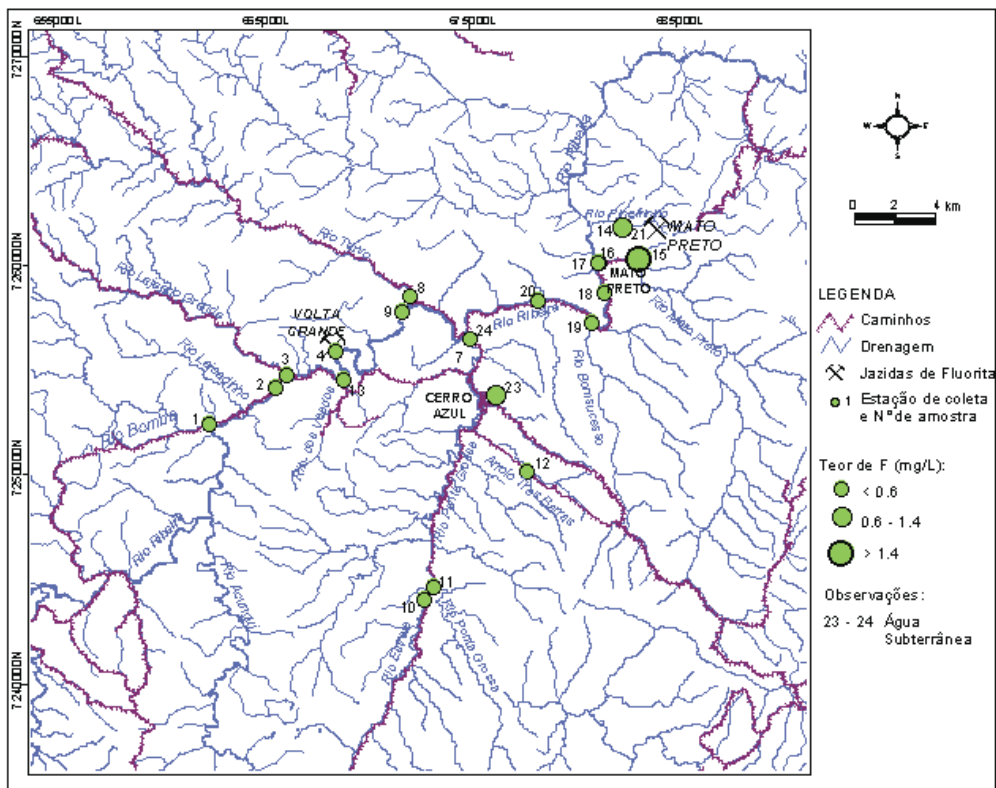


Figura 3 – Mapa de teores de fluoreto em água superficial.

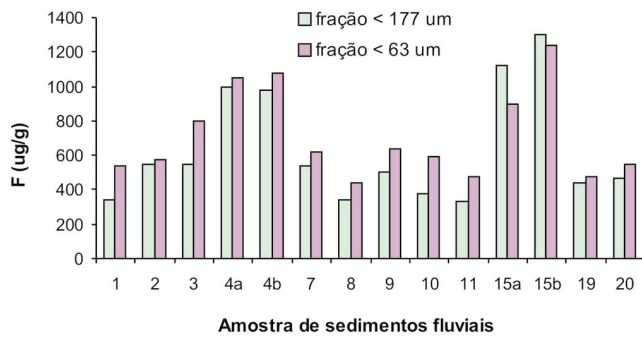


Figura 4 – Teores de flúor nas duas frações granulométricas dos sedimentos fluviais.

Destas fases minerais, as que possivelmente aportam o flúor aos sedimentos seriam hornblenda, illita e esmectita. Nos difratogramas das amostras próximas às áreas mineralizadas não foram identificados os picos da fluorita, o que deve ser devido ao fato de que, nas condições experimentais da análise de difração não são detectadas as fases com concentração menor do 1-2 % em peso. Por este motivo, estas amostras foram também observadas ao MEV, tendo sido constatada a presença da fluorita mediante a realização de mapeamento de elementos por meio de imagens de elétrons retroespalhados. Outras fases minerais identificadas foram apatita (provavelmente fluorapatita), barita, biotita, zircão, rutilo, ilmenita, quartzo, feldspatos e óxidos de ferro.

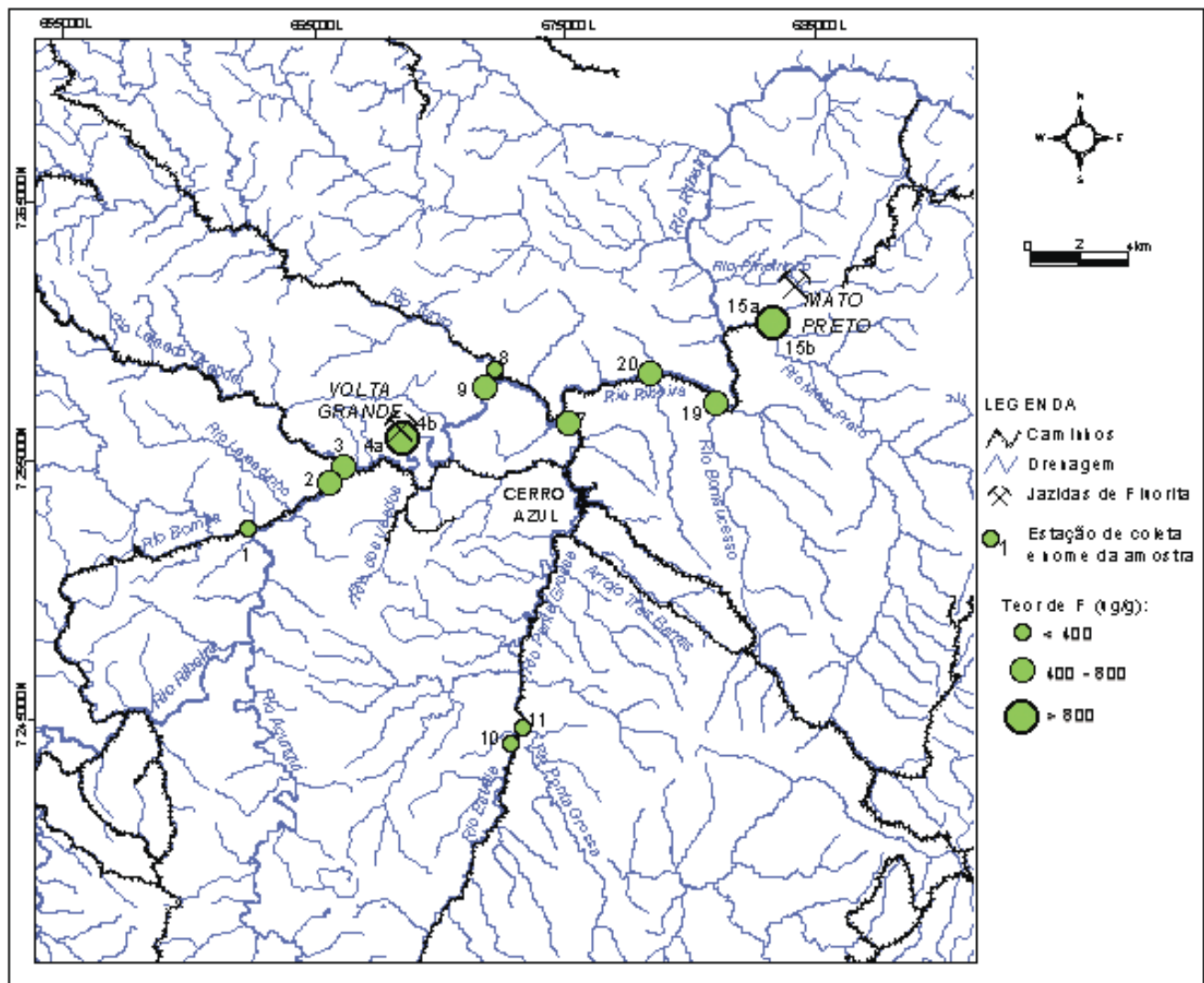


Figura 5 – Mapa de teores de flúor em sedimentos de corrente (fração <177µm).

## CONCLUSÕES

Com relação à qualidade das águas superficiais da região de Cerro Azul, este estudo revelou uma área de risco, localizada nas proximidades da jazida Mato Preto, cujas águas não são adequadas para consumo humano devido às altas concentrações de fluoreto. Por outra parte, foi constatado que os teores de  $F^-$  nas águas distribuídas para consumo na cidade de Cerro Azul e no povoado de Mato Preto foram inferiores ao estabelecido pela legislação.

No caso dos sedimentos de corrente, a fração < 63 mm caracterizou-se por apresentar, em geral, teores mais elevados de F do que a < 177 mm, podendo se explicar isto pela retenção de flúor em minerais de argila (illita e esmectita principalmente) que estão contidas nesta fração granulométrica, além da fluorita, que, dada sua fragilidade, é mais concentrada na fração mais fina. De acordo com a composição mineralógica das rochas da região e dos sedimentos fluviais, as possíveis fontes de F nos sedimentos seriam fluorita e apatita (provavelmente fluorapatita) provenientes das áreas mineralizadas, hornblenda e biotita (e acessórios como apatita e titanita) das rochas graníticas, e illita e esmectita resultantes da alteração dos diferentes minerais e a partir dos metassedimentos silítico-argilosos do Grupo Açungui.

Se bem os resultados mostram que o risco de exposição da população ao fluoreto a partir das águas superficiais é baixo, suspeita-se que os teores de fluoreto nas águas subterrâneas sejam maiores, dado o maior tempo de interação das águas com as formações rochosas. A amostra de água de poço (23), pertencente ao ambiente granítico, apresentou um teor próximo a 1 mg/L  $F^-$ . Especial interesse merecem as águas dos aquíferos localizados nas rochas carbonáticas e alcalino-carbonatíticas, visto que nelas foram registrados os maiores teores de  $F^-$  em águas superficiais. Portanto, no caso da existência de pessoas que possam estar bebendo água subterrânea de poços particulares, recomenda-se a análise prévia dessas águas para  $F^-$  e a avaliação de risco. Resulta de interesse também a determinação dos conteúdos de flúor nos solos, e em alguns cultivos da região, os quais podem estar constituindo outra fonte de ingestão de flúor via alimentação, e aumentando o risco de fluorose nessas populações.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa CNPq e Fapesp pelo financiamento desta pesquisa. Aos diretores da empresa Mineração Nossa Sra. do Carmo Ltda., à MINEROPAR, ao Geol. Ídio Lopes Jr (CPRM-SP) e colaboradores, ao Lab. de Análises Mineraias (LAMIN), ao Lab. de Raios X do Centro de Geociências da Universi-

dade Federal do Pará, à Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), e aos técnicos Dailto Silva e Aparecida Vendemiatto do IG da Unicamp.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLMANN, R.; KORITNING, S. Fluorine. In: WEDEPOHL, K.H. (Ed.). *Handbook of Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1972. Cap 9, 66 pp.
- APAMBIRE, W.B.; BOYLE, D.R.; MICHEL, F.A. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*, Berlin, v. 33, n. 1, p. 13-24, 1997.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Toxicological profil for fluorides, hydrogen fluoride and fluorine*. Disponível em: <<http://www.Atsdr.cdc.gov/tfacts11.html>>. Acesso: mar. 2005.
- BELL, F.G. *Environmental geology: principles and practice*. [Oxford]: Blackwell Science, 1998. 594 p.
- BLARASÍN, M.; CABRERA, A.; PARIS, M.; MATTEODA, E. *Aplicación del análisis factorial y cluster al tratamiento de datos hidrogeoquímicos en la hoja Río Cuarto, Córdoba: memorias del III Congreso Argentino de Hidrogeología y I Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la hidrología subterránea*. Rosario, Argentina: [s.n.], 2003. V.2, p. 309-318.
- BIONDI, J.C.; FELIPE, R.S.; FUJIKAWA, K. *Jazida de fluorita da Volta Grande, Cerro Azul, Paraná (BR): relatório interno*. [Curitiba]: MINEROPAR; NUCLEBRÁS, 1985. 16 p.
- BONORINO, A.G.; ALBOUY, R.; BUNDSCHUH, J. Geoquímica y origen del flúor en el acuífero de la vertiente suroccidental de las Sierras Australes. In: INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROGEOLOGISTS CONGRESS: ground water and human development, 32.; ALHSUD CONGRESS, 6., 2002, Mar del Plata, Argentina. [*Trabajos expuestos*]. [S.l.: s.n.], 2002. p. 126.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Portaria Nº 518*, de 25 de março de 2004. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, Brasília, 2004. 15 p.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA Nº 020/86*. Disponível em: <<http://www.lei.adv.br/020-86.htm>>. Acesso: abril/2005.
- CANGUSSU, M.C.T.; NARVAI, P.C.; FERNANDEZ, R.C.; DJEHIZIAN, V. A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, p. 7-15, 2002.
- CARDOSO, L.; MORITA, M.C.; ALVES, J.C.; LICHT, O.A.B. Anomalia hidrogeoquímica e ocorrência de fluorose dentária em Itambaracá-Pr. In: CONGRESSO

- BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 8., 2001, Curitiba. *Resumos...* Curitiba: SBGq, 2001. 1 CD-ROM.
- COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO SABESP. Resolução SS 293/96 - Qualidade da água. Disponível em: <[www.sabesp.com.br/legislacao/PDF/RSS29396.PDF](http://www.sabesp.com.br/legislacao/PDF/RSS29396.PDF)>. Acesso: 01 abr. 2005.
- DARDENNE, M. A.; RONCHI, L. H.; BASTOSNETO, A. C.; TOURAY, J.C. Geologia da fluorita. In: SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. Teixeira de; COELHO, C.E. Silva (Ed.). *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. [S.l.]: DNPM; CPRM, 1997. v. 4, parte B, p. 479-506.
- FINKELMAN, R.B.; BELKIN, H.E.; ZHENG, B. Health impacts of domestic coal use in China. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, Washington, DC, v. 96, n. 7, p. 3427-3431, mar. 1999.
- GOLDSCHMIDT, V.T. 1970. Fluorine. In: MUIR, A. (Ed.). *Geochemistry*. Oxford: [Clarendon Press], 1970. p. 568-583.
- GUPTA, S.K.; DESHPANDE, R.D. *Depleting Groundwater levels and increasing fluoride concentration in villages of Mehsana District, Gujarat, India: cost to economy and health*. Disponível em: <[www.globenet.org/preceup/pages/ang/chapie/capitali/cas/ind-mehs.htm](http://www.globenet.org/preceup/pages/ang/chapie/capitali/cas/ind-mehs.htm)>. Acesso: 01 mar. 2005.
- HOPKINS, D.M. An improved ion-selective electrode method for the rapid determination of fluorine in rocks and soils. *Journal Research U.S. Geol. Survey*, v. 5, n. 5, p. 589-593, 1977.
- JENKINS, R.E. Geology of the Clugger-Fluorite Deposit, Mato Preto, Parana, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 288-294, 1987.
- LICHT, O.A.B. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil*. 2001. 236 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental)-Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- LICHT, O.A.B.; MORITA, M.C.; TARVAINEN, T. A utilização de dados de prospecção geoquímica de fluorita no primeiro planalto paranaense, na identificação de áreas de interesse para a saúde pública: uma abordagem preliminar. *Geochimica Brasiliensis*, Rio de Janeiro, v. 10, p. 57-69, 1996.
- LICHT, O.A.B.; ARIOLI, E.E.; PIERKARZ, G.F. The multi-level geochemical survey in Paraná State, Brazil. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 30., Beijing. *Documents*. Beijing: [s.n.], 1996 1 CD-ROM.
- LICHT, O.A.B.; PIEKARZ, G.F.; SILVA, J.C.C.DA; LOPES JUNIOR, I. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no Estado do Paraná (hidrogeoquímica – resultados preliminares). *A terra em revista*, Belo Horizonte, v. 3, n. 3, p. 34-46, 1997.
- LOUREIRO, F.E.L.; TAVARES, J.R. Duas novas ocorrências de carbonatitos: Mato Preto e Barra do Rio Itaipapuã. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 13, n. 1, p. 7-11, 1983.
- MARTINI, S.L. *Fluorita de Volta Grande: retrospecto e nova programação: relatório interno*. Curitiba: MINEROPAR, 1985. 12 p.
- MATOS, L.H. *Jazidas de fluorita no Vale do Ribeira*. Curitiba: DNPM, 1989.
- MENEASSE, LN.; FANTINEL, L.M.; KNAUER, L.G.; HORN, A.H.; DUPONT, H.S.J.B.; CASTRO, R.E.L.; FREIRA, A.P.S.; EFIGÊNIA, F.; PAIXÃO, H.H.; CASTILHO, L.; BAZZOLI, N.; SANTOS, C.V.N.; SOUZA, C.A.S.; LÚCIO, P.S. Flúor na água subterrânea e fluorose dental no município de São Francisco, Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 41., 2002, João Pessoa. *Anais*. João Pessoa: SBG Núcleo Nordeste, 2002, p. 554.
- ORTIZ, Ruiz P. Efectos deletéreos de la administración oral de flúor. *Revista de Medicina Interna Concepción*. Concepción, Chile, v. 1, n. 2, 1997.
- RONCHI, L.H.; FELIPE, R.S.; DARDENNE, M.A. O depósito de fluorita de Volta Grande: tipos de minério e sucessão mineral. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987, Curitiba. *Atas...* Curitiba: [s.n.], 1987. v.2, p. 615-622.
- RONCHI, L.H.; TOURAY, J.C.; DARDENNE, M.A. 1995. Complex hydrothermal history of a roof pendant-hosted fluorite deposit at Volta Grande, Paraná (Southern Brazil). *Economic Geology*, Montpellier, VT, v. 90, p. 948-955, 1995.
- SANTOS, R.V.; DARDENNE, M.A. Fluorita de Mato Preto: um caso particular de mineralização de fluorita associada a complexo alcalino carbonatítico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., 1988, Belém. *Anais...* Belém: SBG, 1988. v. 3, p. 1251-1261.
- UNICEF. *UNICEF's position on water fluoridation*. Disponível em: <[www.nofluoride.com/Unicef\\_fluor.htm](http://www.nofluoride.com/Unicef_fluor.htm)>. Acesso: 01 mar. 2005.
- WARREN, C.; BURGESS, W.; GARCIA, M.G. Arsenic and fluoride in quaternary loess and alluvial aquifers at Los Pereyra, Tucumán, Argentina.: aguas subterráneas y desarrollo humano. In: IAH, 32. & ALHSUD, 6. CONGRESS: groundwater and human development. 2002, Mar del Plata. [*Trabajos expuestos*]. Mar del Plata: [s.n.], 2002. p. 91.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Fluoride in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality*. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf)>. Acesso: 01 abr. 2005.

# ESTUDO HIDROGEOQUÍMICO DO FLÚOR NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DAS BACIAS DOS RIOS CASSERIBÚ, MACACÚ E SÃO JOÃO, ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>1</sup>Theodoros I. Panagoulas, [geotheo@uol.com.br](mailto:geotheo@uol.com.br)  
<sup>1</sup>Emmanoel V. da Silva Filho, [geoemma@vm.uff.br](mailto:geoemma@vm.uff.br)  
<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense - UFF

## INTRODUÇÃO

A região estudada (Figura 1) vem experimentando um rápido crescimento demográfico, o que tem resultado numa crescente demanda pelo consumo dos recursos hídricos. Devido, falta e/ou custo de abastecimento público (recentemente começou a construção de uma rede de distribuição de água pela CEDAE), as águas subterrâneas vêm sendo crescentemente exploradas através de poços, sejam rasos ou profundos, com o objetivo de suprir a demanda populacional e de atividades econômicas locais.

Em se tratando de uma área com ocorrências de veios de fluorita (mineral composto de cálcio e flúor), de origem hidrotermal e encaixados em falhas normais ou direcionais, com 1 a 2m de espessura e dezenas de metros de comprimento, as águas subterrâneas dessa região podem apresentar anomalias nas concentrações de certos elementos químicos, entre eles o flúor.

O flúor é um elemento químico cujo principal meio de ingestão humana é pela água potável (mais de 70%) (Bowell *et al.*, 1997 e Plant *et al.*, 2001). Em baixas concentrações (1mg/L) o fluoreto previne ocorrências de ca-

ries dentárias, mas o consumo em altas doses do elemento (> 4 mg/l) pode resultar em problemas de saúde pública (indo desde a fluorose dentária até deformações no esqueleto do indivíduo) (Moller, 1982), além de pro-

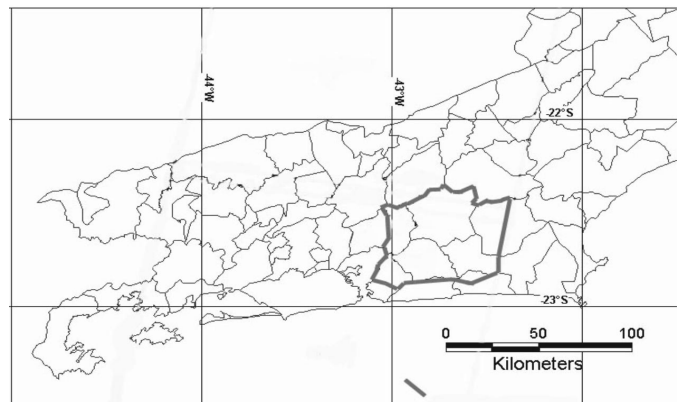


Figura 1 – Mapa do estado do Rio de Janeiro e a área de estudo delimitada.

blemas para o uso do recurso hídrico para outros fins (como irrigação e dessedentação de animais). A relação entre a ocorrência do flúor com problemas de saúde pública é bem documentada em áreas de litologia vulcânica alcalina, como em partes da Índia, Sri Lanka, China e África Oriental (Dissanayake, 1996), pouco se conhece em áreas onde o flúor é de ocorrência hidrotermal (Ferrari *et al.*, 1982; Maddock e Dias, 1989).

Portanto essa região, por suas características geológicas, por seus aspectos de ocupação do solo, e pela ocorrência de fluorose humana e em animais exige um estudo da ocorrência, distribuição espacial e comportamento geoquímico desse elemento com vistas a melhor gestão para utilização da água subterrânea.

## BASE TEÓRICA

Água subterrânea é a água que infiltra nas rochas e solos, caminhando até o nível hidrostático. Como a captação em mananciais superficiais (com nível de qualidade aceitável) encontra-se cada vez mais distante (ex.: a central CEDAE de Imunana, em Magé, para o abastecimento da ETA de Laranjal para a população de São Gonçalo e Niterói), assim como o tratamento de águas de qualidade excessivamente degradada, ou o reuso destas, apresentam crescentes limitações técnicas e econômicas, a utilização das águas subterrâneas constitui a alternativa técnico-econômica mais promissora (Da Silva, 1984).

A água subterrânea é um recurso natural renovável, logo a sua exploração em longo prazo deve ser equilibrada e baseada na recarga natural disponível.

Águas subterrâneas poluídas são definidas como águas subterrâneas em que o total de dissolvidos e suspensos, causados diretamente ou indiretamente pelo homem, é maior que as concentrações máximas permitidas relativo aos limites dos padrões nacionais (como as Resoluções do CONAMA) e internacionais (OMS) para água potável ou para uso em determinadas atividades econômicas.

Como a água subterrânea natural, não afetada pelo homem, pode ter concentrações de alguns elementos que excedam tais limites, a contaminação neste caso pode ser definida por valores que excedam as médias naturais globais dos constituintes envolvidos em determinado manancial (Matthes, 1982).

Partindo desta premissa, deduz-se ser indispensável conhecer a qualidade dos aquíferos dessa região, para que se possa definir a extensão da variação dos constituintes de origem natural, os mecanismos geoquímicos de mobilização desses elementos nas águas, custo/benefício para utilização pela população e sua viabilidade de uso para atividades econômicas específicas.

Numerosos são os possíveis fatores contaminantes de águas subterrâneas (Geraghty & Miller, 1972). Na região em questão, possíveis fontes de contaminação seriam ocorrências de veios de mineral rico em Flúor (Fluorita), ganga e emissão atmosférica de olarias e de mineradoras e o esgoto doméstico e/ou industrial.

Em estudos recentes (Maddock & Dias, 1988 e Maddock & Dias, 1989) na região, detectaram anomalias na concentração de fluoreto em água superficial da ordem de 12,5 mg/L de fluoreto.

O flúor, quando ingerido em baixas concentrações (1 a 3 mg/dia) é recomendado como profilático dentário e para o desenvolvimento apropriado dos ossos. Para ter uma ação eficaz, quase todo o flúor (>90%) deve estar dissolvido em água sob a forma mais abundante: fluoreto. A ingestão de elevadas doses (>40 mg/dia) pode acarretar perda de brilho dos dentes, podendo chegar, em alguns casos, na deficiência esquelética, resultando em dores reumáticas e/ou artrites nos indivíduos (OMS/WHO, 1970).

As concentrações do flúor na natureza variam desde as concentrações-traço, podendo chegar a concentrações elevadas de até 2.800 mg/L, como na África Oriental (Gaciri & Davies, 1993). A concentração do flúor nas águas naturais vai depender de um conjunto de fatores, tais como: temperatura, pH, presença ou não de complexos minerais, íons precipitados e colóides, solubilidade de minerais, capacidade de troca iônica de minerais, a granulometria e o tipo da litologia e o tempo de residência das águas (Apambire *et al.*, 1997).

Minerais que influenciam na variação da concentração hidrogeoquímica do fluoreto são: fluorita, apatita, mica, anfibólio, certos tipos de argilas e a vermiculita. A fluorita é o principal mineral controlador da concentração do fluoreto em águas. O total de fluoreto liberado em águas de baixa força iônica pela dissolução de fluorita é da ordem de 8 a 10 mg/L (Boyle, 1976). Contudo, as concentrações de Ca, Na, hidroxilas e certos complexos iônicos podem alterar essa taxa de dissolução. Estudos têm indicado uma alta correlação negativa entre as concentrações de Ca e de F em águas com concentrações de Ca acima do necessário para a solubilidade do F (Boyle 1976, 1992). Voroshelov (1966) demonstrou que águas com teores altos de Ca condicionam a dissolução de flúor.

O sódio é o elemento que normalmente apresenta uma correlação positiva com o fluoreto em vários tipos de águas subterrâneas, especialmente as com baixas concentrações de Ca. Altas concentrações de Na aumentam a solubilidade do fluoreto nas águas (Apambire, 1997). Tal processo resultará em altas concentrações de fluoreto nas águas (>30mg/L), porém é pouco compreendido quando ocorrem argilas pois o processo envolve uma troca de bases (Ca e Mg por Na) fazendo com que o

pH seja progressivamente deslocado para o campo das águas alcalinas, ocorrendo em bacias sedimentares (Boyle, 1992).

Estudos recentes têm demonstrado que o flúor forma mono e difluor complexos com ETR e que esse mecanismo liberador de flúor em águas não está totalmente compreendido (Sallet *et al.*, 2000 e Schijf & Birne, 1999). A fluorita é um mineral que comumente apresenta concentrações de ETR e Y. Certas ocorrências com concentrações elevadas (acima de 13% do peso total de Y e 14,1% do peso total de Ce) já foram citadas na literatura. Os ETR tendem a substituir o Ca na estrutura do mineral, indicando que um enriquecimento das concentrações tanto os ETR pesados como leves, pode ocorrer. Rochas em depósitos hidrotermais demonstram concentrações de toda a série de ETR e estudos têm demonstrado que razões de ETR, como Tb/Ca vs Tb/La, podem demonstrar se o depósito de fluorita é de origem hidrotermal ou de processos de sedimentação, em virtude do fracionamento de ETR em fluorita (Henderson, 1984). Já em apatitas, minerais secundários na litologia da região, alguns membros do grupo possuem relativa concentração de ETR, mas as fluorapatitas, em geral, possuem baixas concentrações, porém significativas, que variam de 0,01% a 12% (rochas alcalinas). Os ETR substituem o Ca na estrutura das apatitas, formando complexos de Ce e Y (Henderson, 1984). Além disso, o comportamento e complexação dos ETR em águas relacionado com a acidez ou basicidade das águas, principalmente para minerais como a apatita (Johannesson *et al.*, 1996 e Fleet & Pan, 1997) e/ou minerais fosfatados com conteúdo de flúor não está significativamente explicado.

Em virtude disso, a necessidade da realização de análises hidrogeoquímicas de ETR na região se faz importante para que se consiga definir os mecanismos hidrogeoquímicos que disponibilizam o flúor no meio.

## RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

As concentrações obtidas foram plotadas num mapa de isolinhas para análise da distribuição espacial das concentrações do elemento (Figura 2). Observa-se no mapa que as maiores concentrações ( $>6\text{mg.L}^{-1}$ ) foram obtidas entre os municípios de Tanguá e Rio Bonito, região com ocorrências de veios de Fluorita, especialmente para poços profundos. Poços rasos apresentaram baixas concentrações do elemento, sugerindo diluição dessas águas por infiltração de águas de chuva e/ou superficial nesses poços. Observa-se que as maiores concentrações obtidas estão dentro dos padrões máximos estabelecidos de potabilidade pela OMS e MS e, analisando as correlações entre elementos, observa-se uma correlação próxima à negativa entre as concentrações de Ca e de F em águas com concentrações de Ca

acima do necessário para a solubilidade do F (Boyle 1976, 1992). Voroshelov (1966) demonstrou que águas com teores altos de Ca condicionam a dissolução de flúor. Analisando as correlações entre F e Na, elemento que normalmente apresenta uma correlação positiva com o fluoreto em vários tipos de águas subterrâneas, especialmente as com baixas concentrações de Ca, observa-se que as concentrações de Na aumentam a solubilidade do fluoreto nas águas (Apambire, 1997). Tal processo é pouco compreendido quando envolve diversas litologias pois o processo envolve uma troca de bases (Ca e Mg por Na) fazendo com que o pH seja progressivamente deslocado para o campo das águas alcalinas. Baseando-se nos resultados da distribuição espacial das concentrações, pode-se observar que as águas de poços da região encontram-se impróprias para o consumo devido às altas concentrações de flúor presente.

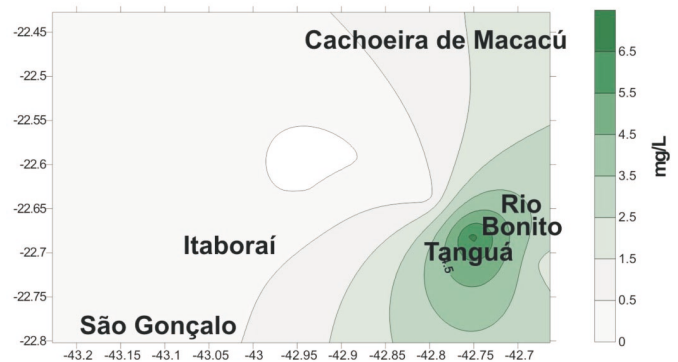


Figura 2 – Distribuição das concentrações de flúor em água subterrânea na região estudada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMPABIRE, W.B. et al. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*, Berlin, v. 33, n. 1, p. 13-24, 1997.
- BOWELL, R.J. et al. Improving water quality assesment and supply. In: WEDC CONFERENCE: "Water and Sanitation for All", 23., 1997, Durban. [*Proceedings*]. Durban: [s.n.], 1997. p. 146-149.
- BOYLE, D.R. Effects of base exchange softening on fluoride uptake in groundwaters of the Moncton Sub-Basin, New Brunckswick, Canada. In: KHARAKA, Y.K.; MAEST, A.S. (Ed.). INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER ROCK INTERACTION, 7., 1992, Rotterdam. *Proceedings...Rotterdam*: [s.n.], 1992. p. 771-774.



- BOYLE, D.R. *The geochemistry of fluorine and its application in mineral exploration*. 1976. 370 p. Tese (Doutorado PhD)-Imperial College of Science and Technology, University of London, London, 1976.
- CHERNET, T. et al. Mechanism of degradation of the quality of natural water in the lakes region of the Ethiopian Rift Valley. *Wat. Res.*, [S.l.], v. 35, n. 12, p. 2819-2832, 2001.
- DISSANAYAKE, C.B. Water quality and dental health in the dry zone of Sri Lanka. In: APPLETON, J.D.; FUGE, R.; MCCALL, G.J.H. (Ed.). *Environmental geochemistry and health*. London: The Geological Society, 1996. p. 131-140. (GSL Special Publications, 113).
- FERRARI, A.L. et al. O pré-cambriano das folhas Itaboraí, Maricá, Saquarema e Baía de Guanabara. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., 1982, Salvador. *Anais*. Salvador: SBG Núcleo Bahia, 1982. v. 1, p. 103-114.
- FLEET, M.E.; PAN, Y. Rare Earth elements in apatite: uptake from H<sub>2</sub>O-bearing phosphate-fluoride melts and the role of volatile components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Oxford, v. 61, n. 22, p. 4745-4760, nov. 1997.
- FLUORIDES and human health. Geneva: World Health Organization, 1970. (WHO Monograph Series, n. 59).
- GACIRI S.J.; DAVIES, T.C. The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *J. Hydrol.* Amsterdam, v. 143, n. 3-4, p. 395-412, mar. 1993.
- GERAGHTY, J.J.; MILLER, D.W. Groundwater contamination: an explanation of its causes and effects: a special report. New York: Geraghty & Miller Inc., 1972. 15 p.
- HENDERSON, P. (Ed.). *Rare Earth geochemistry*. Oxford: Elsevier, 1984.
- JOHANNESSON, K.H. et al. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth and Planet Science Letters*, Amsterdam, v. 139, n. 1-2, p. 305-319, mar. 1996.
- MADDOCK, J.E.L.; DIAS, R.B. Hydrogeochemical prospecting for fluorite in the Serra do Mar, Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2., 1989, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: SBGq; CPRM; DNPM, 1989. p. 61-68.
- MADDOCK, J.E.L.; DIAS, R.B. Prospecção hidrogeoquímica para fluorita, no Estado do Rio de Janeiro. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3., 1985, Ouro Preto. *Anais*...Ouro Preto: Revista da Escola de Minas, ano LII, v. XLI, n. 1-4, p. 174-188, 1989.
- MAGALHÃES, M. *Levantamento de poluição com Flúor em pastagens de gado nas vizinhanças de olaria – Município de Itaboraí- RJ*. 1982. 60 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica)-Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1982.
- MATTHES, G. *The Properties of groundwater*. New York: John Wiley & Sons, 1982. 406p.
- MOLLER, I. Fluoride and fluorosis. *International Dental Journal*, London, v. 32, p. 135-147, 1982.
- PLANT, J. et al. Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, Oxford, v. 16, n. 11-12, p. 1291-1308, Sep. 2001.
- RIO DE JANEIRO (Estado). Departamento de Recursos Minerais. Fluorita de Tanguá. *Boletim Técnico nº 01*. Niterói, 1982.
- SALLET, R. et al. Fluorite <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr and REE constraints on fluid-melt relations, crystallization time span and bulk *D* of evolved high-silica granites: Tabuleiro granites, Santa Catarina, Brazil. *Chemical geology*, Amsterdam, v. 164, n. 1-2, p. 81-92, mar. 2000.
- SCHIJF, J.; BYRNE, R.H. Determination of stability constants for the mono- and difluoro-complexes of Y and the REE, using a cation-exchange resin and ICP-MS. *Polyhedron*, Oxford, v. 18, n. 22, p. 2839-2844, Sep. 1999.
- SERRANO, M.J.G. et al. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects on aluminum. *Chemical Geology*, Amsterdam, v. 165, n. 3-4, p. 167-180, Apr. 2000.
- SILVA, A.B. da. Evolução Química das Águas Subterrâneas. *Revista Águas Subterrâneas*, São Paulo, v. 8, p. 5-12, 1985.
- STANDARD methods for the examination of water and wastewater*. 16 ed. Washington: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation, 1985. 1134 p.
- VOROSHELOV, Y.V. Geochemical behaviour of fluorine in the groundwaters of the Moscow Region. *Geochem. Int.*, Silver Spring, MD, v. 2, p. 261, 1966.

# MERCÚRIO – OCORRÊNCIAS NATURAIS NO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

<sup>1,2</sup>Rafael A.B. Plawiak, [rafaelbp@geologist.com](mailto:rafaelbp@geologist.com)

<sup>1</sup>Otávio.A.B. Licht, [otavio@pr.gov.br](mailto:otavio@pr.gov.br)

<sup>2</sup>Eleonora M.G. Vasconcellos, [eleonora@ufpr.br](mailto:eleonora@ufpr.br)

<sup>3</sup>Bernardino.R. Figueiredo, [berna@ige.unicamp.br](mailto:berna@ige.unicamp.br)

<sup>1</sup>Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR

<sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná – UFPR

<sup>3</sup>Universidade de Campinas - UNICAMP

## INTRODUÇÃO

Os levantamentos geoquímicos regionais realizados no Estado do Paraná, Brasil setentrional, indicaram algumas extensas anomalias positivas de mercúrio. Uma delas, identificada no levantamento geoquímico de sedimentos ativos de drenagem (SAD), mostrou uma boa concordância geográfica com algumas estruturas tectônicas profundas que cortam as rochas ígneas da Bacia do Paraná (Grupo São Bento - Mesozóico) que ainda apresentam muitas fontes e surgências de águas termais. Por outro lado, o levantamento geoquímico de solos – horizonte B (SOLO) mostrou uma anomalia regional bem ajustada com horizontes ricos em carbono e carvão da seqüência de rochas sedimentares da Bacia do Paraná (Grupos Paraná, Itararé e Passa Dois - Paleozóico). Em outro contexto geológico relacionado com o Proterozóico, ambos os levantamentos, mas principalmente SOLO, mostraram que os conhecidos depósitos e mineralizações de Pb-Zn do vale do rio Ribeira podem ser responsáveis por essa anomalia geoquímica.

Essas concordâncias geológico-geoquímicas permitiram aos autores construir as seguintes hipóteses de trabalhos: (a) mobilização do metal contido em horizontes favoráveis da seqüência sedimentar da Bacia do Paraná por meio de águas termais migrando através de falhas profundas, seguido pela deposição do metal na superfície e (b) associação aos processos mineralizadores de Pb-Zn-Ba do vale do rio Ribeira.

## OBJETIVOS

Os objetivos principais da fase atual da pesquisa foram compilar os dados disponíveis sobre a presença de mercúrio no Estado do Paraná (Figura 1), relacionado com condicionamentos geológicos diversos, que possam justificar e dar o suporte necessário às hipóteses genéticas das anomalias geoquímicas na superfície e em escala regional (levantamento geoquímico por sedimentos ativos de drenagem – SAD, e levantamento geoquímico de solos – horizonte B – SOLO) e também em escala de detalhe (região do Salto do Itararé – SOLO (Figura 2) e região de Palmeira – SAD (Figuras 3).



Figura 1 – Localização do Estado do Paraná.

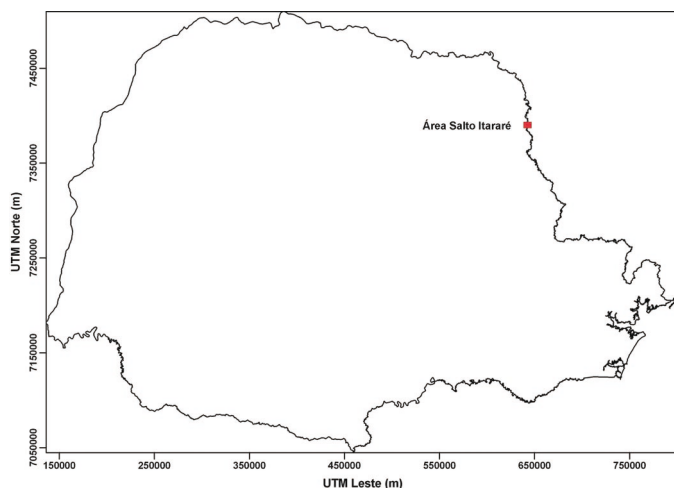


Figura 2 – Localização da área do Salto do Itararé no Estado do Paraná.

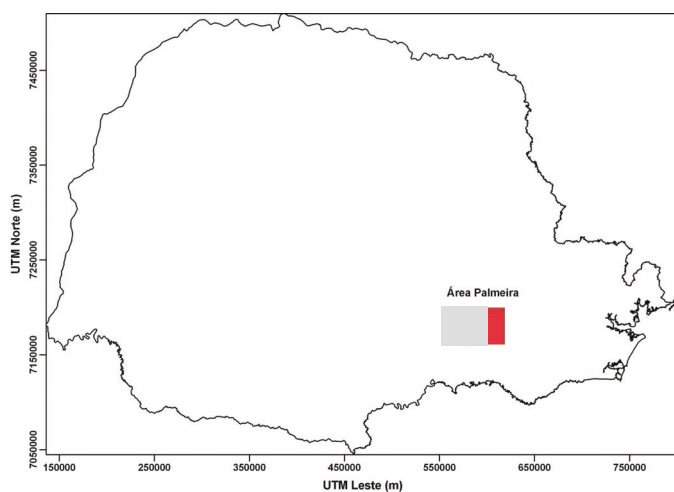


Figura 3 – Localização da área de Palmeira no Estado do Paraná.

## HISTÓRICO

A pesquisa realizada mostrou que, desde o começo do século XIX, são muitas as referências feitas ao mercúrio em diversas localidades do Estado do Paraná.

Ferreira (1885) refere-se a uma “mina de mercúrio” que em 1842 foi encontrada na região de Palmeira, próximo do rio Castelhanos, um afluente da margem direita do rio Iguazu (Figura 4). “Palmeira – Freguezia do município de Ponta Grossa, na Comarca deste nome. No rio Castelhanos, distante 13 kilometros da Freguezia, existe uma mina de azougue, a qual tendo sido descoberta em 1842, foi mais tarde examinada pelos engenheiros Kellers, Pai e Filho, que acharam-na importante. A respeito de semelhante assumpto, eis o que informa o Dr. Paulo José d’Oliveira nas sua memória (sic) publicada em outro lugar: ‘O córrego em cujo leito foi encontrado o azougue em questão, tem sua nascente em um banhado formado por

um olho d’água e mais abaixo encontram-se algumas pedras soltas entre as quaes em tempo de secca colhe-se o dito mineral com facilidade. Assevera o Barão de Tibagy que um naturalista que alli tocou, dissera-lhe que a mina era muito rica, e já alli em outra ocasião obtivera-se com facilidade, a pedido delle Barão, meia libra de azougue.” O mesmo autor refere mais adiante “ Sobre a existência de minas de mercúrio na Província é impossível ter hoje a menor duvida. Já se tem enviado amostras do celebre metal fluido a várias Exposições. Os Engenheiros alle-mães Kellers, pai e filho, examinaram a mina, que fica a 13 kilometros de Palmeira.” Finalmente, o autor faz a seguinte referência “Manoel de Assis Drumond e Bernardo Pinto de Oliveira – Decreto nº 6246 de 12 de Julho de 1876 – Concede-lhes permissão para explorar azougue na Villa da Palmeira. Esta concessão foi prorogada (sic) pelo Decreto nº 6876 de 20 de Julho de 1878, e depois ainda pelo de nº 7392 de 31 de Julho de 1879.”

Na Coleção de Leis do Império do Brasil - 1876, Actos do Poder Executivo encontra-se o Decreto nº 6246 de 12 de Julho de 1876 no qual a Princesa Imperial Regente concede à Manoel de Assis Drumond e Bernardo Pinto de Oliveira a autorização para explorarem minas de azougue na Província do Paraná. Já o Decreto nº 6976 de 20 de Julho de 1878, prorroga essa concessão por um ano (Figura 5).

Oliveira (1927) revela que nas investigações feitas no vale do rio Ivai, foram encontrados grãos de cinábrio (HgS) nas marmitas escavadas pela água no leito do rio constituído de arenitos do Grupo Itararé (Paleozóico). A transcrição é a seguinte “A presença de mercúrio foi assinalada no córrego dos Castelhanos, affluente da margem direita do rio Iguassú, no município de Palmeira. A primeira notícia appareceu no relatório dos engenheiros

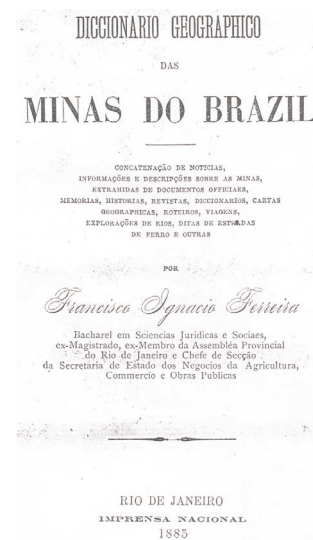


Figura 4 – Capa do “Diccionario Geographico das Minas do Brazil” (Ferreira, 1885).

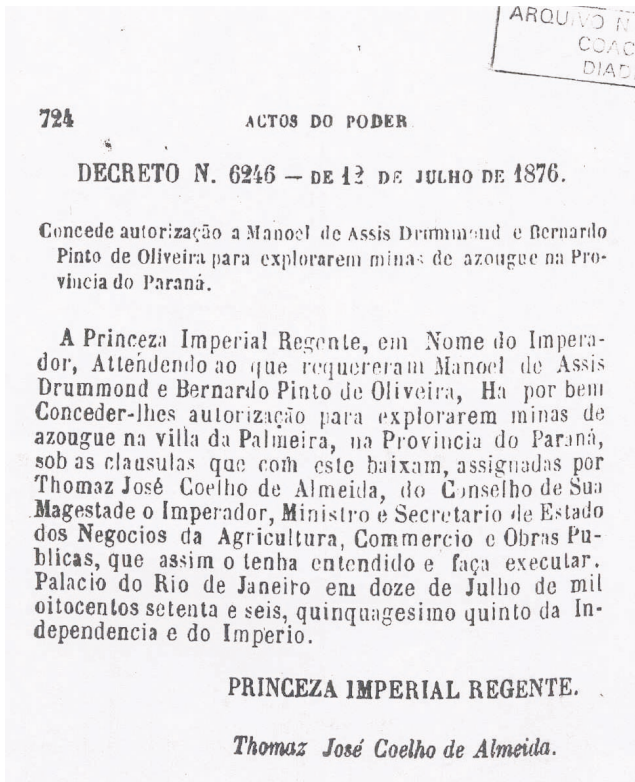


Figura 5 – Decreto Imperial nº 6246 - 12 de Julho de 1876, para exploração de mercúrio na “Villa de Palmeira” (Arquivo Nacional).

*Keller sobre a exploração do rio Ivahy. Levados por observações mal-feitas fizeram a descrição da jazida. Gostas do metal foram encontradas em caldeirões abertos em arenito da série Itararé. Em 1902, os Drs. F. de Paula Oliveira e Eugenio Elmo fizeram o exame bastante minucioso dessa região, tendo estudado quase todos os arroios, quer da Restinga Secca ao Porto Amazonas no Iguassu. As investigações foram negativas, porém o Dr. Elmo asseverou-me que havia encontrado alguns grãos de um mineral que depois de analysado revelou sulfureto de mercúrio-cinábrio. Quanto ao mercúrio nativo nada envcontraram.”*

O Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM concedeu em 1935, o Manifesto de Mina nº 3127 para mercúrio na região do Salto do Itararé. O documento original não foi encontrado nos arquivos do DNPM.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Buscando confirmar essas referências históricas sobre a ocorrência de mercúrio no Estado do Paraná, alguns levantamentos geoquímicos foram realizados pela Mineração do Paraná S.A. - MINEROPAR em diferentes épocas.

Em 1984, na margem direita do rio Parapanema, município de Salto do Itararé, em malha regular com linha base orientada N75E, transversais espaçadas de 110 m e amostras a cada 45 m, foram coletadas 75 amostras de

solo (horizonte B) (MINEROPAR, inédito, *apud* Plawiak *et al.*, 2004). A fração < 0,177mm (<80 #) das amostras de solo foi analisada em laboratório comercial pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica com vapor frio.

Em 2003, no município de Palmeira, 70 km a oeste de Curitiba, foram coletadas 17 amostras de sedimentos ativos de drenagem nas bacias que compõem as cabeceiras dos rios Tibagi e Iguaçu (MINEROPAR e Instituto Evandro Chagas – ECI, inédito, *apud* Plawiak *et al.*, 2004). A área das bacias variou entre 10 e 60 km<sup>2</sup>. As amostras foram analisadas pelo Laboratório de Toxicologia, Seção de Meio Ambiente do ECI, em duas frações granulométricas <0,104mm (< 150 #) e < 0,062 mm (< 230 #), pela técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica com vapor frio.

A distribuição do mercúrio em escala regional, foi identificada por dois levantamentos de densidade ultra-baixa, que obedeceram aos padrões estabelecidos para o Global Geochemical Reference Network – GGRN. O primeiro Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade (Licht, 2001), foi baseado na coleta de 696 amostras de sedimentos ativos de drenagem representando praticamente todas as bacias hidrográficas do Paraná, a partir das quais foram produzidas 39 amostras compostas representando as células GGRN (Figura 6). O segundo Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade foi baseado na coleta de 307 amostras do horizonte B dos solos (Licht & Plawiak, 2005), representativas de todo o território do Paraná, a partir das quais foram compostas 43 amostras representando as 43 células GGRN (Figura 7).

Os dados geoquímicos de Hg de ambos levantamentos regionais, foram obtidos pela técnica de Espectrofotometria de Fluorescência Atômica com vapor frio no Laboratório do Institute of Geophysical and Geochemical Exploration - IGGE, Langfang, Hebei, China.

Os mapas geoquímicos foram superpostos ao Modelo Digital do Terreno - MDT do Paraná, construído com cerca de 900.000 pontos de altitude digitalizados das cartas planialtimétricas em escala 1:250.000 publicadas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. O MDT foi projetado com azimute 345°, inclinação de 45°, fonte luminosa com ângulo horizontal de 135° e vertical 45°. Foi usado o sistema de coordenadas UTM, com o datum horizontal SAD69 e meridiano central 51°.

Para explicar a distribuição do mercúrio à superfície, permitindo correlações geográficas com a geologia e com os principais lineamentos tectônicos, foi construído um Sistema de Informações Geográficas – SIG, com diversos temas como o mapa geológico simplificado do Paraná (Figura 8) (MINEROPAR, 1986), os principais lineamentos tectônicos do estado (Figura 9) (simplificado de Zalán *et al.*, 1987) e os dados obtidos pelos levantamentos geoquímicos regionais e de detalhe. Subsidiaria-

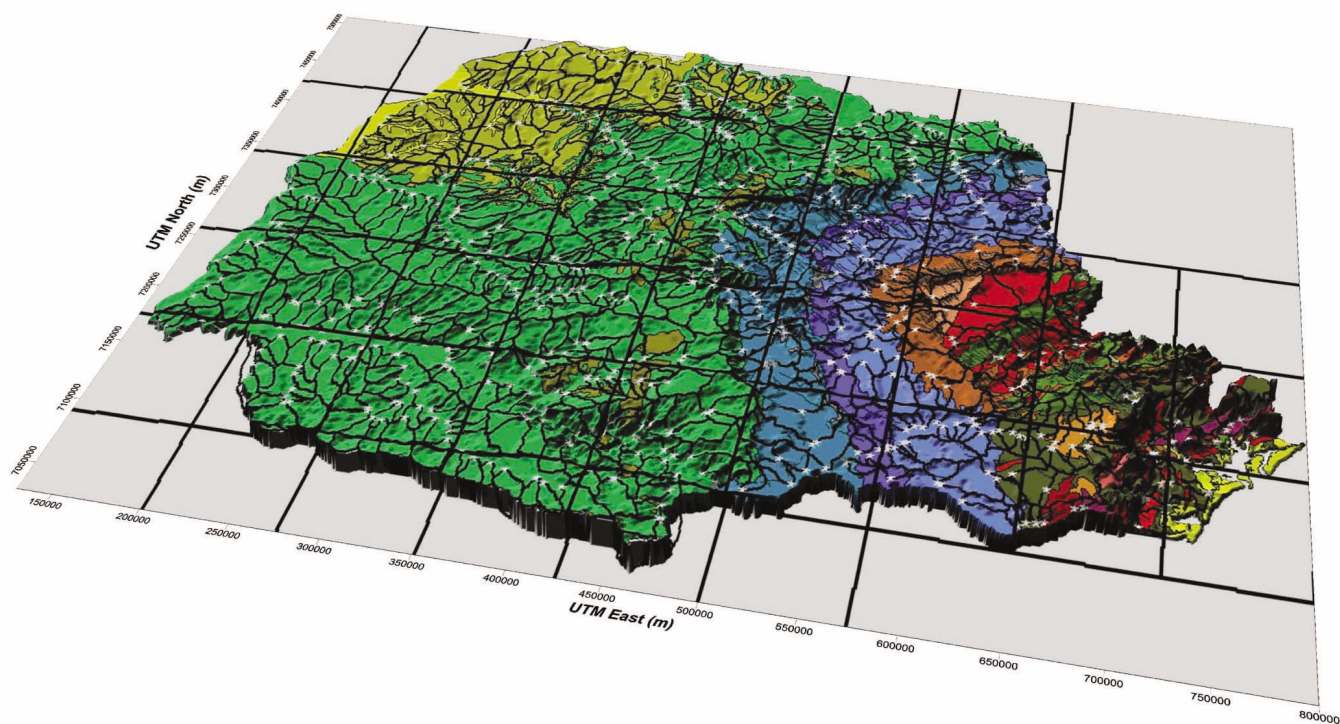


Figura 6 – As células GGRN, as 696 amostras de sedimentos ativos de drenagem e respectivas bacias hidrográficas (modif. Licht, 2001).

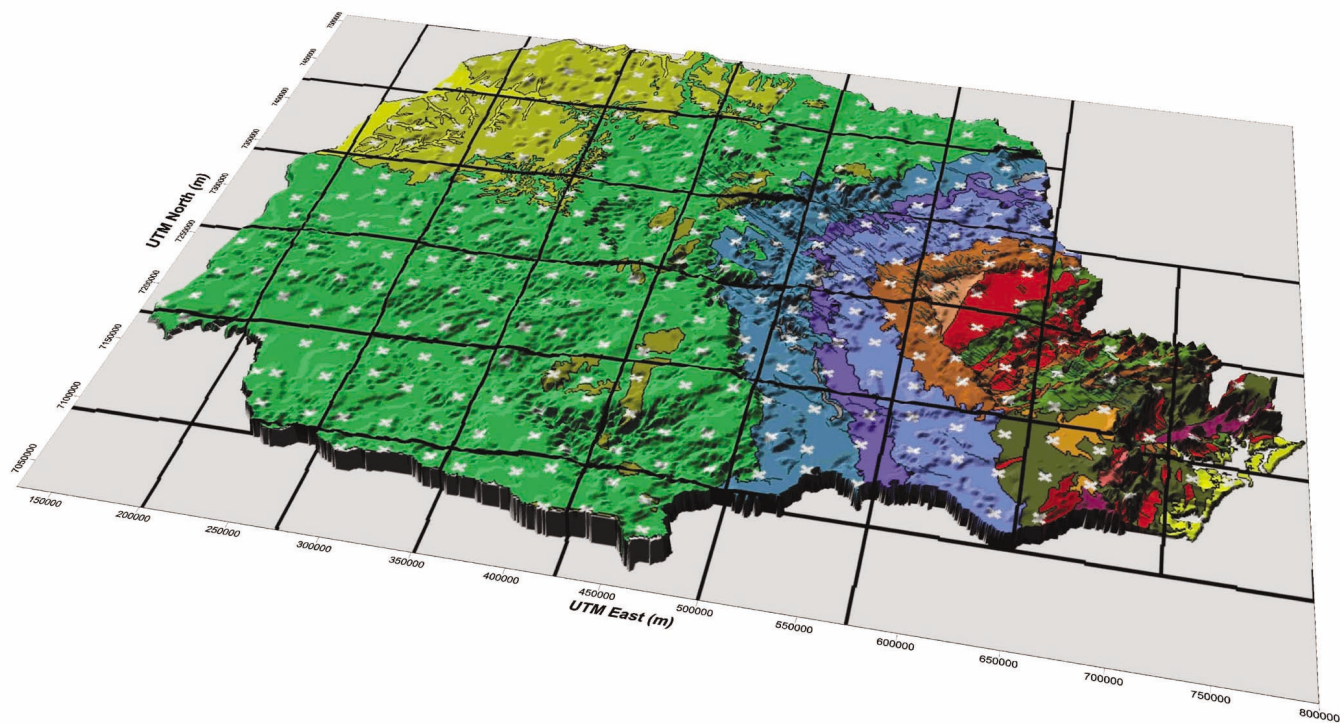


Figura 7 – As células GGRN e as 307 amostras de solo – horizonte B (Licht and Plawiak, 2005).

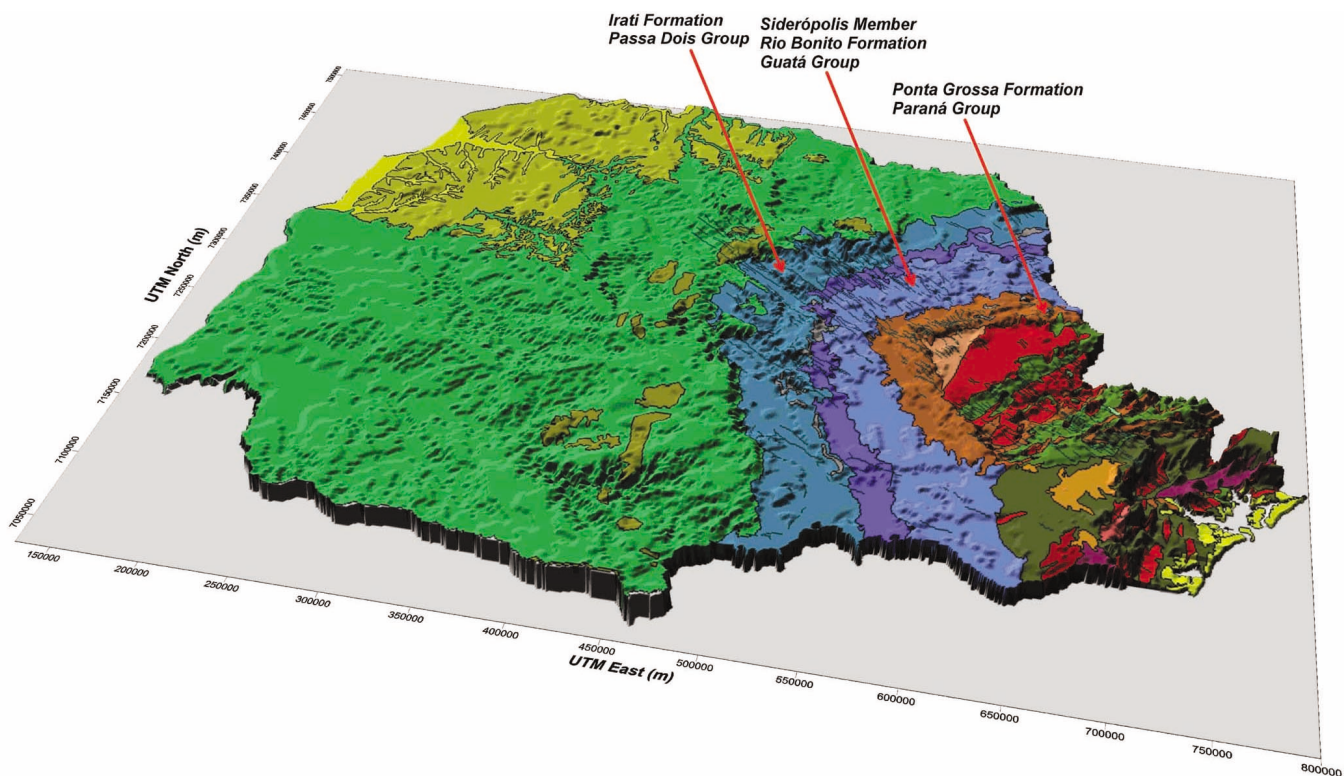


Figura 8 – Mapa geológico simplificado do Estado do Paraná (modif. MINEROPAR, 1986).

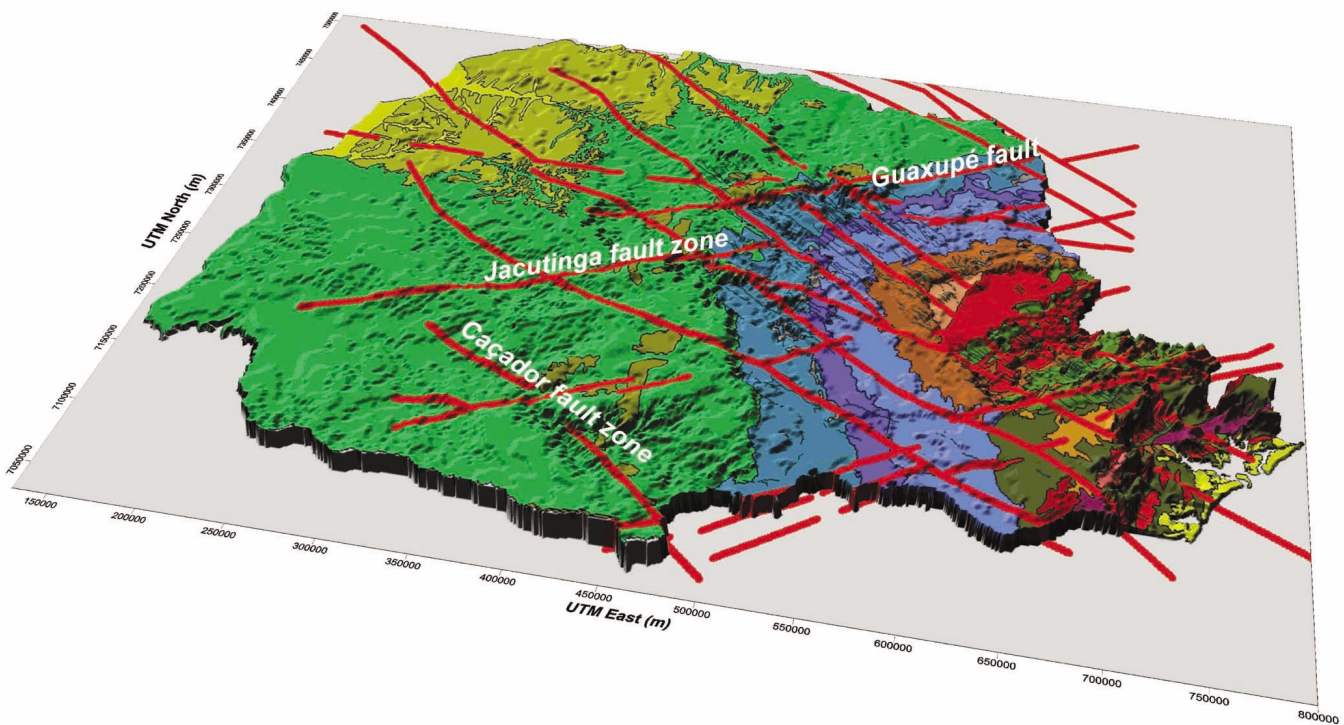


Figura 9 – Os principais lineamentos tectônicos do Estado do Paraná (modif. Zalán et al., 1987).

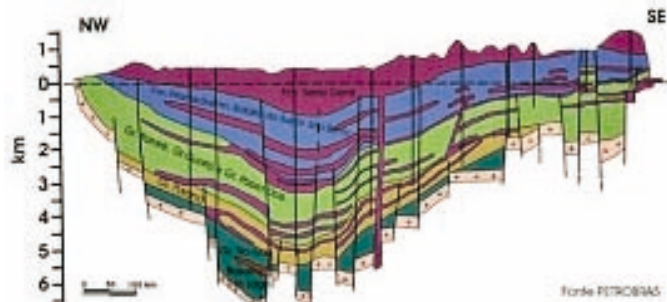


Figura 10 – Secção esquemática NW-SE da Bacia do Paraná (Bizzi *et al.*, 2001).

mente foi usada a secção geológica esquemática NW-SE da Bacia do Paraná (Figura 10) (Bizzi *et al.*, 2001).

## RESULTADOS

Diversas anomalias de mercúrio podem ser observadas nos mapas geoquímicos (regionais ou de detalhe) que cobrem o território paranaense.

Teores relativamente elevados de mercúrio ocorrem em ambas as frações granulométricas das amostras coletadas na região de Palmeira (N=17) nas cabeceiras do rio Tibagi. O teor médio na fração < 150 # é 30 mg/kg Hg com valores mais elevados entre 41 e 62 mg/kg Hg (Figura 11). Na fração < 230 #, o teor médio é 27 mg/kg Hg, com os valores mais elevados entre 29 e 67 mg/kg Hg (Figura 12).

A média dos valores significativos (mais elevados que o limite de detecção) (N = 10) das amostras de solos de Salto do Itararé é de 56 mg/kg Hg com o valor mais elevado de 80 mg/kg Hg na porção centro-oeste da malha de amostragem (Figura 13). As outras amostras (N = 65) mostraram teores de mercúrio menores que o limite de detecção de 5 mg/kg Hg.

O teor médio das amostras GGRN-SAD é de 33,34 mg/kg Hg. Os teores mais elevados, entre 49,47 e 53,08 mg/kg Hg, estão localizados na região sudoeste do estado do Paraná e alinhados segundo a direção N53W, praticamente restritos ao vale do rio Iguaçu e coincidentes com a zona de falha de Caçador (Figura 14).

A média dos teores de mercúrio nas amostras GGRN-SOLO é de 60,90 mg/kg Hg. A grande estrutura geoquímica regional alinhada com a Falha de Caçador, evidente no mapa geoquímico de GGRN-SAD, não é mais observada com tanta clareza devido a elevação geral dos teores de fundo (entre 80,91 e 167,5 mg/kg Hg) (Figura 15). Essa elevação da média regional dos teores de Hg é em grande parte causada pelo efeito dos processos mineralizadores (Pb-Zn-Ba) que ocorreram no vale do rio Ribeira, fato já identificado por Daitx (com. pes. Elias C. Daitx, 2004) que foram acompanhados de

altos teores de mercúrio no minério de Pb-Zn (14.000 mg/kg Hg) e na ganga de barita.

Nos levantamentos geoquímicos regionais, os teores médios de mercúrio sobre as rochas ígneas da Bacia do Paraná (Formação Serra Geral) estão entre 42,73 e 49,47 mg/kg Hg nas amostras GGRN-SAD e entre 69,04 e 80,91 mg/kg Hg nas amostras GGRN-SOLO e, grosso modo, têm controle estrutural, já que coincidem com as falhas de Guaxupê e Jacutinga (N60E).

## CONCLUSÕES

As grandes estruturas geoquímicas regionais podem ser entendidas como sendo a expressão, em superfície, da interação de diversos fatores geológicos e geoquímicos. Algumas hipóteses devem ser investigadas para estabelecer a veracidade das relações de causa-efeito do mercúrio com a geologia e com as estruturas tectônicas.

Uma importante linha de pesquisa diz respeito à mobilização do Hg contido nos horizontes ricos em carbono da seqüência sedimentar da Bacia do Paraná. As unidades litoestratigráficas que contém rochas geoquimicamente favoráveis à acumulação de Hg são especialmente: a) Formação Ponta Grossa, Grupo Paraná; b) Membro Siderópolis, Formação Rio Bonito, Grupo Guatá; c) Formação Irati, Grupo Passa Dois. A mobilização do mercúrio a temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 40°C) pode ocorrer por atividade hidrotermal remanescente e residual, ao longo das zonas de falha Caçador (NW), Guaxupê (NE) e Jacutinga (NE), que cortam essas unidades sedimentares em profundidade.

Muitas fontes e surgências de água termal são conhecidas no sudoeste do Paraná, o que reforça a possibilidade de migração de fluidos de regiões profundas da Bacia do Paraná, com temperaturas capazes de mobilizar e transportar Hg para a superfície, onde o metal seria precipitado pela queda abrupta de temperatura. Conclusões similares acerca da presença de Hg em fontes de água termal foram obtidas por Bingqiu & Hui (1995).

Na região do Salto do Itararé, as falhas de Guaxupê e Jacutinga podem ser as estruturas responsáveis pela mobilização do Hg. Na região de Palmeira, a anomalia geoquímica na superfície deve ter algum relacionamento com a intersecção da zona de falha de Cândido de Abreu/Campo Mourão com a zona de falha da Lancinha/Cubatão.

Caso se confirme essa hipótese, podem ser esperadas remobilizações de Hg por águas quentes a partir da seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná, particularmente nos horizontes ricos em carbono, folhelhos com óleo e depósitos de carvão, por meio das zonas

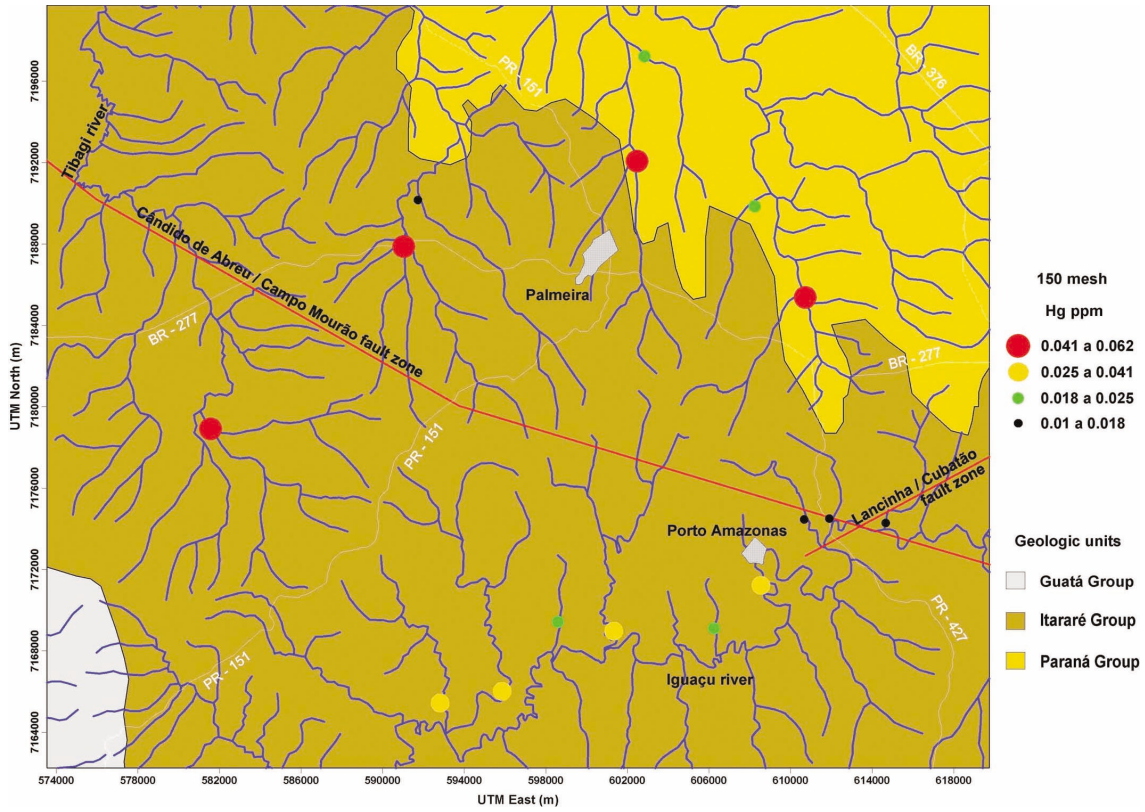


Figura 11 – Mapa geoquímico do Hg na fração < 150 # de amostras de sedimentos ativos de drenagem da região de Palmeira.

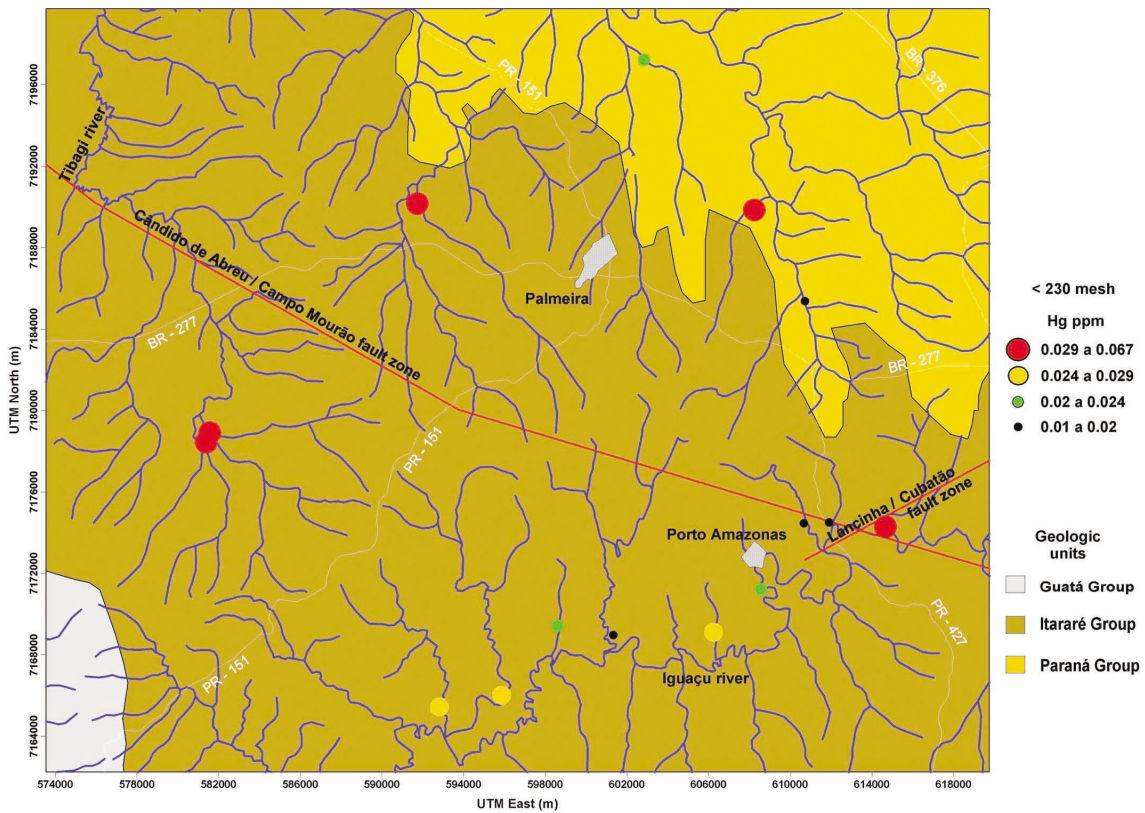


Figura 12 – Mapa geoquímico do Hg na fração < 230 # de amostras de sedimentos ativos de drenagem da região de Palmeira.



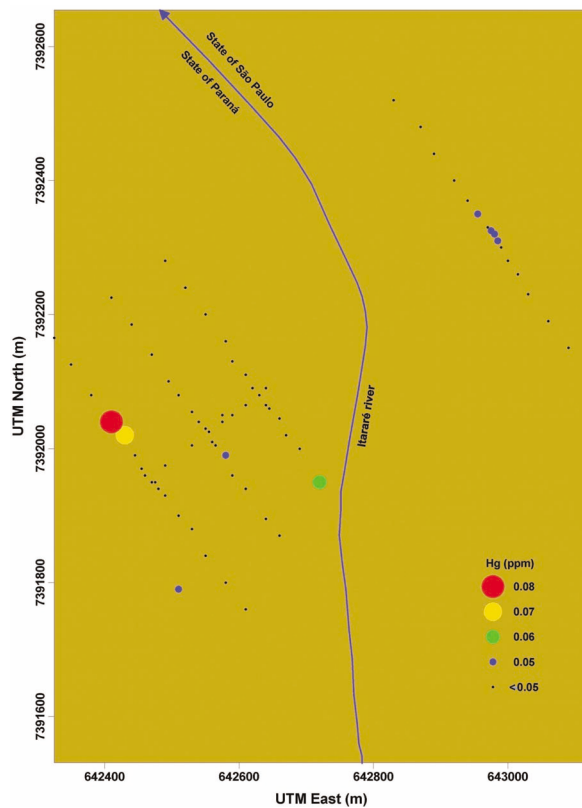


Figura 13 – Mapa geoquímico do Hg na fração < 150 # de amostras de solo da região de Salto do Itararé.

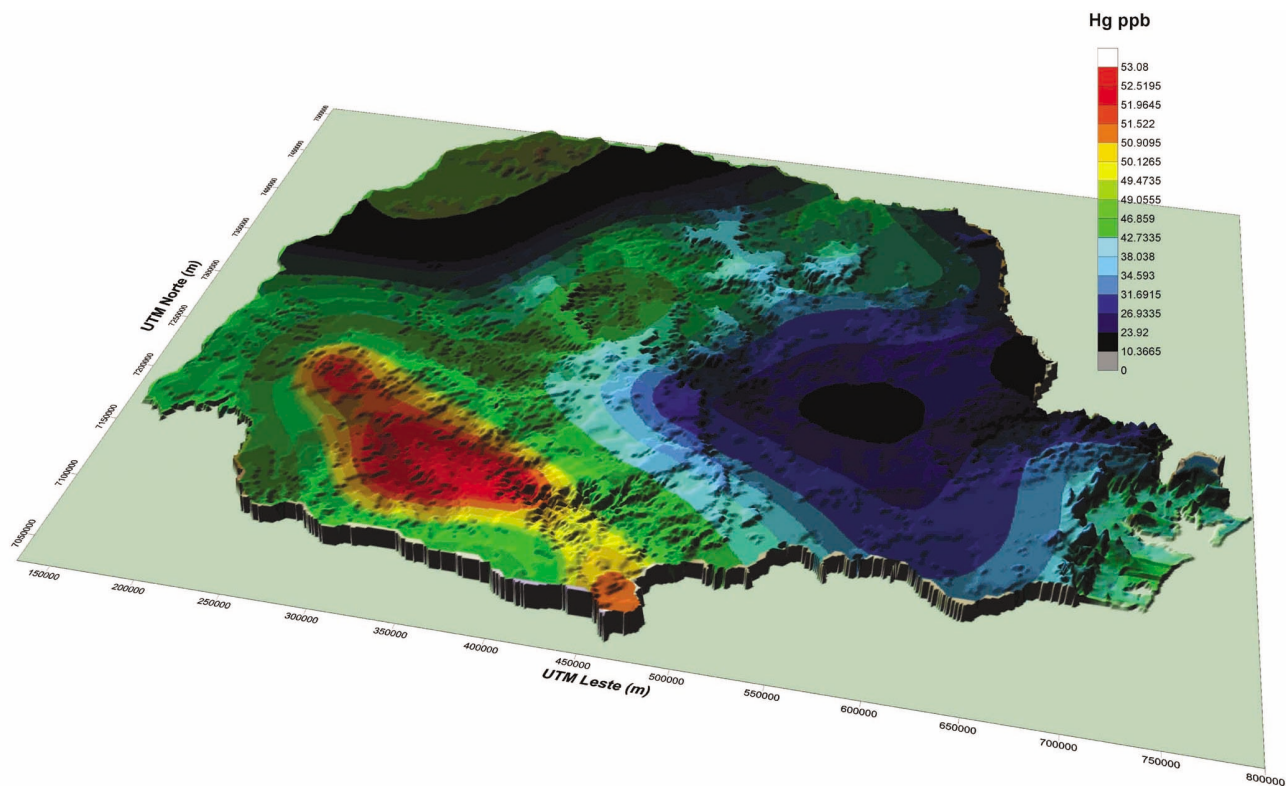


Figura 14 – Mapa geoquímico do Hg (mg/kg) nas células GGRN – SAD.

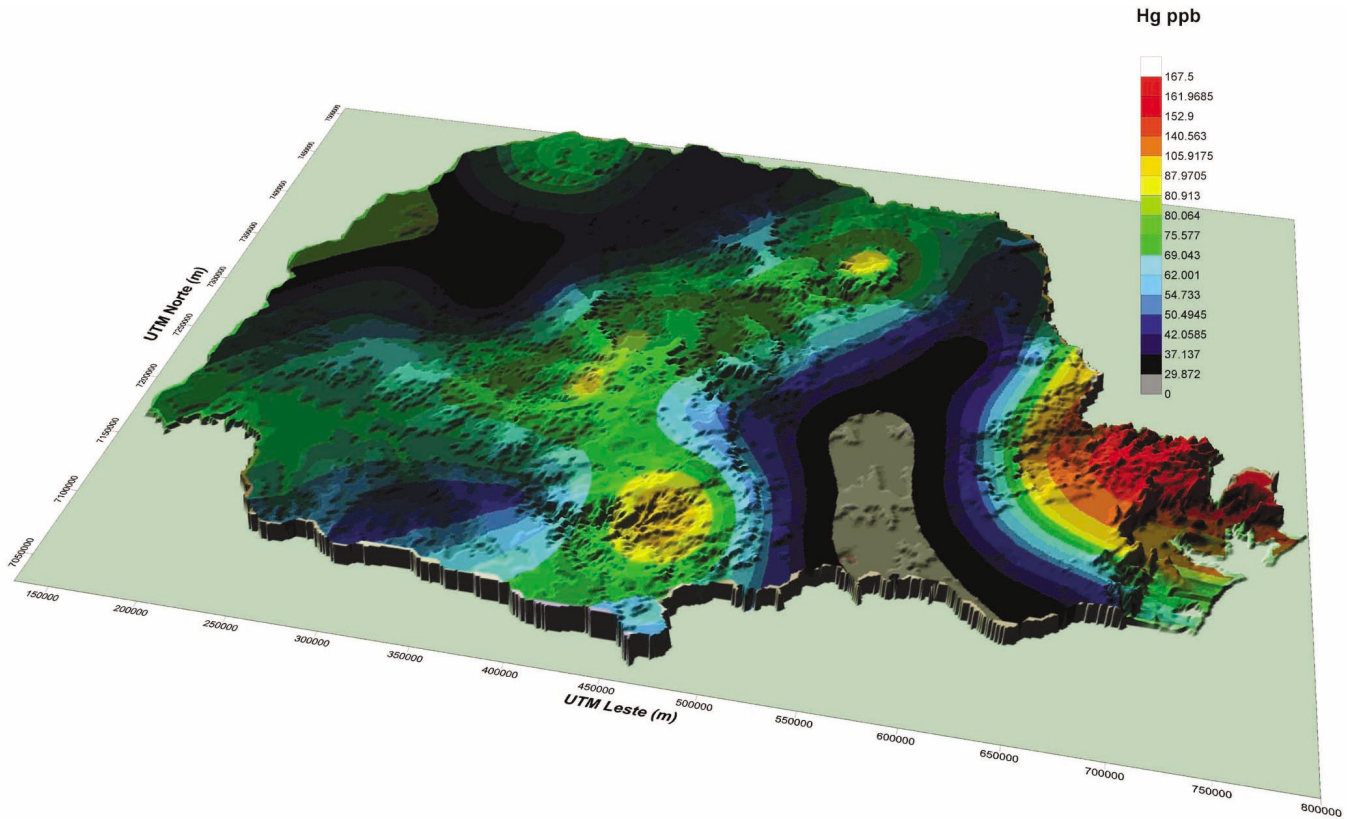


Figura 15 – Mapa geoquímico do Hg (mg/Kg) nas células GGRN - SOLO (horizonte B).

de falha de Caçador, falhas de Guaxupé e Jacutinga e a intersecção da zona de falha de Cândido de Abreu/Campo Mourão com a zona de falha da Lancinha/Cubatão.

Finalmente, as relações de causa-efeito, entre as grandes áreas anômalas da região do vale do rio Ribeira e os processos mineralizadores a Pb-Zn-Ba devem merecer atenção especial, particularmente considerando o risco à saúde da população nas vizinhanças da área da antiga usina de beneficiamento de minério e fundição de concentrado de Adrianópolis.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Presidente Dr. Eduardo Salamuni e Diretor Técnico Rogério da Silva Felipe, pela autorização na divulgação de dados do acervo da MINEROPAR.

Ao Dr. Edilson da Silva Brabo, Instituto Evandro Chagas, pelas determinações de mercúrio realizadas nas amostras de sedimentos ativos de drenagem da região de Palmeira.

À Sra. Kátia Borges e ao Sr. Antonio Carlos G. Valério, do Arquivo Nacional, pela pesquisa e localização de documentos do século XIX.

Ao Dr. Paulo Roberto Amorim dos Santos Lima pela gentileza em enviar cópia do *Diccionario Geographico das Minas do Brazil (Ferreira, 1885)* de sua biblioteca particular.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BINGQIU, Z.; HUI, Y. The use of geochemical indicator elements in the exploration for hot water sources within geothermal fields. *Journal of Geochemical Exploration*, Amsterdam, v. 55, n. 1-3, p. 125-136, 1995.
- BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; GONÇALVES, J.H.; BAARS F.J.; DELGADO, I.M.; ABRAM, M.B.; LEÃO NETO, R.; MATOS, G.M.M.; SANTOS, J.O.S. *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: sistema de informações geográficas - SIG e mapas na escala 1:2.500.000*. Brasília: CPRM, 2001. 4 CD-ROMs.

- FERREIRA F.I. *Diccionario Geographico das Minas do Brazil*. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1885. 450 p.
- GOLDEN SOFTWARE, INC. *Surfer - Surface Mapping System*. Golden, CO, 2002. v.. 8.
- LICHT O. A. B. *A Geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. 2001. 236 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental)-Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- LICHT O.A.B.; PLAWIAK R.A.B. *Projeto Geoquímica de Solos, Horizonte B: levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná: relatório final*. Curitiba: MINEROPAR, 2005. 2 v.
- MINERAIS DO PARANÁ S.A. - MINEROPAR. *Mapa Geológico do Estado do Paraná*. Curitiba, 1986. 1 mapa. Escala 1:1.400.000.
- OLIVEIRA, E.P. *Geologia e Recursos Mineraes do Estado do Paraná*. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, Indústria e Comércio. Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, 1927. 172 p.
- PLAWIAK, R.A.B.; LICHT,O.A.B.; VASCONCELLOS, E.M.G. Índicios da ocorrência natural de mercúrio no Estado do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42., 2004, Araxá, MG. *Anais...* Araxá, MG : SBG. Núcleo Minas Gerais, 2004. 1 CD-ROM, S18:69.
- ZALÁN, P.V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO SULBRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987. *Atas*. Curitiba : SBG. Núcleo Paraná/Santa Catarina e Rio Grande do Sul, 1987. v.1, p. 441-477.

# CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO ANTRÓPICO EM SOLOS E SEDIMENTOS DE CORRENTE DE LAVRAS DO SUL, RS, BRASIL

<sup>1</sup>Carlos Antonio Grazia : [grazia@pa.cprm.gov.br](mailto:grazia@pa.cprm.gov.br)

<sup>2</sup>Maria Heloisa Degrazia Pestana, [mariahdp@fepam.rs.gov.br](mailto:mariahdp@fepam.rs.gov.br)

<sup>1</sup>Serviço Geológico do Brasil-CPRM/SUREG-PA

<sup>2</sup>Fundação Estadual de Proteção Ambiental-FEPAM

## INTRODUÇÃO

Este trabalho é parte do Projeto “Mercúrio Antrópico em Drenagens Associadas às Minerações Auríferas de Lavras do Sul”, que está sendo executado em convênio entre o Serviço Geológico do Brasil - CPRM e a Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul - FEPAM. O Projeto citado integra o Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica - PGAGEM, coordenado pela CPRM.

A mineração de ouro no distrito aurífero de Lavras do Sul - RS (Figura 1) data oficialmente do final do século XIX. As mineralizações produtos de hidrotermalismo constituem-se de veios de quartzo auríferos com algum sulfeto de Fe, Cu e/ou Pb, com direção L-W. As rochas encaixantes dos veios são formadas por andesitos e vulcanoclásticas associadas, pertencentes à Formação Hilário, e por granitos intrudidos nessa Formação, pertencentes ao Complexo Intrusivo Lavras do Sul, descrito por Gastal (1997).

Os teores de ouro das mineralizações eram baixos, em média 5g/t (Calógeras, 1938). A maioria do minério extraído das diversas minas da região era transportado para um dos três moinhos de beneficiamento, conhecidos por Chiapetta, Paredão e Cerro Rico, que funcionaram em períodos distintos até a primeira metade do século XX. A amalgamação por mercúrio foi realizada na região, por esses moinhos, também por faiscadores, e,

no final da década de 1980, pela Companhia Rio Grandense de Mineração (CRM). A resultante contaminação residual por Hg na vizinhança de algumas dessas unidades de beneficiamento foi comprovada por Pestana & Formoso (2003) em amostras de solos coletadas na área

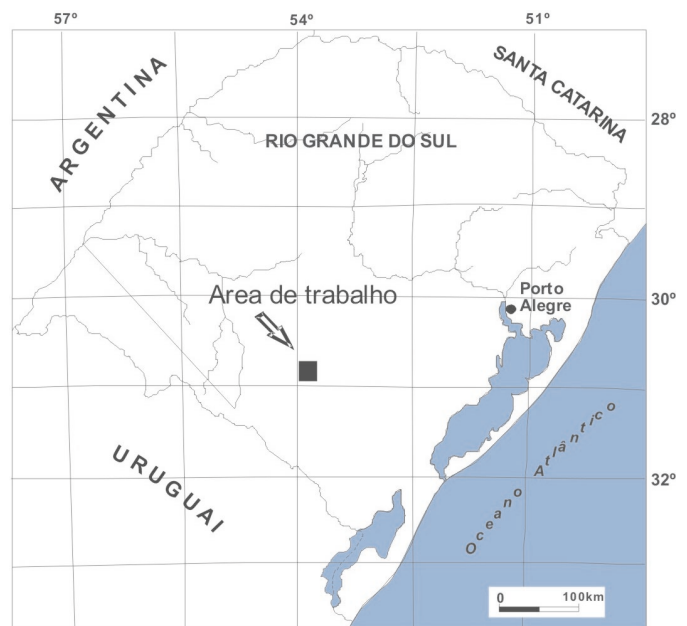


Figura 1 – Localização da área de trabalho.

da CRM e do Moinho Chiapetta, e por Pestana *et al.* (2000) em uma amostra de sedimento coletada na lagoa de tratamento do moinho Cerro Rico.

## OBJETIVOS DESTE TRABALHO

- Confirmar a existência de contaminação por Hg nos solos próximos às unidades de beneficiamento e verificá-la em locais afastados dessas;
- Verificar o grau de dispersão do Hg dos solos contaminados nas drenagens, através de análises de sedimentos de corrente;
- Estabelecer os limiares (ou *thresholds*) e valores médios de *backgrounds* para Au, Fe, Mn e para elementos de interesse ambiental, como As, Cd, Cu, Hg, Pb e Zn, em sedimentos de corrente sobre granitos e andesitos, e estabelecer os valores médios desses mesmos elementos para solos;
- Comparar os limiares obtidos com os atuais guidelines brasileiros (CONAMA e CETESB).

## METODOLOGIA

Foram coletadas 8 amostras de solos sobre andesitos, sendo uma junto à área de beneficiamento da CRM, outra junto à área de beneficiamento do Cerro Rico e as restantes seis amostras em locais afastados de áreas de beneficiamento. Sobre os granitos, foram coletadas: uma amostra no interior da área de beneficiamento do moinho Chiapetta; outra coletada na parte externa da mesma área e uma terceira amostra, utilizada como referência de solo não contaminado, longe de área de beneficiamento. Sobre a área granítica, se situam 24 amostras de sedimentos de corrente, e sobre a área andesítica, 19 amostras.

As amostras de solos são do horizonte A. Foram peneiradas por via úmida para obtenção da fração < 230 mesh, com peneiras de PVC e malha de nylon e, posteriormente secas à temperatura ambiente. As amostras de sedimentos de corrente também foram secas à temperatura ambiente, desagregadas em almofariz de ágata e separadas as frações < 120 mesh, com peneiras de PVC e malha de nylon. As frações granulométricas < 230 mesh e < 120 mesh das amostras de solos e sedimentos de corrente, respectivamente, foram abertas com água-régia (6 ml para 1 g de amostra), a 95°C durante 1 hora para determinações de 51 elementos por ICP-MS, nos ACME Laboratórios (Canadá). As concentrações de As, Au, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn são avaliadas neste trabalho. No lote enviado para análise, foi incluída uma amostra de material de referência certificado para Hg (NIST-8407), cujo resultado mostrou erro de exatidão < 7% para o método analítico utilizado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Solos

Os valores de concentração dos elementos analisados em amostras de solos distantes das áreas de beneficiamento de ouro foram extraídos de Grazia & Pestana (2005a) e estão mostrados na tabela 1. Os valores médios (VM) de concentração para as 5 amostras de solos sobre andesitos e os valores referentes a uma amostra coletada sobre granito foram usados como referência para calcular as taxas de contaminação das amostras coletadas nas áreas de beneficiamento.

A comparação dos VM de solos sobre andesitos, com valores orientadores para solos, conforme CETESB (2001), descritos no rodapé da tabela 1, mostrou *backgrounds* naturalmente elevados para As, Cu e Pb nessa

Tabela 1 – Concentração de elementos em solos não contaminados sobre andesitos e granito  
Fração < 230 mesh Abertura: Água-régia Leitura: ICP-MS

| Amostra                          | Rocha           | As (µg/g) | Au (ng/g) | Cd (µg/g) | Cu (µg/g) | Fe (%) | Hg (ng/g) | Mn (µg/g) | Pb (µg/g) | Zn (µg/g) |
|----------------------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 2                                | Andesito        | 23,10     | 35,70     | 0,03      | 57        | 1,91   | 39        | 384       | 29,40     | 44,60     |
| 3                                | Andesito        | 13,70     | 40,90     | 0,03      | 108,20    | 4,16   | 44        | 901       | 26,30     | 74,70     |
| 4                                | Vulcanoclástica | 10,20     | 11,30     | 0,04      | 11        | 2,62   | 57        | 334       | 24,10     | 60,50     |
| 5                                | Andesito        | 6,10      | 6,10      | 0,06      | 62,70     | 3,23   | 25        | 369       | 13,20     | 46        |
| 6                                | Andesito        | 8,50      | 3,90      | 0,04      | 33,90     | 2,09   | 16        | 410       | 12,10     | 48,90     |
| 11                               | Andesito        | 8,70      | 26,50     | 0,09      | 60,90     | 2,71   | 58        | 350       | 32,70     | 57,20     |
| 8                                | Granito         | 8,20      | 6         | 0,03      | 10,30     | 1,84   | 54        | 131       | 18,90     | 38,70     |
| VM                               | Andesito        | 12,30     | 19,60     | 0,04      | 54,60     | 2,80   | 36,20     | 480       | 21,00     | 54,90     |
| <sup>1</sup> Valor de Referência |                 | 3,5       | nr        | <0,5      | 35        | nr     | 50        | nr        | 17        | 60        |
| <sup>1</sup> Valor de Alerta     |                 | 15        | nr        | 3         | 60        | nr     | 500       | nr        | 100       | 300       |

> ou = ao valor de referência

> ou = ao valor de alerta

VM foi calculado com as amostras 2 a 6. A amostra 11 foi excluída do cálculo da VM por ter sido coletada junto a veio de quartzo sulfetado.  
nr = elemento não referenciado pelo CETESB (2001). <sup>1</sup>Valores orientadores em solo em amostra total da CETESB (2001)

Tabela 2 - Teores em solos junto às instalações de beneficiamento de ouro e respectivas taxas de contaminação Fração &lt; 230 mesh Abertura: Água-régia Leitura: ICP-MS

| Amostra   | Substrato                    | As<br>µg/g     | Au<br>ng/g      | Cd<br>µg/g    | Cu<br>µg/g   | Fe<br>%       | Hg<br>ng/g     | Mn<br>µg/g    | Pb<br>µg/g   | Zn<br>µg/g   |
|---|------------------------------|----------------|-----------------|---------------|--------------|---------------|----------------|---------------|--------------|--------------|
| 7   | Andesito CRM                 | 24,5<br>(2)    | 688<br>(35)     | 0,20<br>(6,8) | 270<br>(4,9) | 3,03<br>(1,1) | 18508<br>(511) | 626<br>(1,3)  | 79<br>(3,8)  | 113<br>(2,0) |
| 9   | Granito Chiapetta Interior   | 127<br>(15)    | 13173<br>(2195) | 1,34<br>(44)  | 270<br>(26)  | 4,86<br>(2,7) | 43497<br>(805) | 418<br>(3,2)  | 1465<br>(77) | 661<br>(17)  |
| 10  | Granito Chiapetta Exterior   | 59,3<br>(7,23) | 2870<br>(478)   | 1,63<br>(54)  | 124<br>(12)  | 2,84<br>(1,5) | 11021<br>(219) | 566<br>(4,3)  | 1100<br>(58) | 500<br>(13)  |
| 12  | Andesito Cerro Rico Exterior | 163<br>(13,2)  | 1533<br>(78)    | 0,29<br>(7,2) | 1469<br>(27) | 5,68<br>(2)   | 10379<br>(287) | 1029<br>(2,1) | 719<br>(13)  | 250<br>(4,5) |
| <sup>1</sup> Valor de Referência  |                              | 3,5            | nr              | <0,5          | 35           | nr            | 50             | nr            | 17           | 60           |
| <sup>1</sup> Valor de Alerta  |                              | 15             | nr              | 3             | 60           | nr            | 500            | nr            | 100          | 300          |
| <sup>1</sup> Valor Intervenção Agrícola   |                              | 25             | nr              | 10            | 100          | nr            | 2500           | nr            | 200          | 500          |
| <sup>1</sup> Valor Intervenção Residencial  |                              | 50             | nr              | 15            | 500          | nr            | 5000           | nr            | 350          | 1000         |
| > ou = ao valor de referência   |                              |                |                 |               |              |               |                |               |              |              |
| > ou = ao valor de alerta   |                              |                |                 |               |              |               |                |               |              |              |
| > ou = ao valor de intervenção agrícola   |                              |                |                 |               |              |               |                |               |              |              |
| <sup>1</sup> Valores orientadores em solo em amostra total da CETESB (2001) - Taxas de contaminação ( ) nr = não referenciado pela CETESB |                              |                |                 |               |              |               |                |               |              |              |

litologia vulcânica. Os valores de referência também foram ultrapassados para As, Hg e Pb na amostra 08 coletada sobre granito.

As concentrações dos elementos obtidas nas amostras de solos em áreas de beneficiamento, bem como as respectivas taxas de contaminação, encontram-se na tabela 2. Estas taxas foram calculadas como o quociente entre a concentração na amostra e o respectivo valor médio (VM) retirado da tabela 1, que, para granitos, refere-se ao valor da amostra 08. Na tabela 2 também foram incluídos os valores orientadores, conforme CETESB (2001), exceto os de intervenção industrial.

Considerando a manutenção da multifuncionalidade do solo na gestão ambiental, utilizamos preferencialmente os valores de intervenção para uso agrícola como referência na avaliação dos dados apresentados, por serem mais restritivos do que os de uso residencial. Outro motivo para a preferência por esses valores é o fato dos locais amostrados estarem situados em área predominantemente rural.

O Hg mostrou as maiores taxas de contaminação, seguido por Pb, Cu e As. Os solos mais contaminados por Hg e Au foram coletados no interior do moinho Chiapetta e na área da CRM, mostrando clara associação com perdas no processo de amalgamação. As amostras mais contaminadas por As, Cd, Pb e Zn foram as localizadas no moinho Chiapetta (interior e exterior), e por Cu, no moinho Cerro Rico. Os elementos Fe e Mn, com fraca ou nenhuma associação com a mineralização sulfetada, apresentaram as menores taxas de contaminação.

A comparação dos dados obtidos em solos contaminados com valores de orientação adotados pela CETESB (2001) mostrou que as concentrações de Hg e

Cu superaram os respectivos valores de intervenção para solos de uso agrícola em 100% das amostras, e as de As e Pb, em 75% delas, indicando risco potencial à saúde humana. O Zn superou o valor de intervenção agrícola em 50% das amostras coletadas em áreas de beneficiamento do minério, mais especificamente em ambas as amostras coletadas no moinho Chiapetta. Deve-se ressaltar, entretanto, que as concentrações dos elementos analisados nos solos de Lavras do Sul foram determinadas na fração silto-argilosa, enquanto o relatório da CETESB (2001) não especifica a fração granulométrica, o que leva a crer que se trate de amostra total.

Recentemente a CETESB disponibilizou na Internet a sua Decisão de Diretoria N<sup>o</sup> 195-2005, datada de 23/11/2005, que revê os valores orientadores de 2001. Conforme os novos valores, os solos contaminados do moinho Chiapetta estariam superando também o valor de prevenção para Cd (1,3 µg/g), que é mais restritivo do que o valor de alerta anterior (3,0 µg/g). Entretanto, com relação ao Hg, a nova decisão é muito mais permissiva, tendo os valores de intervenção residencial passado de 5.000 µg/g em 2001 para 36.000 µg/g em 2005; e os de intervenção agrícola, de 2.500 µg/g em 2001, para 12.000 µg/g em 2005. Com isso, somente as amostras coletadas no interior do moinho Chiapetta e na área da CRM permaneceriam na mesma categoria. As demais seriam classificadas, quanto às concentrações de Hg, como superiores ao valor de prevenção, que nesse caso, coincide com o antigo valor de alerta. Para os demais elementos analisados, não haveria alterações quanto à avaliação apresentada nas tabelas 1 e 2. Neste trabalho continuaremos a adotar os valores orientadores de 2001, pois não temos conhecimento do embasamento técnico que levou às alterações de 2005.

## SEDIMENTOS DE CORRENTE

A interpretação dos dados analíticos de sedimentos de corrente constou de tratamento estatístico básico (software NCSS Statistical System for Windows), que auxiliou no estabelecimento de parâmetros estatísticos para cada elemento, como os valores médios de *background*, seus desvios padrões e os valores de limiar (limite superior da faixa de *background*).

Ressalvadas as peculiaridades da metodologia empregada na preparação e na abertura das amostras, a avaliação ambiental dos dados foi feita com base na recentemente instituída Resolução Nº 344/2004 do CONAMA (aqui abreviada para RC), que estabelece dois níveis de qualidade para o material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Esses são: o nível 1, abaixo do qual prevê-se baixa probabili-

dade de efeitos adversos à biota; o nível 2, acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota. Porém, os sedimentos subaquosos cujas concentrações de As, Cd, Hg ou Pb estiverem acima do nível 1, devem ser submetidos a ensaios ecotoxicológicos (Art. 7 da mesma RC).

As concentrações dos elementos analisados, os valores médios da faixa de *background* e seus limiares foram calculados para as amostras de sedimentos de corrente das áreas granítica e andesítica e são mostrados nas tabelas 3 e 4, respectivamente, bem como os valores dos níveis 1 e 2 da RC. Limiares acima do nível 1 foram encontrados para As em sedimentos da área de litologia granítica, e para As, Cu e Pb, na área andesítica. Essas observações estão em concordância com os valores de *background* naturalmente elevados, verificados para os três elementos, nos solos da litologia vulcânica.

Tabela 3 – Concentração de elementos em sedimentos de corrente sobre granitos  
Fração < 120 mesh Abertura: Água-régia Leitura: ICP-MS

| Amostra                                       | UTM N   | UTM L  | As<br>(µg/g) | Au<br>(ng/g) | Cd<br>(µg/g) | Cu<br>(µg/g) | Fe<br>(%) | Hg<br>(ng/g) | Mn<br>(µg/g) | Pb<br>(µg/g) | Zn<br>(µg/g) |
|---|---------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| OC-01   | 6594158 | 225352 | 7,80         | 7            | 0,04         | 25,11        | 1,84      | 20           | 404          | 20,47        | 32           |
| OC-02   | 6592775 | 225263 | 7,20         | 8,80         | 0,03         | 23,06        | 1,67      | 19           | 321          | 12,53        | 35,40        |
| OC-03   | 6594516 | 224244 | 16,20        | 40,70        | 0,04         | 56,18        | 2,09      | 195          | 331          | 68,59        | 39,20        |
| OC-04   | 6585911 | 225975 | 4,90         | 85,30        | 0,04         | 7,67         | 1,39      | 38           | 270          | 21,07        | 30           |
| OC-05   | 6585591 | 226953 | 5,40         | 4,70         | 0,05         | 5,59         | 1,11      | 40           | 151          | 22,44        | 32,20        |
| OC-06   | 6585477 | 227337 | 3,70         | 36,20        | 0,03         | 5,16         | 0,78      | 39           | 169          | 14,06        | 22,20        |
| OC-07   | 6596230 | 221950 | 3,70         | 7,20         | 0,04         | 11,85        | 1,94      | 13           | 563          | 17,57        | 39,30        |
| OC-10   | 6584020 | 228044 | 48,10        | 5518,20      | 0,16         | 306,27       | 2,33      | 112          | 455          | 57,39        | 62           |
| OC-15   | 6585317 | 224966 | 5,80         | 6            | 0,02         | 8,47         | 1,44      | 25           | 229          | 15,30        | 32,20        |
| OC-18   | 6585720 | 224663 | 2,20         | 17,40        | 0,01         | 3,16         | 0,65      | 13           | 105          | 7,94         | 12,90        |
| OC-19   | 6584948 | 219677 | 3,30         | 107,80       | 0,02         | 5,99         | 1,50      | 21           | 191          | 16,18        | 38,40        |
| OC-20   | 6586709 | 224088 | 9,90         | 47,90        | 0,12         | 16,71        | 1,89      | 145          | 807          | 32,69        | 65,70        |
| OC-21   | 6584989 | 222577 | 3,10         | 13,80        | 0,02         | 2,85         | 0,85      | 17           | 189          | 9,67         | 18,40        |
| OC-32   | 6592436 | 228758 | 12,70        | 77,30        | 0,05         | 27,34        | 1,94      | 31           | 415          | 21,55        | 36,50        |
| OC-34   | 6590920 | 228193 | 13,70        | 18,80        | 0,06         | 37,03        | 2,27      | 31           | 483          | 28,70        | 47           |
| OC-35   | 6587961 | 223424 | 9,40         | 92,30        | 0,03         | 3,56         | 1,03      | 72           | 318          | 19,27        | 20,90        |
| OC-36   | 6587482 | 220938 | 4,30         | 140,80       | 0,03         | 6,64         | 0,92      | 42           | 202          | 30,78        | 32           |
| OC-37   | 6586794 | 220119 | 4            | 63,40        | 0,03         | 3,51         | 1,03      | 24           | 235          | 17,28        | 25,60        |
| OC-38   | 6586622 | 220269 | 3,20         | 51,70        | 0,04         | 9,84         | 1,45      | 19           | 737          | 13,23        | 33,10        |
| OC-39   | 6588862 | 218307 | 3            | 34,70        | 0,03         | 4,26         | 0,89      | 20           | 250          | 15,13        | 20,90        |
| OC-40   | 6589096 | 218428 | 2,70         | 14           | 0,04         | 4,89         | 0,85      | 22           | 103          | 15,70        | 42           |
| OC-41   | 6588172 | 222058 | 3,50         | 6,50         | 0,02         | 2,12         | 0,66      | 19           | 124          | 8,26         | 11,60        |
| OC-42   | 6587523 | 224320 | 6,10         | 15,30        | 0,02         | 4,89         | 1,11      | 48           | 222          | 12,79        | 23,50        |
| OC-43   | 6584672 | 217343 | 5,30         | 6            | 0,03         | 3,77         | 1,20      | 27           | 581          | 14,10        | 18,30        |
| Valor médio do <i>background</i> <sup>1</sup> |         |        | 6,13         | 28,10        | 0,03         | 10           | 1,30      | 28           | 286          | 17,50        | 30,60        |
| Limiar <sup>1</sup>                           |         |        | 12           | 35           | 0,05         | 24           | 2         | 56           | 572          | 31           | 56           |
| CONAMA <sup>2</sup> Nível <sup>1</sup>        |         |        | 5,90         | nr           | 0,60         | 35,70        | nr        | 170          | nr           | 35           | 123          |
| CONAMA <sup>2</sup> Nível <sup>2</sup>        |         |        | 17           | nr           | 3,50         | 197          | nr        | 486          | nr           | 91,3         | 315          |

<sup>1</sup>Este trabalho <sup>2</sup>Resolução Nº 344/04 - A resolução CONAMA Nº 344/04 restringe-se aos elementos As, Cd, Cu, Hg, Ni (não avaliado neste trabalho), Pb e Zn nr = elemento não referenciado pelo CONAMA.

Tabela 4 – Concentração de elementos em sedimentos de corrente sobre andesitos  
Fração < 120 mesh Abertura: Água-régia Leitura: ICP-MS

| Amostra                                | UTM N   | UTM L  | As(µg/g) | Au(ng/g) | Cd(µg/g) | Cu(µg/g) | Fe (%) | Hg (ng/g) | Mn (µg/g) | Pb(µg/g) | Zn (µg/g) |
|--|---------|--------|----------|----------|----------|----------|--------|-----------|-----------|----------|-----------|
| OC-08                                  | 6584931 | 229021 | 5        | 28,50    | 0,03     | 8,75     | 1,04   | 63        | 322       | 16,13    | 27        |
| OC-09                                  | 6584504 | 228739 | 19,80    | 6,40     | 0,06     | 40,24    | 2,59   | 18        | 444       | 25,13    | 64,80     |
| OC-11                                  | 6585068 | 232706 | 8,10     | 30,30    | 0,07     | 17,08    | 1,85   | 62        | 614       | 22,89    | 49,50     |
| OC-12                                  | 6584941 | 232789 | 14,80    | 11       | 0,08     | 26,84    | 3,83   | 24        | 1119      | 16,60    | 64,60     |
| OC-13                                  | 6585932 | 234374 | 21,10    | 13,50    | 0,10     | 19,46    | 3,25   | 27        | 731       | 20,73    | 70,30     |
| OC-14                                  | 6586710 | 236173 | 24,60    | 7,50     | 0,13     | 20,50    | 2,84   | 92        | 951       | 27,62    | 79        |
| OC-16                                  | 6586455 | 232551 | 24       | 22,90    | 0,22     | 28,09    | 2,55   | 64        | 845       | 134,14   | 104,80    |
| OC-17                                  | 6589066 | 234283 | 22,40    | 1,40     | 0,07     | 18,66    | 3,16   | 89        | 929       | 36,92    | 80,90     |
| OC-22                                  | 6585425 | 231162 | 17,40    | 37,50    | 0,07     | 65,53    | 3,32   | 46        | 1039      | 28,58    | 71,70     |
| OC-23                                  | 6585169 | 231050 | 7        | 12,50    | 0,04     | 19,05    | 1,64   | 55        | 465       | 18,45    | 42,20     |
| OC-24                                  | 6586142 | 230366 | 16,90    | 5,90     | 0,07     | 59,72    | 3,72   | 50        | 1012      | 29,94    | 80,30     |
| OC-25                                  | 6585819 | 230231 | 23,30    | 11       | 0,05     | 119,11   | 4,60   | 41        | 1152      | 29,86    | 73,60     |
| OC-26                                  | 6589451 | 231218 | 73,90    | 1,60     | 0,08     | 41,53    | 3,24   | 82        | 914       | 44,54    | 66,50     |
| OC-27                                  | 6589303 | 230534 | 50,60    | 2760,90  | 0,09     | 238,23   | 3,96   | 958       | 1165      | 94,52    | 76,30     |
| OC-28                                  | 6589482 | 230360 | 29,40    | 9        | 0,06     | 49,76    | 2,72   | 61        | 723       | 30,62    | 54,60     |
| OC-29                                  | 6593372 | 231887 | 21,80    | 10,60    | 0,08     | 33,08    | 2,52   | 77        | 1393      | 22,56    | 47,70     |
| OC-30                                  | 6592326 | 231879 | 12,50    | 1,40     | 0,04     | 32,23    | 2,59   | 37        | 634       | 18,59    | 51,70     |
| OC-31                                  | 6593355 | 230599 | 12,40    | 320,60   | 0,05     | 35,63    | 2,29   | 34        | 695       | 25,02    | 55,10     |
| OC-33                                  | 6592090 | 228972 | 17,90    | 4,50     | 0,09     | 37,28    | 3,13   | 38        | 876       | 27,71    | 55,50     |
| Valor médio do <i>background</i>       |         |        | 17,50    | 12,50    | 0,07     | 32       | 2,90   | 53        | 843       | 26       | 64        |
| Limiar <sup>1</sup>                    |         |        | 31       | 25       | 0,12     | 66       | 4,60   | 88        | 1397      | 40,70    | 99        |
| CONAMA <sup>2</sup> Nível <sup>1</sup> |         |        | 5,90     | nr       | 0,60     | 35,70    | nr     | 170       | nr        | 35       | 123       |
| CONAMA <sup>2</sup> Nível <sup>2</sup> |         |        | 17       | nr       | 3,50     | 197,0    | nr     | 486       | nr        | 91,30    | 315       |

<sup>1</sup>Este trabalho <sup>2</sup>Resolução Nº 344/04 - A resolução CONAMA Nº 344/04 restringe-se aos elementos As, Cd, Cu, Hg, Ni (não avaliado neste trabalho), Pb e Zn nr = elemento não referenciado pelo CONAMA.

Nesta última, o limiar de 31 µg/g de As para sedimentos de corrente ultrapassou até mesmo o nível 2 da RC.

Em amostras isoladas, o nível 2 da RC é ultrapassado para Cu na amostra 27 da área andesítica e para As e Cu na amostra 10 da área granítica. Na primeira, as concentrações de As, Hg e Pb também superaram os res-

pectivos valores do nível 2. Nessa amostra, a concentração de Hg (958 µg/g) é de origem antrópica, devida à proximidade com o moinho Cerro Rico, situado a montante, fato que explica o seu elevado valor, o único maior que o nível 2 da RC para o Hg. Entretanto, uma contribuição natural de Hg também é possível, pois, a análise de

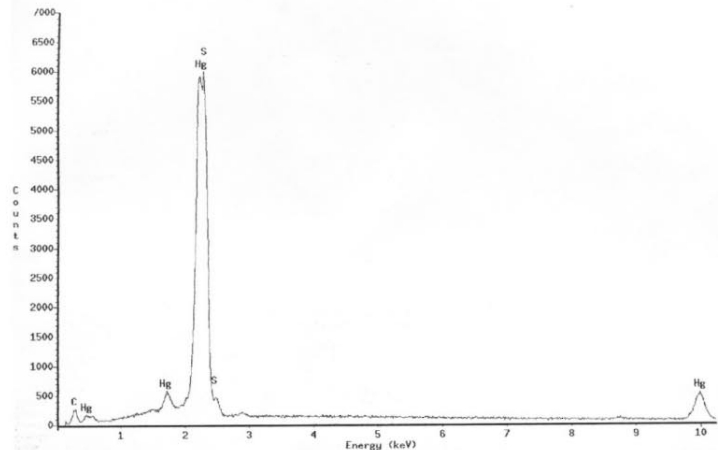
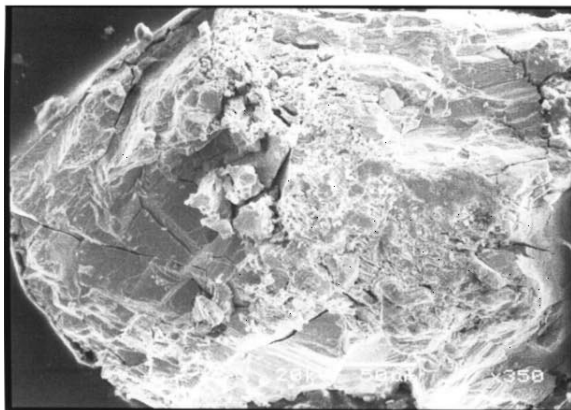


Figura 2 – Detalhe de grão de cinábrio no MEV – Análise qualitativa no MEV - EDS do Microscópio Eletrônico de Varredura. cinábrio em concentrados de bateia.



especiação em amostra de sedimento da represa de água utilizada no moinho Cerro Rico (Pestana *et al.*, 2000) mostrou a presença de sulfeto de Hg em percentual superior ao de Hg metálico. Além disso, Toniolo *et al.* (2005) citam a ocorrência de cinábrio (Figura 2) em concentrado de bateia, coletado a leste da amostra 27, no mesmo contexto geológico.

Na amostra 10, as elevadas concentrações de As, Au, Cu e Pb, esta última superior ao nível 1 da RC, são explicadas pela proximidade com a mina Valdo Teixeira. Também as concentrações maiores que os limiares para Cd, Fe, Hg e Zn sugerem contribuição antrópica mineira de sedimentos de corrente contaminados por rejeitos da referida mina.

Já a concentração de 195 µg/g de Hg da amostra 03 (área granítica), superior ao limiar e ao nível 1 da RC para esse elemento, relaciona-se provavelmente às mineralizações presentes na área, pois além do Hg, também as concentrações de Au, Fe, As, Cu e Pb na referida amostra superaram os respectivos limiares, sendo que as dos três últimos elementos foram maiores que o nível 1 da RC. Essa amostra, entretanto, parece não ter contribuições de rejeitos mineiros por estar afastada das áreas mineradas ao sul e pelo teor de Au não ser elevado como nas áreas com rejeitos mineiros conhecidos.

Por fim, a amostra 20 da área granítica, com 145 µg/g de Hg e valores superiores aos limiares para Cd, Pb e Zn, representa uma mistura de contaminações antrópicas, tanto por beneficiamento mineiro como por efluentes urbanos, devida à sua localização a jusante do moinho Chiapetta e da área urbana de Lavras do Sul.

As concentrações de Hg em solos e sedimentos de corrente encontradas em Lavras do Sul estão sintetizadas no Mapa de Distribuição de Mercúrio (Figura 3). A escolha do mercúrio se deve ao fato de ser esse elemento de alta toxicidade potencial à saúde humana, cujas concentrações mostraram os maiores fatores de enriquecimento antrópico nas amostras de solos.

A figura 3 permite visualizar o contato entre granitos e andesitos (Porcher & Lopes, 2000) e as relações de proximidade dos resultados obtidos com a localização de antigas minas e instalações de beneficiamento de ouro. Ainda na figura 3 são salientados os valores de concentração de mercúrio que mereceram destaque, conforme os critérios apresentados e discutidos neste trabalho, permitindo inferir os graus de dispersão das elevadas concentrações encontradas em solos contaminados em relação aos sedimentos de corrente próximos. Com base nos resultados obtidos, a avaliação dos dados frente aos valores de orientação (alerta e de intervenção agrícola) para solos (CETESB, 2001), bem como, os graus de dispersão nas drenagens próximas estão sintetizados na tabela 5.

Tabela 5 – Classificação das contaminações em solos segundo valores orientadores (CETESB, 2001) e o grau de dispersão de Hg nas drenagens próximas

| Local      | Alerta para | Intervenção para | Diapensão de Hg nas drenagens |
|------------|-------------|------------------|-------------------------------|
| CRM        | As          | Hg               | Sem dispersão                 |
| Chiapetta  | Cu e Zn     | As, Hg e Pb      | Discreta dispersão            |
| Chiapetta  | Cu e Zn     | As, Hg e Pb      | Discreta dispersão            |
| Cerro Rico | Nenhum      | As, Cu, Hg e Pb  | Notável dispersão             |

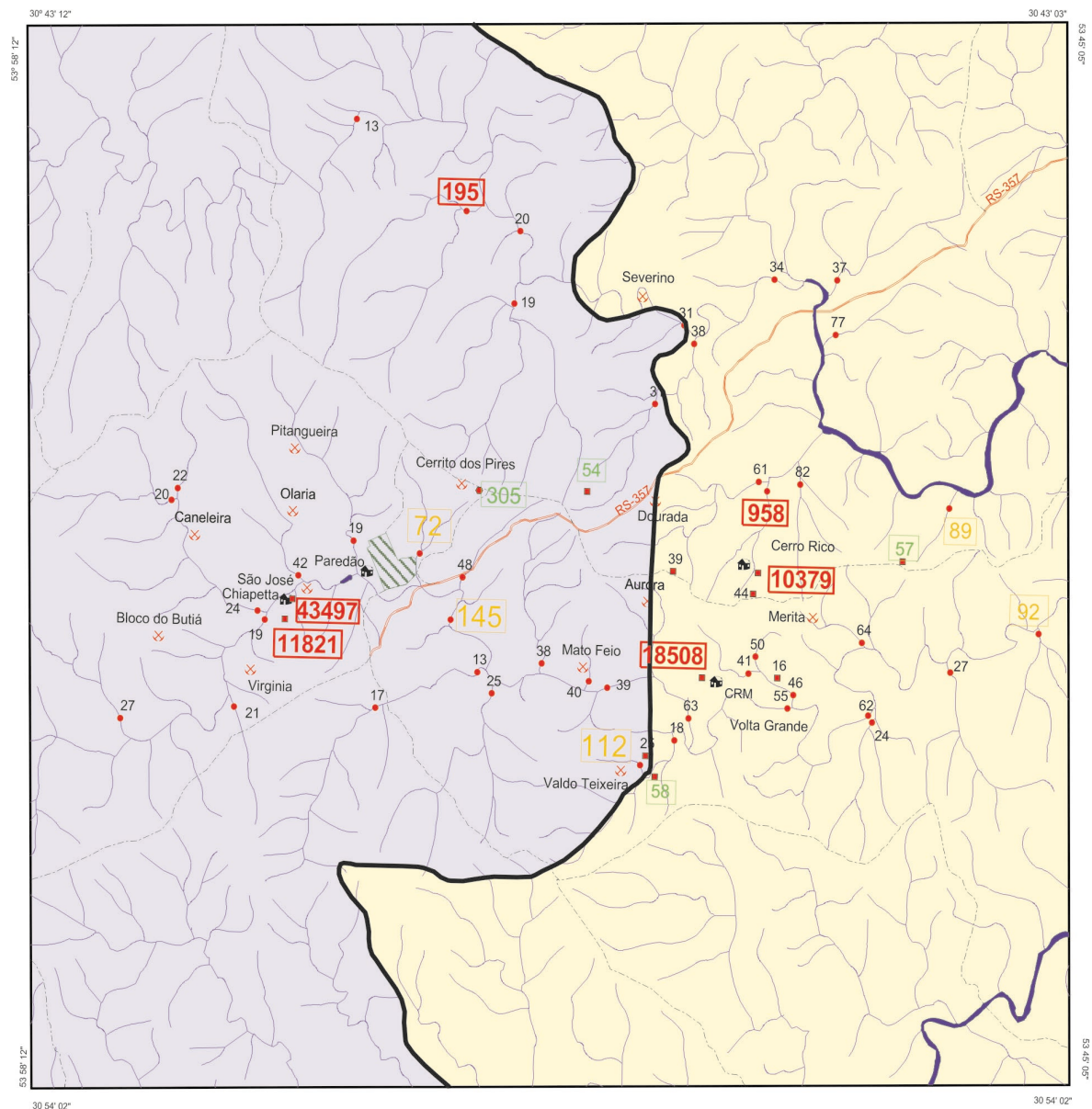
## CONCLUSÕES

### Solos

- Valores de *background* naturalmente elevados para As (12,3 µg/g), Cu (54,6 µg/g) e Pb (21,0 µg/g) foram encontrados em amostras de solos sobre os andesitos.
- Os maiores fatores de enriquecimento foram os de Hg, na área interna do moinho Chiapetta e na área da CRM;
- Os solos próximos às três instalações de beneficiamento CRM, Chiapetta e Cerro Rico estão antropicamente contaminados por As, Cu, Hg, Pb e Zn.
- A contaminação atingiu, conforme CETESB (2001): valores de intervenção agrícola para Cu e Hg junto aos três locais de beneficiamento, para As e Pb nos moinhos Chiapetta e Cerro Rico e para Zn no Moinho Chiapetta;
- valores de intervenção residencial para Hg junto aos três locais de beneficiamento, para As e Pb nos moinhos Chiapetta e Cerro Rico, e para Cu somente no interior do Moinho Chiapetta;
- valor de alerta para As na área da CRM.

### Sedimentos de corrente

- Os sedimentos de corrente andesíticos apresentaram limiares elevados para As (31 µg/g), Cu (66 µg/g) e Pb (40 µg/g), cujos valores, comparados com a RC, superaram o nível 1 para Cu e Pb, e até o nível 2 para As;
- Os limiares de Hg inferiores ao nível 1 da RC em sedimentos de corrente de granitos (50 µg/g) e de andesitos (88 µg/g) realçam a concentração de 958 µg/g de Hg, superior ao nível 2 da RC, encontrada em sedimento de corrente a jusante do Moinho Cerro Rico;
- Três tipos de contaminação antrópica foram evidenciados: a) beneficiamento de minério, a jusante do moinho Cerro Rico; b) desmonte mineiro, a jusante da mina Valdo Teixeira; e c) mista de beneficiamento mineiro e de efluentes urbanos, a jusante do moinho Chiapetta e da área urbana de Lavras do Sul;



**MATERIAL ANALISADO**

Abertura: Água Régia  
Leitura: ICP-MS

- Argila de veio aurífero (< 230 mesh)
  - Solos (< 230 mesh)
- Valores orientadores para Hg (ppb) em solos <sup>1</sup>

| < Referência | Referência | Alerta | Intervenção<br>uso residencial |
|--------------|------------|--------|--------------------------------|
| < 50         | 50         | 500    | 5000                           |

- Sedimentos de corrente graníticos (< 120 mesh) Hg (ppb)

|   |                     |                     |
|---|---------------------|---------------------|
| Valor > limiar <sup>2</sup>                         | Limiar <sup>2</sup> | Conama <sup>3</sup> |
| Valor > limiar <sup>2</sup> e > Conama <sup>3</sup> | Hg = 56 ppb         | Hg = 170* ppb       |

- Sedimentos de corrente andesíticos (< 120 mesh) Hg (ppb)

|   |                     |                     |
|---|---------------------|---------------------|
| Valor > limiar <sup>2</sup>                         | Limiar <sup>2</sup> | Conama <sup>3</sup> |
| Valor > limiar <sup>2</sup> e > Conama <sup>3</sup> | Hg = 88 ppb         | Hg = 170* ppb       |

<sup>1</sup> Cetesb (2001)    <sup>2</sup> Este trabalho    <sup>3</sup> Conama - Resolução 344 / 2004  
\* Valor acima do qual há necessidade de ensaios ecotoxicológicos

**LEGENDA**

- Contato geológico
- Área de andesitos
- Área de granitóides
- Vias
- Estrada Pavimentada
- Drenagem simples
- Drenagem de margem dupla
- Lavras do Sul
- Mina ou Garimpo Desativado
- Instalação de Beneficiamento



Figura 3 – Mapa de distribuição de mercúrio.

- Contaminação natural associada à provável mineralização foi identificada em amostra com 195 µg/g de Hg, na parte nordeste da área granítica;
- Notável dispersão da contaminação por Hg de solos para sedimentos de corrente ficou evidenciada unicamente para o Moinho Cerro Rico.

## RECOMENDAÇÕES

1) Remediação das áreas de solos próximas às instalações de beneficiamento, por estarem contaminadas em níveis superiores aos de intervenção para Hg e/ou As, Pb, e Cu, representando risco potencial à saúde humana;

2) Avaliação detalhada da extensão das contaminações verificadas, incluindo análises de risco e levantamentos junto às pessoas potencialmente mais expostas à contaminação por esses elementos.

## AGRADECIMENTOS

Pela colaboração nos trabalhos de campo e escritório: ao técnico em mineração Odilon Corrêa, e ao prospector Floro de Menezes Filho Graduando em Engenharia Cartográfica Álvaro Belotto Perini.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA nº 344/2004*. Brasília, 2004
- CALOGERAS, P. *As minas do Brasil e sua legislação: geologia econômica do Brasil*. 2.ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1938. Tomo 3. 507 p. (Biblioteca Pedagógica Brasileira, v. 134).
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas*. São Paulo, 2001. 245 p.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. *Decisão de Diretoria No 195-2005*. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: agosto 2006.
- GRAZIA, C. A.; PESTANA, M. H. D. Mercury contaminated soils in gold mining areas of Lavras do Sul, RS, Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT, 13., 2005, Rio de Janeiro. *Abstracts*. Rio de Janeiro : CETEM, 2005. 1 CD-ROM, p. 504-507 Contaminated Sites.
- GRAZIA, C.A.; PESTANA, M.H.D. Contaminações por mercúrio antrópico em solos e sedimentos de corrente de Lavras do Sul, RS, Brasil. In: WORKSHOP INTERNACIONAL DE GEOLOGIA MÉDICA, 2., 2005, Rio de Janeiro. *Relação de painéis, palestras e mini-curso internacional...* Rio de Janeiro : CPRM, 2005. 1 CD-ROM, painel 7/7.
- PESTANA, M.H.D.; LECHLER, P.; FORMOSO, M.L.L.; MILLER, J. Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaquã River Basin, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, n. 13, p. 537-547, 2000.
- PESTANA, M.H.D.; FORMOSO, M.L.L. Mercury contamination in Lavras do Sul, south Brazil: a legacy from past and recent gold mining. *The Science of the Total Environment*, n. 305, p.125-140, 2003.
- PORCHER, C.A.; LOPES, R. da C. *Folha SH.22-Y-A - Cachoeira do Sul, Estado do Rio Grande do Sul, escala 1: 250.000* : Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Rio de Janeiro : CPRM, 2000. 1 CD-ROM.
- TONIOLO, J.A.; GIL, C.A.A.; SANDER, A.; DIAS, A. de A.; REMUS, M.V.D. Modelos exploratórios de metais-base e preciosos na Bacia do Camaquã: síntese e avanços no conhecimento : parte I Histórico. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE METALOGENIA, 1., 2005, Gramado. *Resumos expandidos*. Gramado: CPGq-IG/ UFRGS, 2005. 1 CD-Rom.

# IMPLICAÇÕES DE RADIOELEMENTOS NO MEIO AMBIENTE, AGRICULTURA E SAÚDE PÚBLICA EM LAGOA REAL, BAHIA, BRASIL

José Erasmo de Oliveira; [erasmo@sa.cprm.gov.br](mailto:erasmo@sa.cprm.gov.br)  
Serviço Geológico do Brasil – CPRM/SA

## INTRODUÇÃO

O presente trabalho integra o Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – PGAGEM, desenvolvido pela CPRM em parceria com universidades e outras instituições governamentais. A área estudada está localizada na região centro-sul do Estado da Bahia, entre os paralelos de 13°45'30" e 14°07'30"S e os meridianos de 42°07'30" e 42°22'30"W.Gr, no município de Lagoa Real, no Estado da Bahia, e abrange uma área de 1.126 km<sup>2</sup> (Figura 1).

A região é conhecida como Província Uranífera Lagoa Real. A exploração mineira, realizada pela INB (Indústrias Nucleares do Brasil S.A.), foi iniciada em 2000 como um empreendimento mineiro-industrial, concebido com a finalidade de promover o aproveitamento das reservas estimadas em 100 mil toneladas de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

O processo de beneficiamento do minério de urânio é o de lixiviação em pilhas (estática), onde o mineral é britado. Depois de britado, o minério é disposto em pilhas e irrigado com solução de ácido sulfúrico para a retirada do urânio nele contido. A

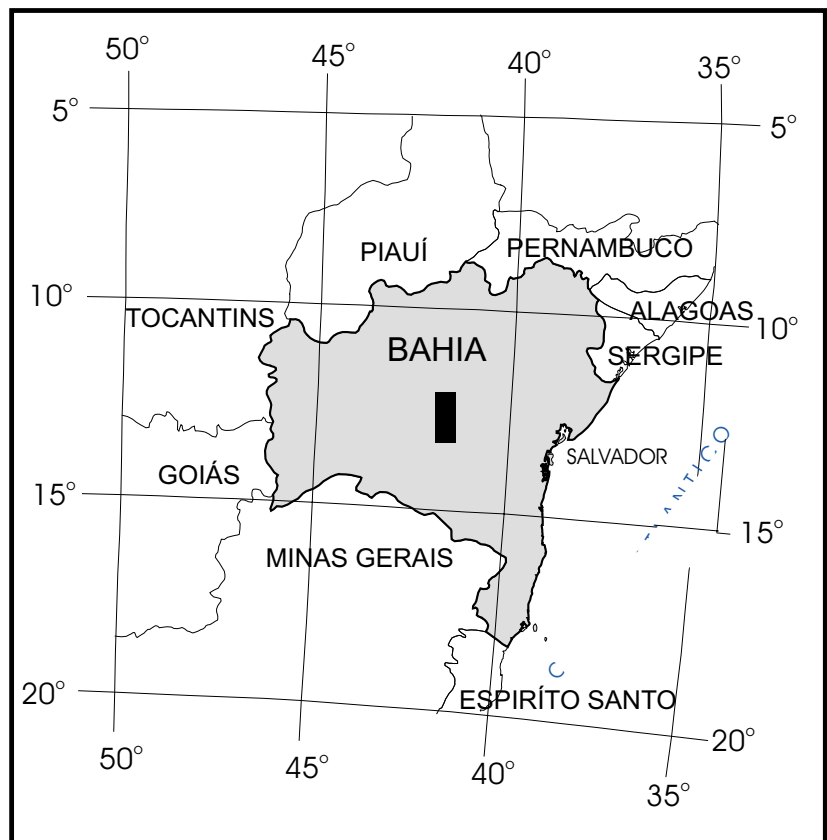


Figura 1 – Localização da área do Projeto Lagoa Real.

concentração do urânio é realizada pelo processo de extração por solventes orgânicos, seguida da separação por precipitação, secagem e acondicionamento do concentrado (*yellow cake*) em tambores especiais, que obedecem normas determinadas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN ([www.inb.gov.br](http://www.inb.gov.br)). O *yellow cake* (diuranato de amônia) é transportado para Salvador (BA) por via terrestre. Esse material precisa ser transformado em gás hexafluoreto de urânio e enriquecido na Alemanha, Holanda ou Inglaterra, para ser utilizado no Brasil como combustível nas usinas nucleares Angra I e II.

A INB tem procurado assegurar a realização de operações de controle e remediação dos impactos ambientais. Com relação ao trabalhador, cada um recebe um crachá com um dosímetro que mede a dose de radiação que está recebendo. No caso do meio ambiente é feito um monitoramento do ar, do solo, das águas de chuva e subterrânea, dos animais e das plantas. A INB mantém contato freqüente com a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), com o IBAMA e com o Centro de Recursos Ambientais (CRA) do Governo do Estado da Bahia.

Este estudo visa contribuir para a identificação de problemas ambientais que podem estar correlacionados com a saúde pública, principalmente os relacionados com a exposição ao urânio, assim como para o gerenciamento de microbacias e com dados e parâmetros geoquímicos para os programas de monitoramento da Província Uranífera Lagoa Real.

## GEOLOGIA E MEIO AMBIENTE

A região de Lagoa Real está situada na porção centro-sul do Cráton São Francisco. A província uranífera situa-se no contexto dos ortognaisses Lagoa Real, pertencentes à suíte intrusiva homônima, que ocorre no Corredor de Deformação do Paramirim. Esses ortognaisses graníticos mesoproterozóicos apresentam faixas cataclásticas, metassomatizadas a albíta-oligoclásio (albititos), por vezes mineralizados em urânio. O controle das mineralizações é litotectônico, havendo distribuição preferencial segundo a lineação. A uraninita é o principal mineral-minério, seguido de pechblenda finamente dispersa nas bandas máficas.

As extensões mineralizadas variam, desde alguns metros até centenas de metros, enquanto a espessura é variável de centímetros até dezenas de metros; a continuidade em profundidade foi constatada por sondagens até a ordem de 700 metros.

Os minerais secundários de urânio (uranofano e autunita) estão restritos às zonas de alteração intempérica, condicionadas principalmente pelo sistema de fraturas. Predominam na região os processos morfogenéticos associados ao intemperismo químico e ao entalhe fluvial.

A maior abundância de urânio em zonas mineralizadas e a dispersão aumentada desse elemento no ambiente, através de atividades como a mineração, podem levar a problemas de toxicidade. Nesses casos, um entendimento dos processos geoquímicos é importante para compreender as trajetórias de migração e rotas de exposição do urânio em relação às plantas, animais e às populações humanas.

Mesmo fora da área de mineração, os teores naturais de urânio nas águas e nos solos podem ser tóxicos e causar efeitos adversos à saúde humana. Nos últimos cinco anos a INB construiu poços para satisfazer as demandas geradas pelas atividades de mineração e pela população local e evitar o consumo das águas superficiais. Infelizmente as características geoquímicas da água desses aquíferos não foram consideradas e, embora os solos e os sedimentos do aquífero não estejam mineralizados, as concentrações desse elemento são elevadas e suficientes para causar sérios problemas de saúde, a exemplo dos elevados teores de urânio na fazenda Juazeiro.

O radônio  $^{222}\text{Rn}$  é gás natural formado durante a transformação radioativa de urânio em chumbo. Embora tenha vida média muito curta, de apenas 3,8 dias, por ser gás é muito móvel, sendo facilmente inalado em ambientes fechados, podendo provocar câncer no pulmão. Determinações de  $\text{Ra}^{222}$  fazem parte das operações de controle e remediação dos impactos ambientais pela INB.

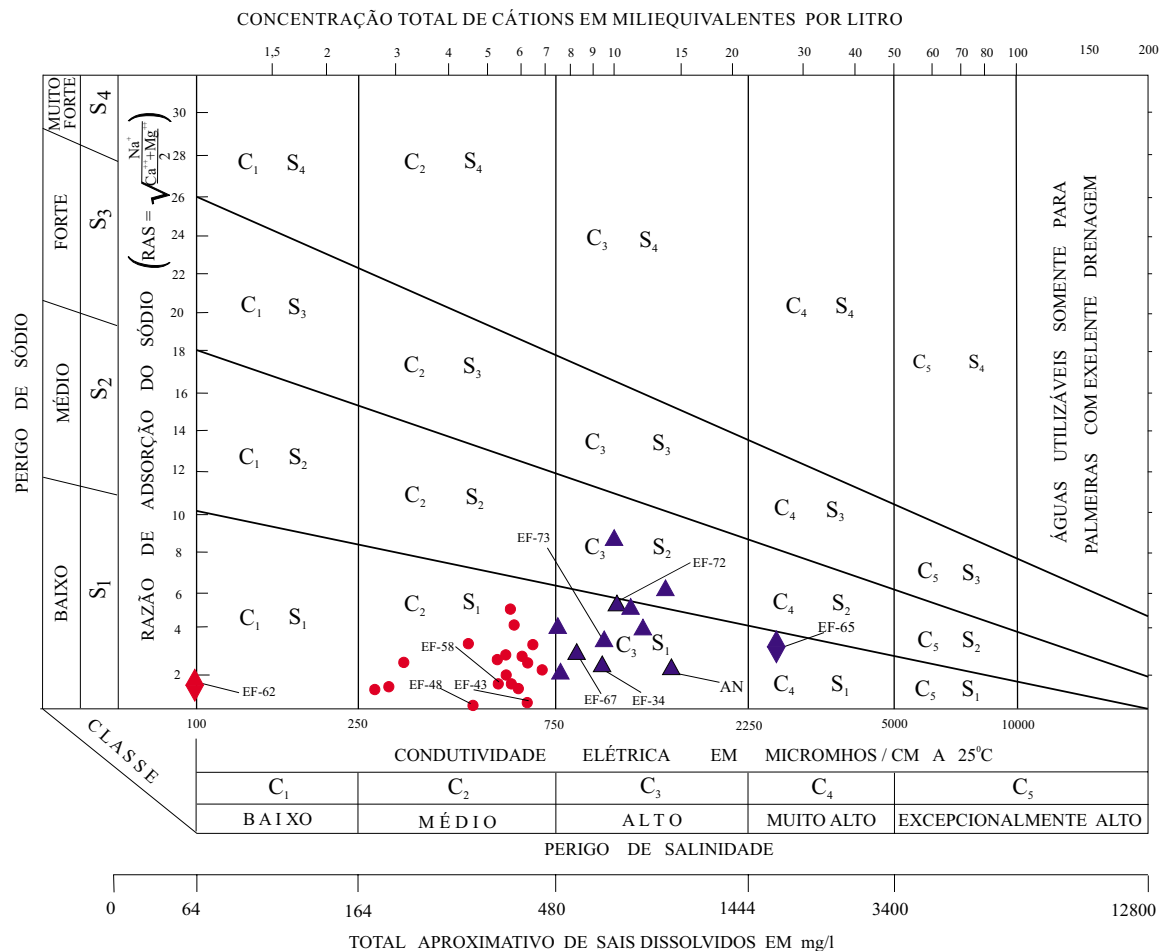
## GEOQUÍMICA E AGRICULTURA

O uso da água na região inclui principalmente o consumo por animais domésticos e a utilização para irrigação. Uma classificação das águas para agricultura em função do RAS e da condutividade elétrica é proposta pelo United States Salinity Laboratory – U.S.S.L (1954) na qual são estabelecidas 16 classes. Na região foram distinguidas 5 classes (Figura 2 e Tabela 1).

A produção agrícola na região está restrita ao plantio de abacaxi, cana-de-açúcar, feijão, mamona, mandioca e sorgo. Como culturas permanentes, cultiva-se banana, caqui, laranja e manga.

Nos solos podzólicos da região, comumente, as raízes têm certa dificuldade em atravessar o horizonte A. Naturalmente este fenômeno torna as culturas muito sensíveis à seca, e a água de profundidade se torna inaproveitável. Isto poderia explicar, em parte, o enriquecimento relativo dos elementos químicos no horizonte. A (Figura 2). No que concerne ao urânio existe a possibilidade de toxicidade, mas os efeitos relacionados à fitotoxicidade ainda não foram estudados.

A escassez de água na região restringe a aplicação sistemática da geoquímica de águas superficiais.



Fonte: Figura 25 adaptada, do manual nº 60, do Departamento de Agricultura do United States, 1954.

Figura 2 – Diagrama para classificação das águas de irrigação.

Tabela 1 – Classificação das águas para irrigação na área do PGAGEM Lagoa Real

| Classe                         | Freqüência | Salinidade | Teor em sódio | Irrigação   | Potabilidade  |
|--------------------------------|------------|------------|---------------|---|---|
| C <sub>1</sub> -S <sub>1</sub> | 1          | Baixa      | Baixo         | Pode ser usada para a irrigação na maioria dos solos e culturas                   | Dentro dos padrões de potabilidade  |
| C <sub>2</sub> -S <sub>1</sub> | 17         | Média      | Baixo         | Só deve ser usada em solos bem drenados e em culturas com certa tolerância ao sal | Alguns dos seus constituintes acima dos padrões de potabilidade (cloretos, resíduo total, etc). |
| C <sub>3</sub> -S <sub>1</sub> | 8          | Alta       | Baixo         |   |   |
| C <sub>3</sub> -S <sub>2</sub> | 4          | Alta       | Médio         | Não é adequada para irrigação   |   |

## GEOQUÍMICA E SAÚDE PÚBLICA

A geoquímica no seu sentido restrito é o estudo da química dos materiais geológicos e, à primeira vista, parece existir pouca ligação entre a composição destes materiais e a saúde humana. Contudo, os vários tipos de materiais geológicos contêm 92 dos elementos químicos naturalmente encontrados na superfície da terra. Aproximadamente 25 dos elementos ocorrentes são essenciais ou tóxicos à vida vegetal ou animal. Para os homens são essenciais como macronutrientes Ca, Cl, Mg, P, K, Na, S, e H e como micronutrientes Co, Cr, Cu, F, I, Fe, Mn, Mo, Se, V e Zn. Alguns elementos não têm função biológica ou a tem limitadamente e são geralmente tóxicos: As, Cd, Pb, Hg e Al. Estes, incluem também o elemento radioativo urânio.

O urânio é cancerígeno e letal. A contaminação da água pode ser considerada a forma mais séria de prejuízo ambiental associada à lavra e ao processamento do minério de urânio. Os parâmetros de qualidade de efluentes podem ser alterados de diversas formas, principalmente por substâncias químicas adicionadas durante o processamento do minério.

Entre 20 e 23 de abril de 2000 ocorreu em Lagoa Real um vazamento de 5.000m<sup>3</sup> do licor uranífero na Bacia de Deposição e Reciclagem de Efluentes Líquidos provenientes da lixiviação ácida, por solução de ácido sulfúrico, da pilha de minério. O vazamento não atingiu o lençol freático, nem os rios, e nenhum funcionário da empresa foi contaminado. Porém é difícil estimar a extensão do vazamento e o quanto o solo ficou contaminado.

A contaminação de água potável por lavra de urânio tem ocorrido em outras minerações de urânio no mundo. A mais recente ocorreu em março de 2001 quando a mina de urânio Ranger (Austrália) foi fechada devido à contaminação da água. Trabalhadores em Ranger beberam e se banharam em água contaminada com minério de urânio, de níveis 400 vezes superiores ao padrão máximo de segurança daquele país. Como resultado 28 trabalhadores ficaram doentes. A Empresa de Recursos Energéticos da Austrália Ltda. (ERA) suspendeu temporariamente as operações para fazer melhoramentos na segurança da mina. A mina tem uma história conturbada com 120 vazamentos, derramamentos e falhas operacionais desde sua abertura em 1981. Os trabalhadores sofreram dores de cabeça, náuseas, vômitos e irritação da pele como resultado do incidente. Os operários que foram afetados pela contaminação precisaram fazer *check-ups* de sangue para controle da exposição ocorrida.

Em Lagoa Real os estudos não mostram um relacionamento claro entre a radiação devida ao urânio e o câncer. Entre 1999 (fase pré-operacional da mineralização de urânio) e 2002 (mina de urânio Cachoeira em atividade) o Sistema de Informações do DATASUS, sobre a

mortalidade por neoplasias (tumores), registra somente oito casos ([www.datasus.gov.br](http://www.datasus.gov.br)).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Neste projeto foi realizado um levantamento geoquímico de baixa densidade, caracterizado por ser um estudo de geoquímica multielementar, possibilitando que os resultados analíticos sejam utilizados para diversos fins. Esse modelo é embasado nas padronizações do *International Geochemical Mapping-IGCP 259* (Danrley *et al.* 1995) e *Foregs Geochemical Mapping* (Salminen *et al.* 1998).

Para se estabelecer as bases para um modelo geoquímico, pressupõe-se diferentes migrações e concentrações de elementos químicos na interface solo-rocha-água-sedimento de corrente (Figura 3). Com esse objetivo coletou-se 32 amostras de água subterrânea em poços tubulares, 32 amostras de solos, 30 amostras de afloramentos de rocha coletadas nas proximidades dos poços tubulares e 42 amostras de sedimento de corrente, na fração granulométrica menor que 230 *mesh* (silte e argila), objetivando alcançar uma quantificação dos *baselines* geoquímicos, enfocando o monitoramento ambiental.

As amostras de solo, importantes para o monitoramento de elementos radioativos, foram coletadas no horizonte A, no intervalo de 5 a 25 cm de profundidade.

As amostras de água subterrânea, coletadas nos poços tubulares, foram armazenadas em tubos de polietileno graduados com capacidade de 50 ml, após serem filtradas em filtro micropore 0,45 mm, para a análise de cátions. Para a preservação de cátions solúveis nas amostras foi adicionado 1 ml de HNO<sub>3</sub> 1:1, mantendo pH<2. Para as análises dos parâmetros físico-químicos foram armazenados 2 litros de amostra de água que permaneceram refrigerados até o momento da análise.

As análises químicas das amostras de sedimento de corrente, solos e de rochas foram realizadas no laboratório *Acme Analytical Laboratories*, no Canadá, para um pacote de 51 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn e Zr) por ICP-MS.

Para a determinação de 72 elementos nas amostras de água dos poços tubulares foram acrescidos ao pacote supracitado, 21 elementos (Br, Cl, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ir, Lu, Nd, Os, Pd, Pr, Pt, Rb, Ru, Si, Sm, Tb, Tm, e Yb). Essas análises químicas também foram realizadas no laboratório Acme por ICP-MS. As determinações dos parâmetros físico-químicos foram realizadas no DNOCS (Departamento Nacional de Obras Contra as Secas).

Os dados analíticos individuais e médios das amostras de solos, rochas e sedimentos foram normalizados

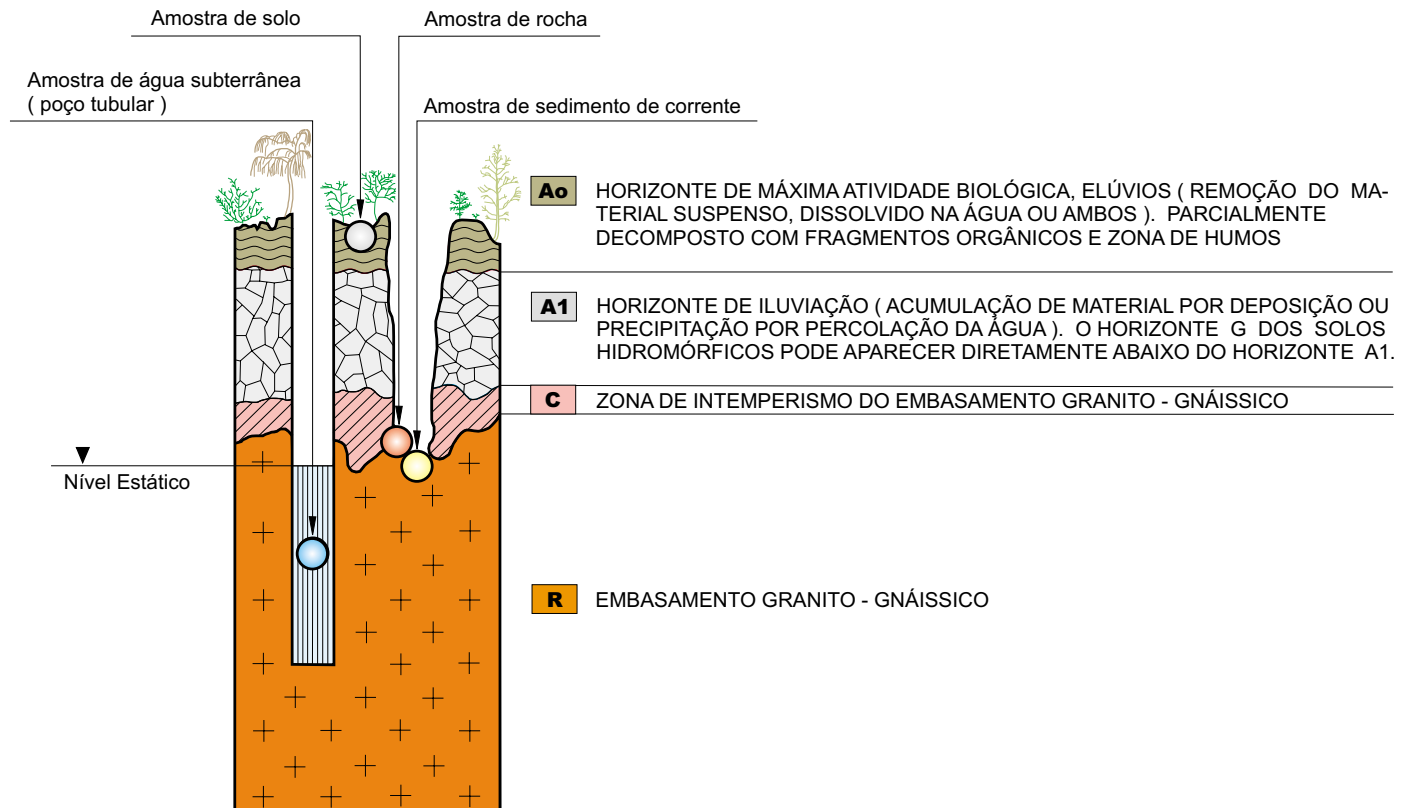


Figura 3 - Representação esquemática de um perfil de solo podzólico, mostrando os principais horizontes e os locais de amostragem.

pelos valores de Clarke, parâmetro importante na definição de assinaturas geoquímicas da litologia e do meio secundário.

Para as análises químicas de água foram utilizados os valores publicados por Levinson (1980) para águas naturais (ppb). Para os níveis considerados perigosos para a saúde dos seres vivos, foram usados os limites para rios de classe II, da Resolução nº 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

## RESULTADOS

Embasado nas concentrações e dispersões dos 51 elementos químicos analisados na interface rocha-solo-água e sedimento de corrente na área de estudo, estimou-se, hipoteticamente, que cerca de 10% dos elementos, em média, permanecem no ambiente primário (rocha). Dos 90% dos elementos que migram do ambiente primário para o secundário, aproximadamente 54% ficam retidos no solo e 36% dispersam-se pela rede de drenagem (sedimento de corrente). Menos de 0,1% dos elementos químicos são solubilizados. Este cenário deverá sofrer modificações após a inclusão, no sistema, do ciclo vegetal-animal-homem.

O urânio surgiu como um dos dez elementos enriquecidos em relação ao teor médio na crosta terrestre

( $x_i/c > 1$ ) nos sedimentos de corrente, solo e rocha. Nesta perspectiva foram destacados: Se (13,78x), Bi (5,50x), Ce (4,61x), La (4,48x), Th (2,84x), Y (2,42x), Mo (1,82x), U (1,43x), Pb (1,28x) e Sn (1,14x). Os outros 41 elementos analisados, restantes, foram considerados empobrecidos ( $x_i/c < 1$ ) ou depletados (Figura 4).

Na amostragem de rocha evitou-se a zona mineralizada portadora de teores aberrantes (*outliers*). O enriquecimento dos litotipos é localizado, com uma média igual a 1,920ppm U, ligeiramente depletados (0,83x).

A predominância, na região, dos processos morfo-genéticos associados ao intemperismo químico e ao entalhe fluvial, favorece aos elevados teores médios de 4,480ppm U e 3,480ppm U, equivalendo a enriquecimentos de 1,94x e 1,51x em solo e sedimento de corrente, respectivamente.

Para o urânio registrou-se um padrão de distribuição associável ao Th e ETRL (La e Ce), com comportamento geoquímico caracterizado pela abundância dos *HFS* (*High Field Strength*), em conformidade com Oliveira (2004).

Destacaram-se oito poços de água subterrânea considerados como poluídos por elemento radioativo (urânio). Todos os outros 71 elementos analisados não apresentam, *a priori*, importância significativa à poluição radioativa dos aquíferos. O risco de contaminação de água por radiação foi definido pela probabilidade de a



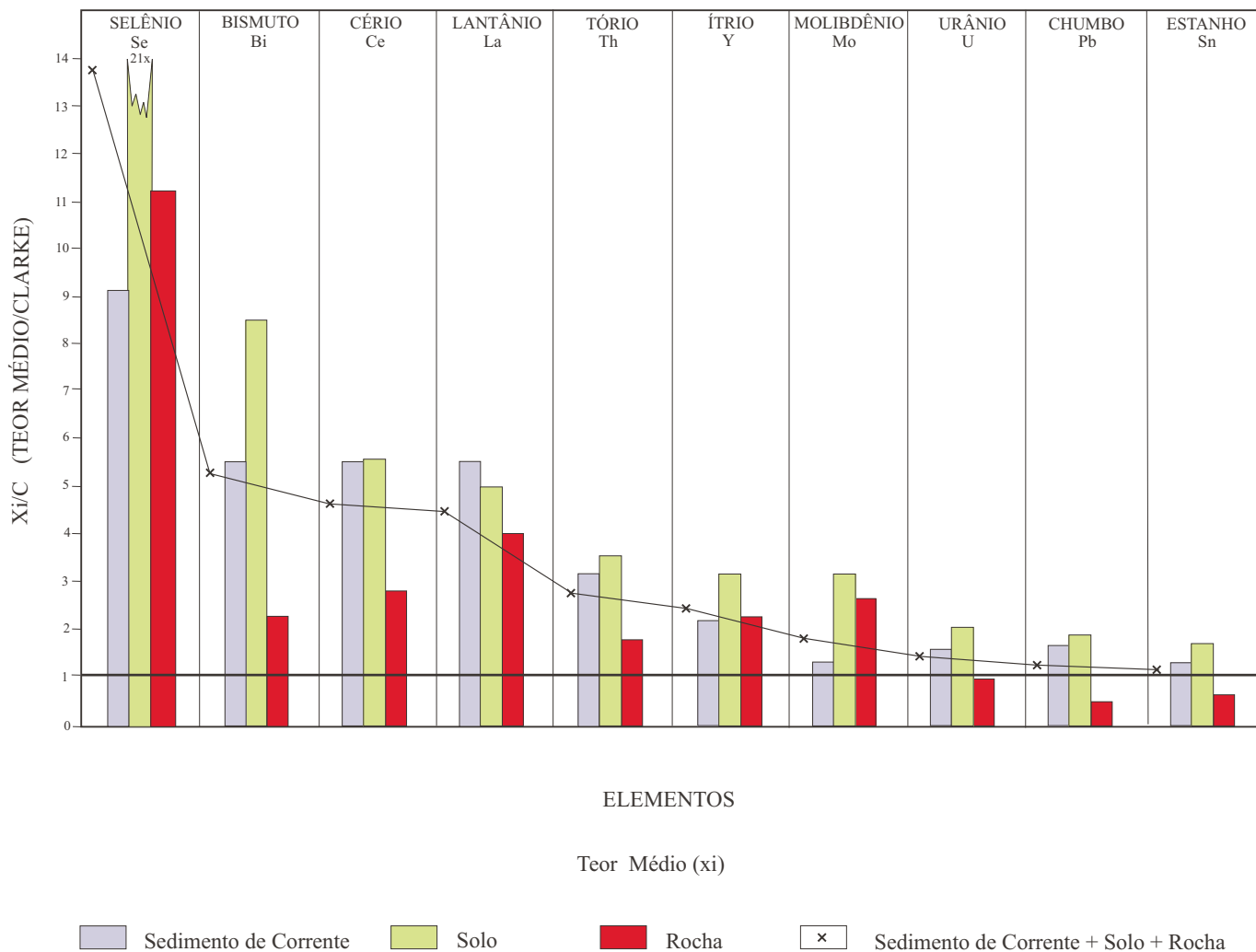


Figura 4 – Assinaturas Geoquímicas em sedimento de corrente, solo e rocha.

contaminação dos poços alcançar teores acima dos padrões de qualidade do CONAMA (2005) para águas de abastecimento para consumo humano após tratamento convencional (0,02 mg/L U).

A conversão do risco numa ameaça de contaminação do solo e rocha (pó) foi de 3,0 ppmU.

Com base nos resultados obtidos, foram selecionadas áreas-alvo para estudos posteriores, em escala de detalhe.

### Áreas - alvo selecionadas

Foram selecionadas três áreas-alvo para propostas de estudos detalhados com monitoramento ambiental e humano, em parceria com profissionais da área da saúde (Figura 5).

Na a área nº1 (12 km<sup>2</sup>), onde o complexo mineiro-industrial da INB de Lagoa Real está situado, recomenda-se o controle/monitoramento permanente do meio ambiente e dos trabalhadores da mineradora que

encerra a mina Cachoeira, em atividade desde 2000, com reservas superiores a 20.400 t de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, e uma produção anual estimada em 300t de *yellow cake*.

Para as outras duas áreas selecionadas nesta pesquisa, recomenda-se o monitoramento ambiental e, se necessário, programas relacionados à saúde pública. A área nº2 foi demarcada na região da fazenda Juazeiro com elevados teores de urânio em água subterrânea (85ppb U e 93ppb U) e que inclui a jazida Engenho, ponto de coleta de amostra de solo com 8,3 ppm U e, com reserva total estimada de 27.600 t de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. A área nº 3 foi delimitada a partir de *baselines* geoquímicas (≥5,0 ppm U), alcançados em amostras de sedimento de corrente, na região da jazida Monsenhor Bastos, com reserva total estimada em 2.200t de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Os poços de água subterrânea situados em São Timóteo, fazenda Muquila e Lagoa Grande são também recomendados para estudos complementares em geoquímica ambiental e geologia médica (Figura 5 e Tabela 2).

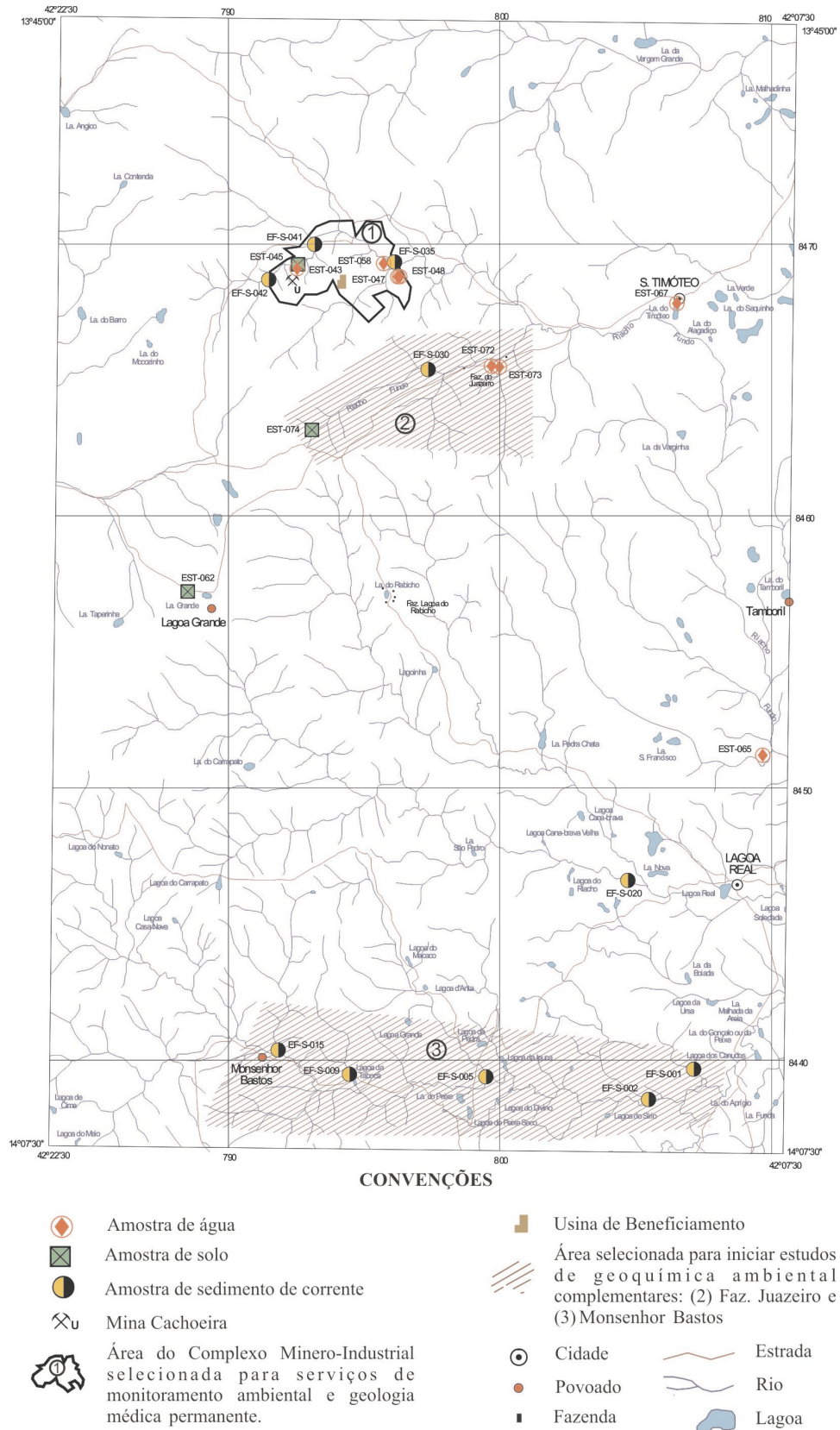


Figura 5 – Amostras e áreas selecionadas para estudos complementares do PGAGEM Lagoa Real.

Tabela 2 – Áreas-alvo e amostras selecionadas para estudos complementares do PGAGEM Lagoa Real

| ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM | ÁREA ALVO (Nº) AMOSTRA INDIVIDUAL (*) | MATERIAL AMOSTRADO (TEOR DE URÂNIO)                              | LONGITUDE UTMmE | LATITUDE UTMmE |
|-----------------------|---------------------------------------|--|-----------------|----------------|
| EF-S-035              | (1)                                   | S (5,2ppm)   | 796.109         | 8.469.380      |
| EF-S-041              | (1)                                   | S (14,9ppm)  | 793.170         | 8.470.054      |
| EF-S-042              | (1)                                   | S (6,3ppm)   | 791.503         | 8.468.748      |
| EST-043               | (1)                                   | A (29,89ppb)<br>R (9,9ppm), S (8,7ppm)<br>R (9,9ppm), S (8,7ppm) | 92.554          | 8.469.283      |
| EST-045               | (1)                                   | L (13,1ppm)  | 792.554         | 8.469.283      |
| EST-047               | (1)                                   | A (158,79ppb)  | 796.258         | 8.468.982      |
| EST-048               | (1)                                   | A (41,39ppb)   | 796.349         | 8.468.982      |
| EST-058               | (1)                                   | A (42,11ppb)   | 795.749         | 8.469.438      |
| EF-S-030              | (2)                                   | S (5,0ppm)   | 797.341         | 8.465.425      |
| EST-072               | (2)                                   | A (566,85ppb)  | 799.705         | 8.465.694      |
| EST-073               | (2)                                   | A (105,93ppb)  | 799.993         | 8.465.635      |
| EST-074               | (2)                                   | L (8,2ppm)   | 793.075         | 8.463.199      |
| EF-S-001              | (3)                                   | S (5,2ppm)   | 807.105         | 8.439.738      |
| EF-S-002              | (3)                                   | S (5,2ppm)   | 805.444         | 8.438.631      |
| EF-S-005              | (3)                                   | S (5,8ppm)   | 799.481         | 8.439.462      |
| EF-S-009              | (3)                                   | S (5,0ppm)   | 794.461         | 8.439.563      |
| EF-S-015              | (3)                                   | S (6,3ppm)   | 791.835         | 8.440.462      |
| EST-062               | (*)                                   | L (10,7ppm)  | 788.513         | 8.457.279      |
| EST-065               | (*)                                   | A (21,03ppb)   | 809.690         | 8.451.388      |
| EST-067               | (*)                                   | A (98,48ppb)   | 806.517         | 8.467.984      |

MATERIAL AMOSTRADO: A (água), L (solo), R (rocha) e S (sedimento de corrente)

(1) Área-alvo do Complexo Minerar Industrial da INB

(2) Área-alvo fazenda Juazeiro

(3) Área-alvo Monsenhor Bastos

(\*) Poços tubulares recomendados para serviços complementares de geoquímica ambiental e geologia médica

## CONCLUSÕES

Geocientistas de todo mundo têm investigado as correlações entre geoquímica e saúde nos últimos 50 anos. Mas, no Brasil, esse tema se tornou de importância crescente somente nos últimos 5 anos. Grupos de trabalho formados por geocientistas, médicos, biólogos, geógrafos, químicos e outros profissionais de diferentes áreas do conhecimento científico, de várias instituições governamentais e universidades, têm colaborado para o desenvolvimento dessa nova ciência - geologia médica, no Brasil. O Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – PGAGEM agrega esses pesquisadores através de uma rede na internet (regagem@ige.unicamp.br).

Da aplicação metodológica, avaliação, interpretação e integração dos dados do estudo na região de Lagoa Real foram obtidas as seguintes conclusões:

1) O método utilizado permitiu descrever assinaturas geoquímicas e hidrogeoquímicas compatíveis com os padrões obtidos através dos resultados analíticos das rochas e solos coletados no mesmo sítio de amostragem, e evidenciaram oito poços de água subterrânea como poluída ou, particularmente, contaminada por poluente radioativo (urânio).

2) Em Lagoa Real, nos últimos anos tem se dado maior ênfase ao risco à saúde humana relacionado à contaminação das águas subterrâneas do que aos problemas intrínsecos à exploração da mina de urânio Cachoeira, uma vez que a renovação da água do aquífero, predominantemente tipo fissural, é lenta, dificultando a recuperação de suas características qualitativas.

3) A maioria dos poços poluídos pelo urânio, corresponde a aquíferos com média a alta salinidade e também com expressivos teores em selênio, significando

água imprópria para consumo humano e até mesmo para outras atividades como dessedentação de gado e irrigação.

4) Tratando-se de uma zona rural, deve-se estudar amostras de solos agrícolas, considerando que alguns deles podem estar sendo irrigados com água poluída ou contaminada.

5) A dependência exclusiva da população local e da mineradora INB quanto ao aporte de água subterrânea, conduz a possíveis conflitos de uso, que poderá levar à insustentabilidade do recurso hídrico, principalmente no caso de contaminação de lençol freático.

6) Apesar da situação atual da produção/demanda da água da mineradora ser considerada satisfatória, tal condição pode ser revertida considerando que vários poços da região estão se exaurindo.

7) O urânio, por ser uma substância radioativa e letal, apesar dos avanços tecnológicos, os riscos de contaminação são sempre elevados, sendo assim, são indispensáveis constantes monitoramentos ambiental e humano. A indústria de produção do concentrado de urânio (*yellow cake*), de Lagoa Real, faz parte da primeira etapa do beneficiamento no ciclo de combustível nuclear, e a técnica de lixiviação em pilhas elimina muitas fases do processo industrial, o que significa menor risco ao meio ambiente, à agricultura e à saúde pública.

8) Embora o número de casos com mortes por câncer nos últimos anos em Lagoa Real seja estatisticamente muito pequeno, os resultados desse estudo enfatizam a necessidade de pesquisas complementares sobre a correlação entre o urânio e o câncer na área da Província Uranífera Lagoa Real.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao biólogo José Jorge Souza de Carvalho, chefe do Laboratório de Solos e Água de Salvador (DNOCS) e ao geólogo Evandro Carele de Matos, Coordenador de Desenvolvimento de Jazidas-CDEJA, da INB, pelo incentivo e apoio à execução deste estudo, o PGAGEM Lagoa Real.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA nº 357/ 17 de março/ 2005*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em janeiro 2006.
- DARNLEY, A.G et al. *A global geochemical database: for environmental and resource management*. Canadá: UNESCO, 1995. 122p. il. (Earth Sciences, 19).
- LEVINSON, A.A. *Introduction to exploration geochemistry*. 2.ed. Wilmette, USA : Applied Publishing, 1980. p. 615-924. Suplemento.
- OLIVEIRA, J.E. Correlação geológica-geoquímica- geofísica de Lagoa Real-BA para aplicação em geologia médica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42., 2004, Araxá, MG. *Anais...* Araxá, MG : SBG. Núcleo Minas Gerais, 2004. 1 CD ROM. Simultaneamente EXPOGEO 2004.
- RICHARDS, L.A. (Ed.). *Diagnosis and improvement of saline and alkalis soils*. Washington : U.S. Government Printing Office, 1954. (USDA Handbook, n.60).
- SALMINEM, R. et al. *Foregs geochemical mapping field manual*. Espoo: Geological Survey of Finland, 1998. 39 p.il.

# AMIANTO: O QUE É IMPORTANTE CONSIDERAR

Wilson Scarpelli, wiscar@attglobal.net

## INTRODUÇÃO

Ao leigo, amianto ou asbesto é um mineral que deve ser evitado a toda a prova, devido ao seu poder cancerígeno. Sem dúvida, existem tantos casos comprovados de câncer devidos ao amianto que é plenamente justificável procurar conhecer bem o assunto e tomar todas as providências cabíveis para banir ou controlar seu uso quando nocivo.

No entanto, é necessário considerar que há um grande número de minerais que apresentam propriedades físicas de amianto e que podem ser usados como amianto. Esses minerais têm composições químicas diferentes e comportamento físico também algo diferente entre si. Em conseqüência, têm diferentes potencialidades de serem cancerígenos.

## DEFINIÇÃO DE AMIANTO (ASBESTO)

O “Glossary of Geology”, do American Geological Institute (1980), apresenta clara definição de amianto, nesta tradução para a língua portuguesa: “Asbestos - Um termo comercial usado para um grupo de minerais silicáticos que se partem em fibras finas e fortes, que são flexíveis, resistentes ao calor e quimicamente inatacáveis, sendo usadas (em papel, pinturas, pastilhas de frenagem, cerâmicas, isolantes de calor, cimento, enchimentos e filtros) onde é necessário empregar material não combustível, de baixa condutibilidade elétrica e resistente a ataques químicos.” São essas excepcionais características físicas e químicas que levam às vantagens industriais do uso do material.

## MINERAIS USADOS COMO AMIANTO

Minerais asbestiformes, de hábito acicular e usáveis como amianto, são encontrados em dois grupos minerais, entre as serpentinas e entre os anfibólios. Entre as serpentinas há apenas um mineral, a crisotila, um silicato hidratado de magnésio. Entre os anfibólios há cinco mine-

rais, todos contendo ferro: a actinolita, a antofilita, a crocidolita, a cummingtonita e a tremolita. Além de conterem ferro, elemento que não ocorre na crisotila, as fibras dos anfibólios são menos flexíveis e mais rígidas que as fibras de crisotila. A figura 1 apresenta detalhes desses minerais utilizáveis como amianto.

## AMIANTO E A SAÚDE

Inspiração pelos pulmões de material particulado

O corpo humano tem, nas narinas, formas para deter e remover pequenos fragmentos inspirados pela respiração, evitando que alcancem os pulmões. Mesmo assim, muitos fragmentos, geralmente menores que 10 micras, chegam aos pulmões. Nos pulmões esses fragmentos são envolvidos por células macrofágicas, formando-se pequenas massas que são expelidas com pequenas tossidas.

### Asbestose

Abestose e outras formas de câncer no pulmão ocorrem quando fibras desses minerais, aspiradas pelo pulmão juntamente com outras partículas aspiradas com o pó de cada dia, não são expiradas e ficam retidas no pulmão, eventualmente causando inflamações e crescimentos celulares anormais. Esse processo não é eficiente com partículas prismáticas longas e rígidas, que são mais difíceis de serem envolvidas, e, principalmente, se contiverem ferro. Detalhes e fotos são apresentados na figura 2.

### Influência do hábito de fumar na incidência de asbestose

Fator muito importante a considerar é que a incidência de asbestose é expressivamente maior em fumantes que não fumantes. A imensa maioria das pessoas com asbestose é fumante. Embora o fumo tenha em sua composição muitos componentes cancerígenos, que por si só podem causar câncer, há que considerar que o ar aquecido inspirado aos pulmões pelos fumantes pode

ser agente acelerador das reações químicas que levam à oxidação das fibras com ferro.

Também aqui há similitude de como ocorre na intemperização das rochas, onde o calor é importante fator na intensidade das reações químicas que alteram as rochas.

### Asbestose em trabalhadores de pedra-sabão

Casos de câncer de vi do a anfi bó li os presentes em pedra-sabão têm sido descritos na literatura, ocorrendo principalmente nas regiões onde a pedra-sabão é cortada e polida na produção de peças de arte, de construção e de arquitetura. Bezerra *et al* (2003), pesquisando a situação de trabalhadores de pedra-sabão em Ouro Preto, Minas Gerais, concluem que “O estudo da composição da poeira revelou a presença de fibras respiráveis de asbesto do grupo dos anfíbolios (tremolita-actinolita). Esses resultados sugerem a ocorrência de talco-asbestose em trabalhadores em pedra-sabão.” Chamar tais formas de câncer de “talco se” não parece ser correto, visto que os minerais causadores são anfíbolios asbestiformes.

### Asbestose em outros depósitos com anfíbolios asbestiformes

Um dos casos mais emblemáticos de asbestose de vida a anfi bó li os é o que resultou da lavra de um depósito de vermiculita em Libby, Montana, Estados Uni-

dos. O minério contém pe que nas quantidades de tremolita asbestiforme e sua lavra e moagem levaram ao aparecimento de grande número de casos de câncer por asbestose em Libby e, também, em outras localidades para onde a vermiculita contendo tremolita foi enviada, para usos em construções e adições ao solo.

### CONSIDERAÇÕES GEOLÓGICAS SOBRE A CAUSA DE ASBESTOSE

Ao envolver as fibras contendo ferro, as células macrofágicas podem reagir com elas, oxidando o ferro bivalente para trivalente, causando formação de hidróxidos de ferro, como goetita ou limonita, os quais podem aderir à parede do pulmão e impedir a remoção do mineral. Esta alteração não ocorre com a crisotila, mineral que não contém ferro. Caso as células macrofágicas venham a reagir quimicamente com a crisotila, as fibras serão destruídas, pois não há formação de mineral secundário de magnésio.

Este processo de alteração é muito similar ao que ocorre durante a intemperização das rochas com esses minerais. São poucos os afloramentos de rochas com anfíbolio que apresentam esses minerais sem alteração à superfície. Em comparação, a serpentina crisotila é muito resistente ao intemperismo, normalmente aflorando “fresca” nas ultramáfi cas serpentinizadas e serpentinitos que a contém.


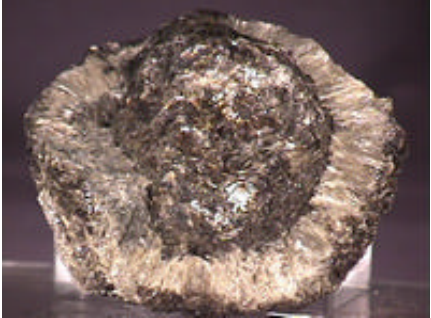
| Grupo Mineral das Serpentinhas  | Grupo Mineral dos Anfíbolios   |
|---|--|
| Minerais micáceos ou fibrosos, produtos de alteração de olivina e piroxênios.       | Minerais fibrosos, constituintes primários de rochas ígneas metamórficas.  |
| Em serpentinitos e ultramáficas serpentinizadas.                                    | Em rochas ígneas ácidas, intermediárias, básicas e alcalinas e em rochas metamórficas (gnais-ses, anfíbolitos e xistos). |
| Crisotila - $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$   |  |
|  |                                      |
| Crisotila asbestiforme  |                                     |
|   | Tremolita asbestiforme   |

Figura 1 – Relação e composição química dos minerais usados como amianto.

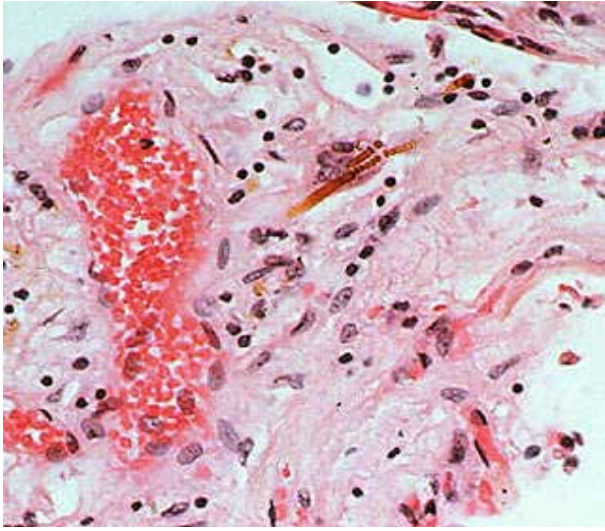
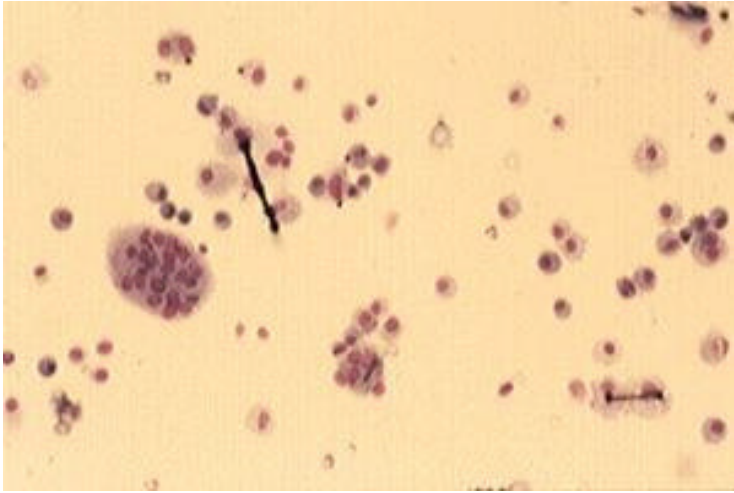

|  |  |
|--|--|
| <p>“Fibras de amianto nos pulmões. A maior parte das fibras é expelida, mas algumas podem ser retidas, podendo causar inflamações. Afetação por amianto ocorre quando se é exposto a altas concentrações, por longos períodos de tempo. Fibras longas e mais duráveis, como as de anfíbólio, são piores. Fumar aumenta muito o risco de câncer nos pulmões.”</p> <p>ASTDR (2005)</p> |  A low-magnification photomicrograph of lung tissue stained with hematoxylin and eosin (H&E). The tissue shows a dense population of cells, including many macrophages. Several long, thin, needle-shaped clefts characteristic of asbestos fibers are visible, some of which are surrounded by inflammatory cells.  |
| <p>“Fibras de amianto em fluido bronquioalveolar, retirado com lavagem de pulmão de homem com forte exposição a amianto. Células macrofágicas aderem à fibra maior. Abaixo, à direita, uma fibra menor está envolvida por um grupo de células macrofágicas.”</p> <p>(Agius, 2005)</p>  |  A high-magnification photomicrograph of bronchoalveolar fluid. The background is a pale, yellowish-orange color. Numerous small, dark-staining macrophages are scattered throughout. A prominent, long, dark, needle-shaped fiber is visible in the center-left, with several macrophages clustered around it. Another smaller fiber is visible in the lower right quadrant, also surrounded by macrophages. |
| <p>“Fibra de asbesto, em grande aumento, envolvida por células macrofágicas. A fibra está coberta por hidróxido de ferro e proteínas. Há pequenas inclusões escuras em muitas das células macrofágicas, provavelmente resultantes de fumo.”</p> <p>(Agius, 2005)</p>   |  A high-magnification photomicrograph showing a single, long, dark, needle-shaped asbestos fiber in the center. The fiber is surrounded by several large macrophages with pale, foamy cytoplasm. The macrophages appear to be adhering to the fiber. The background is a light, pale blue color.   |

Figura 2 – Fibras de amianto no pulmão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGIUS, R. "Asbestos and Disease". Disponível em: <<http://www.agius.com/hew/resource/asbestos.htm>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- BEZERRA, O.M.P.A.; DIAS, E.C.; GALVÃO, M.A.M.; CARNEIRO, A.P.S. Talcose entre artesãos em pedra-sabão em uma localidade rural do Município de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. *Cadernos Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v.19, n.6, p. 1751-1759, 2003.
- CAPELOZZI, V.L. Asbesto, asbestose e câncer: critérios diagnósticos. *Jornal de Pneumologia*, v. 27, n. 4, p. 206-218, 2001.
- U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ASTDR. *Asbestos, Asbestos Exposure and Your Health*. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/asbestos/index.html>>. Acesso em: 07 ago. 2006.
- U.S. Environmental Protection Agency - EPA. *Pollution Report Libby Asbestos*; Ref. 8EPR-ER. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region8/superfund/pdfs/LibbyPol2.pdf>> Acesso em: 07 ago. 2006.



# CRENOTERAPIA DAS ÁGUAS MINERAIS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

<sup>1</sup>Aderson Marques Martins, [admarques@drm.rj.gov.br](mailto:admarques@drm.rj.gov.br)

<sup>1</sup>Kátia Leite Mansur, [kmansur@drm.rj.gov.br](mailto:kmansur@drm.rj.gov.br)

<sup>1</sup>Thaís Salgado Pimenta, [thais@drm.rj.gov.br](mailto:thais@drm.rj.gov.br)

<sup>2</sup>Lucio Carramillo Caetano, [carramillo@gmail.com](mailto:carramillo@gmail.com)

<sup>1</sup>Departamento de Recursos Minerais – DRM-RJ

<sup>2</sup>Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM

## INTRODUÇÃO

As águas minerais constituem um dos meios mais antigos de que os homens dispuseram para finalidades de tratamento da saúde. Através de provas clínicas milenares, elas se consagraram ao longo da História pelo uso generalizado e eficaz nos mais variados tipos de enfermidades em diferentes épocas e em todas as partes do mundo.

Na mais remota antigüidade as virtudes das fontes hidrominerais foram consideradas como manifestações sobrenaturais e fenômenos religiosos. Deuses, ninfas e outros simbolismos, foram os primeiros protetores das fontes, enquanto sacerdotes e curandeiros, os primeiros hidroterapeutas. Na Grécia Antiga, Aristóteles proclamou a virtude dos vapores emanados das fontes termiais, enquanto Platão discutiu a origem das águas minerais. Heródoto, um dos maiores pensadores romanos, esboçou os princípios da Crenoterapia (do grego Crenos = Fonte).

Fatos relacionados à utilização de águas minerais são freqüentes nos documentos históricos. Consta na Bíblia, que no tanque de Bethsaida, em Jerusalém, reuniam-se multidões de enfermos em busca da cura. Na Europa, antes da ocupação Romana, os gauleses já utilizavam algumas das suas numerosas fontes termiais. Contudo, a organização das estâncias foi iniciada com Júlio César, época em que tiveram um período de apogeu. Durante a Idade Média, foram substituídas as divinda-

des pagãs dos lugares tutelares das fontes pelos santos e santas da Igreja Católica.

A documentação científica sobre o assunto começou a aparecer em 1604, quando é promulgada a primeira legislação de águas minerais na França, por Henrique IV. No século XVIII, a Hidrologia se consolidou com os resultados de um trabalho de mais de duas mil observações realizadas em Baréges, por Teófilo de Bordeu, e com várias publicações da Sociedade Real de Medicina da França (Duhot & Fontain, 1963). No período entre as duas guerras mundiais, se dá o nascimento da moderna indústria de águas engarrafadas.

No Brasil, o Imperador D. Pedro II criou em 1848, a estação hidromineral de Caldas da Imperatriz, em Santa Catarina, dando início à utilização de águas minerais em balneários no país. Nas primeiras décadas do século XX começam a aparecer estudos sobre as nossas águas minerais, principalmente após 1930, com a criação do Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM. Daí em diante, a indústria de águas minerais, tanto de balneários como de envasamento se consolida no país, notadamente com as descobertas das fontes do Sul do país e de Minas Gerais (São Lourenço, Caxambu, Lambari, Araxá, Poços de Caldas, Cambuquira, etc.) e de São Paulo (Lindóia, etc.). Em 1945, entra em vigor o Código de Águas Minerais (Decreto-Lei nº 7.841, publicado no DOU de 20 de agosto de 1945) que define e classifica nossas águas minerais, regulamentando sua pesquisa, exploração, industrialização e comercialização.

O Estado do Rio de Janeiro teve sua primeira fonte hidromineral descoberta em 1887, no município de Paraíba do Sul. A água dessa fonte, hoje paralisada, foi classificada como Bicarbonatada-Sódica Alcalina, era conhecida como salutar, vindo daí sua marca “Salutaris”, sob a qual era envasada desde 1898. Em 1941, foi construído um hotel e uma área de lazer, que lá estão até os dias de hoje, quando passou a denominar-se “Parque de Águas Salutaris”, constituindo-se na primeira Estância Hidromineral do Estado do Rio de Janeiro.

Um ano após o descobrimento da Água Salutaris, foi descoberta a Água Mineral Santa Cruz, pelo escravo recém-alforriado Domingo Camões, conhecido pela alcunha de “Beijola”. A partir de 1909, esse ex-escravo iniciou o engarrafamento artesanal dessa água, então denominada de Água Santa, em embalagens de vinho de 5 litros, entregues de porta em porta, transportadas em lombo de burros. Só em 1914, surgiu a empresa de Águas Santa Cruz Ltda., que se mantém até os dias atuais, no bairro Água Santa, que perpetua o nome da fonte, no subúrbio carioca.

Atualmente existem 34 empresas envasadoras de água mineral operando comercialmente no Estado do Rio de Janeiro, distribuídas por todo o seu território.

## CONCEITUAÇÃO

Denominam-se águas minerais as “águas provenientes de fontes naturais ou artificialmente captadas, que possuam composição química ou propriedades físicas ou físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes confirmam uma ação medicamentosa” (DNPM, 1966). Esta conceituação, do Código de Águas Minerais do Brasil, é a mais aceita, embora existam outras definições baseadas em tipos de águas minerais que não se enquadrem completamente no critério acima.

Para a escola francesa, por exemplo, água mineral é qualquer água natural de fonte dotada de propriedades terapêuticas, mesmo que não possua as citadas pro-

priedades físicas, químicas ou físico-químicas distintas das demais águas, fenômeno muitas vezes observado e confirmado por provas clínicas. Tal evidência é atribuída a concentrações infinitesimais (ppb) de elementos ou substâncias químicas, denominadas genericamente de *oligoelementos*, responsáveis por suas propriedades medicinais. Essas águas são denominadas *oligominerais* ou *oligometálicas*. No Brasil, essas águas são classificadas pelo Código de Águas Minerais como *oligominerais*.

Em 1972, em Viena, a FAO - Organização para a Alimentação e a Agricultura, e a OMS - Organização Mundial de Saúde, ambos organismos das Nações Unidas, promoveram um encontro de vários países visando um Código Mundial de Águas Minerais, onde o ponto de maior controvérsia foi exatamente o conceito de “propriedades favoráveis à saúde”, não se havendo chegado a um acordo nessa questão.

Segundo o Código de Águas Minerais brasileiro, uma água pode ser considerada mineral (Caetano & Yoshinaga, 2003; Caetano, 2005) de acordo com:

- Sua composição química (Tabela 1) - quando for predominante a presença de um determinado elemento ou substância;
- Quando possuírem comprovada ação medicamentosa constatada e aprovada pela Comissão Permanente de Crenologia, vinculada ao DNPM (*oligominerais*); e
- Suas características físico-químicas na fonte:
  - quando houver uma vazão gasosa de radônio entre 5 e 50 unidades Mache (*radioativas*);
  - quando houver uma vazão gasosa de tório igual a 2 unidades Mache (*toriativas*);
  - quando possuírem desprendimento definido de gás sulfídrico (*sulfurosas*) e;
  - frias, hipotermiais, mesotermiais, isotermiais e hipertermiais: quando a temperatura for respectivamente inferior a 25°C, entre 25 a 33°C, entre 33 e 36°C, entre 36 e 38°C e acima de 38°C.

Tabela 1 – Características das Águas Minerais (modificado de Caetano & Yoshinaga, 2003; Caetano, 2005)

| Classificação                      | Características   |
|------------------------------------|---|
| Radíferas                          | Substâncias que lhe dêem radioatividade permanente        |
| Alcalina Bicarbonatada             | Bicarbonato de sódio = ou > 200mg/L                       |
| Alcalino Terrosas                  | Carbonato de cálcio = ou > 120mg/L                        |
| Alcalino Terrosas Cálcicas         | Cálcio = ou > 48mg/L como bicarbonato de cálcio           |
| Alcalino Terrosas Magnesianas      | Mg = ou > 30mg/L como bicarbonato de magnésio             |
| Sulfatadas                         | Sulfatos de Na, K, e ou Mg = ou > 100 mg/L                |
| Nitratadas                         | Nitratos de origem mineral = ou > 100 mg/L                |
| Cloretadas                         | Cloreto de sódio = ou > 500mg/L                           |
| Ferruginosas                       | Ferro = ou > 5mg/L (Ex.: Salutaris - RJ)                  |
| Carbogasosas                       | Gás carbônico livre dissolvido = ou > 200 mg/L            |
| Elemento Predominante (> 0,01mg/l) | Iodetada; Litinada; Fluoretada; Brometada; Vanádica, etc. |

Atualmente, a OMS, através do *Codex Alimentarius* define as águas minerais naturais tão somente como aquelas que se caracterizam pela concentração de certos sais minerais, pela presença de oligoelementos ou outros constituintes. Nos Estados Unidos da América o órgão responsável pelo setor, a Food and Drug Administration (FDA), exige um mínimo de 250 mg/L de sólidos totais dissolvidos para classificação da água como mineral.

De acordo com a Comunidade Econômica Européia - CEE (Directiva 80/777/CEE/1980), as águas minerais se distinguem das demais águas por sua natureza e é caracterizada pela concentração de minerais, oligoelementos ou outros constituintes e, caso contrário, por certos efeitos e por sua pureza original, com uma e outra característica conservada intacta, em razão da sua origem subterrânea, protegidas de qualquer risco de poluição.

Antes da legislação da CEE, era exigida a apresentação de um mínimo de sólidos totais dissolvidos (STD) igual ou superior a 1.000 mg/L ou 250 mg/L de CO<sub>2</sub> livre para o enquadramento da água como mineral natural. A classificação atual de água mineral natural na Comunidade Européia segue os padrões constantes na tabela 2.

Na França a implantação de uma indústria de envase de água mineral depende do Serviço das Minas (Ministério da Indústria, Direções Gerais da Indústria, da Pesquisa e do Meio Ambiente) e do Ministério da Saúde, após a obtenção por parte do interessado do laudo da Academia de Medicina sobre as propriedades terapêuticas da água.

Observa-se, portanto, uma crescente preocupação em torno da definição de critérios para a classificação das águas como minerais e que a tendência é pela adoção de limites mínimos de teores de sais minerais. A reforma do Código de Águas Minerais do Brasil é uma demanda sentida no meio da comunidade profissional e científica.

Duas tentativas de alteração do Código de Águas Minerais foram feitas respectivamente pela Presidência da República, em 2002, e pelo DNPM, em 2003, que enviou um texto para consulta pública. O texto propunha que qualquer água subterrânea, desde que potável e captada de forma a não permitir contaminação, fosse considerada uma água mineral de baixa, média ou alta mineralização. Com esses critérios tão abrangentes, a legislação brasileira se afastaria ainda mais das bases européia e americana de definição de água mineral. Após receber diversas contribuições, entretanto, a iniciativa não foi avante e a reforma ainda não se concretizou.

Além das águas minerais propriamente ditas, o Código de Águas Minerais define as *águas potáveis de mesa* como "águas de composição normal, provenientes de fontes naturais ou artificialmente captadas, que preenchem tão somente as condições de potabilidade para a região". Estas águas são denominadas *águas naturais* pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, vinculada ao Ministério da Saúde.

A ANVISA também permite o envasamento das *águas purificadas, adicionadas de sais* como águas de diversas origens, mineralizadas artificialmente ou ozonizadas.

## A ATUALIDADE DO CONSUMO DAS ÁGUAS MINERAIS

Algumas razões podem explicar o crescente consumo de água mineral. O afastamento humano da natureza produzido pelo progresso tecnológico gera uma resistência no inconsciente coletivo da humanidade, que buscando uma alternativa entre o artificialismo da água tratada das redes públicas e a água contaminada pela poluição crescente dos mananciais, encontrou uma saída na água mineral que, além de tudo, é favorável à saúde. Assim, surgiu um mercado de água mineral, usada como bebida ou complemento alimentar, em constante expansão.

Além da disseminação do consumo de água envasada, as estâncias hidrominerais também continuam em alta. Em certos países da Europa, como na França, se mantém a tradição de célebres estações como Vichy e Aix-les-Bains, que, pelo seu potencial turístico, são uma perene fonte de riqueza. No Brasil, também as famosas estâncias como as de Caxambu, São Lourenço e Poços de Caldas, em Minas Gerais, e Águas de Lindóia e Serra Negra, em São Paulo, recebem grande afluxo de turistas não só do país como de além-fronteiras.

Hoje, depois de um relativo declínio da medicina crenológica, observa-se uma retomada do uso da água mineral, com o surgimento de novas especializações da medicina, a exemplo da medicina ortomolecular. Esta nova tendência surge na busca de um modelo de vida alternativo ao artificialismo, presente principalmente na alimentação industrializada dos dias atuais, coadjuvado pela poluição e pela vida sedentária. Segundo a medicina ortomolecular, hoje ingerimos uma série de toxinas e produtos nocivos à saúde, incluindo aditivos alimentares sintéticos, agrotóxicos e metais pesados, alimentos irra-

Tabela 2 – Classificação da Água Mineral pela CEE. (modificada de Caetano & Yoshinaga, 2003; Caetano, 2005)

| Classificação                       | Exigência                     |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Mineralização Muito Baixa           | <ou = 50mg/L de STD           |
| Mineralização Baixa (Oligominerais) | entre 50mg/L e 500mg/L de STD |
| Mineralização Elevada               | > 1.500mg/L de STD            |

diados e transgênicos (cujos efeitos ainda não estão bem esclarecidos) que interferem no nosso metabolismo, levando ao enfraquecimento biológico e energético e, assim, a uma grande quantidade de doenças. Nesse quadro, a água mineral figura entre o arsenal de recursos terapêuticos que não se limitam apenas a combater sintomas, mas a agir de forma mais global. Assim a água mineral é tida como fonte de sais minerais e micronutrientes de que o organismo se tornou empobrecido (Bontempo, 2002).

## ASPECTOS GEOLÓGICOS

Com os conhecimentos modernos sobre o ciclo hidrológico e a distribuição da água no planeta, sabe-se que as águas minerais têm origem, como toda água subterrânea, na precipitação pluviométrica e na infiltração a grandes profundidades na crosta terrestre.

Dessa forma, água mineral é um tipo particular de água subterrânea cuja formação resulta da ressurgência das águas das chuvas infiltradas a grandes profundidades através de fraturas e falhas, em velocidade muito lenta. Ao defrontar-se com descontinuidades de estruturas geológicas (falhas, diques, etc.), impulsionadas pelo peso da coluna de água superposta e, em certos casos,

por gases e vapores nelas presentes, essas águas emergem a superfície sob a forma de fontes (Figura 1).

A formação da água mineral começa na atmosfera onde, sob a forma de chuva, absorve alguns elementos do ar. Ao penetrar o solo recebe a influência da zona não saturada até penetrar nas rochas onde sofrerá a última etapa de sua mineralização. O tempo entre a infiltração e a descarga depende da extensão percorrida, podendo variar de dezenas a milhares de anos. A composição química reflete a percolação em camadas geológicas, isto é, em seu percurso descendente, a água fica submetida a temperaturas e pressões elevadas, solubilizando rochas e minerais (Martins *et al.*, 2002). Esta teoria tem base no gradiente geotérmico, que prevê um aumento de 1°C para cada 30 metros de profundidade.

A teoria de origem magmática tem como argumento as fontes termais e gasosas e as águas ricas em elementos pouco encontrados nas camadas superiores da Terra. Embora esta teoria esteja hoje ultrapassada, é admissível uma origem mista, em que as águas meteóricas, infiltradas a grandes profundidades, receberiam em seu percurso a contribuição de água juvenil proveniente de um veio hidrotermal ou outro evento magmático, como vulcanismo ou plutonismo (Figura 2).

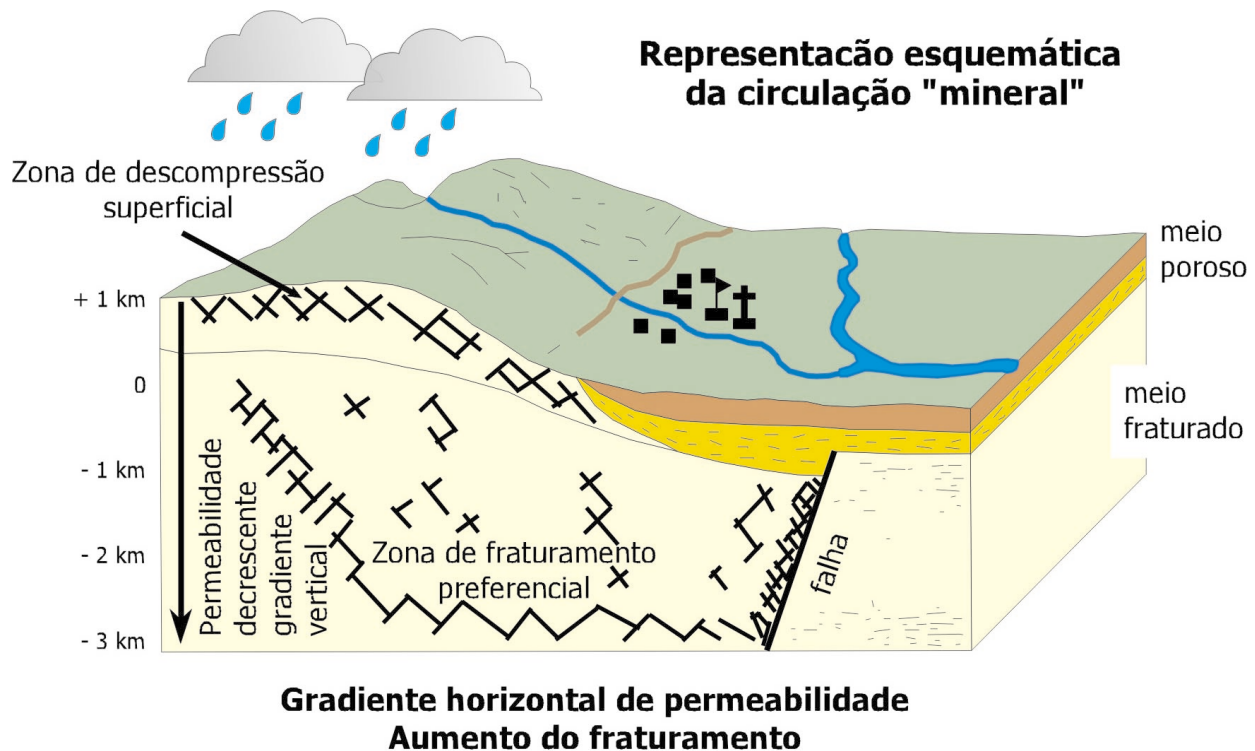


Figura de acordo com: Tampe, Deborah (1992) Les Eaux Conditionnées, Tec et Doc-Lavoisier: (Collection Sciences et techniques agro-alimentaires)

Figura 1 – Origem das águas minerais.

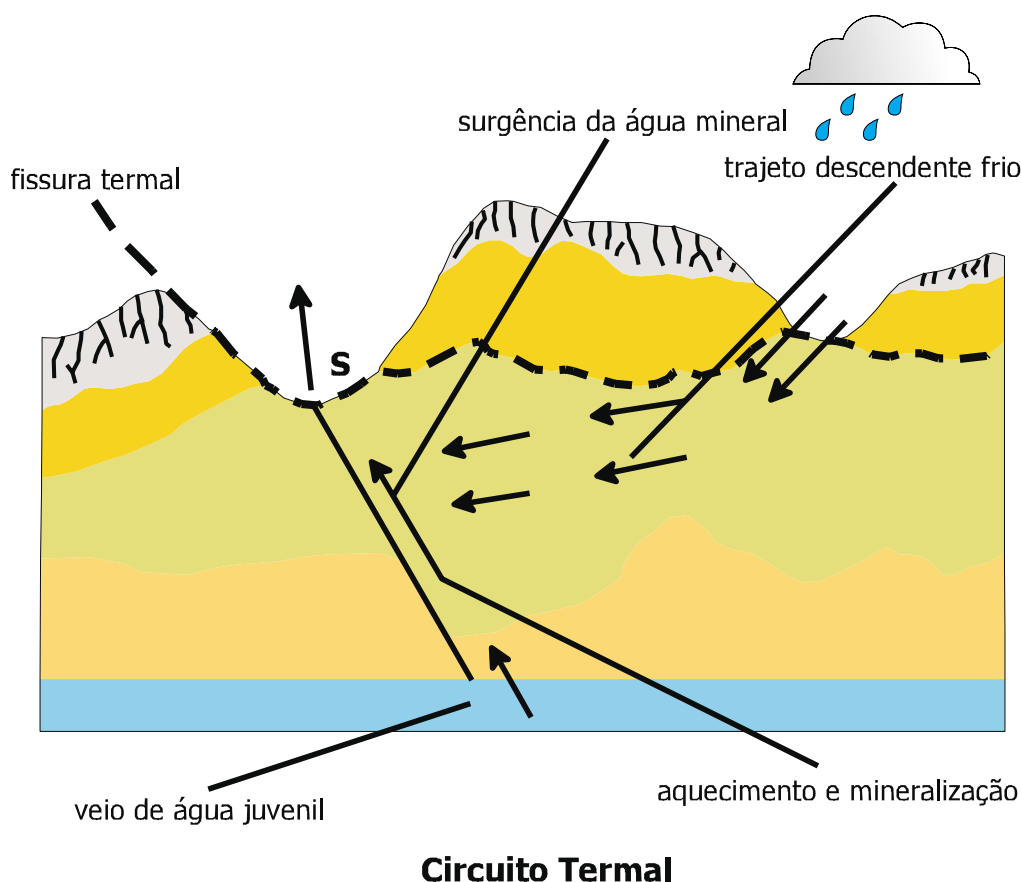


Figura 2 – Origem mista das águas minerais

Andrade Júnior (1937), um dos primeiros pesquisadores sobre a origem das águas minerais brasileiras, partindo da distribuição geográfica das nossas principais fontes, verificou que elas se encontram ao longo de faixas de direção geral NE/SW cobrindo de Norte a Sul o país, coincidindo essas faixas com as das nossas grandes cadeias de montanhas. A interpretação geológica deste fato levou-o a concluir que as nossas fontes hidro-minerais estão relacionadas com o magma alcalino e a um sistema de fraturas geológicas profundas, que cortam o país de Norte a Sul, na direção geral NE/SW. Essa opinião é compartilhada por Frangipani (1995), que, sem entrar no mérito das relações com o magma alcalino, relaciona essas fontes com as faixas de dobramentos e falhamentos, nas bordas das áreas cratônicas e das bacias sedimentares e, também, nas áreas onde o embasamento foi afetado por tectonismo. Essas regiões apresentam estruturas que permitem a circulação de águas a grande profundidade e seu retorno à superfície, em forma de fontes.

As águas minerais no Estado do Rio de Janeiro ocorrem em geral sob a forma de fontes naturais. Na sua maior parte tiveram sua descoberta a partir da observação popular sobre seus efeitos medicinais, o que levou à realização de análises das suas águas. Este foi o caso da Água lodetada de Pádua e da Água Mineral Raposo.

O Mapa Geológico Simplificado do Estado do Rio de Janeiro, apresentado na figura 3, mostra a distribuição das águas minerais conhecidas, agrupadas de acordo com a composição predominante.

#### INDICAÇÕES TERAPÊUTICAS DAS ÁGUAS MINERAIS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

O tratamento crenoterápico deve ser efetuado no local, já que as águas só têm plena atividade nas fontes, e dirigido e controlado por um médico crenologista, que fará exames periódicos indispensáveis.

Em geral há dois tipos de tratamento: o interno (água introduzida no organismo como medicamento) e o externo. No tratamento interno, além da ingestão pura e simples via oral, há também as injeções subcutâneas intramusculares e intravenosas que se praticam com algumas águas isotônicas ou isotonzadas. No externo, as técnicas terapêuticas vão desde simples banhos em duchas e banheiras, saunas e aerossóis, até aplicações locais como compressas, etc.

Apesar das inúmeras propriedades terapêuticas apresentadas na tabela 3 (apenas é apresentado o uso hidropínico, ou seja, pela ingestão), o consumo das águas minerais deve ser orientado por um médico especializado, uma vez que existem contra-indicações de acordo com o tipo de água e das características de cada pessoa. Este é o caso das águas com alto teor em sais que não devem ser ingeridas continuamente por hipertensos. Da mesma forma, águas com elevada concentração de cálcio não são indicadas para pessoas com tendência a desenvolver cálculos renais ou vesiculares.

Em relação às águas radioativas, há controvérsia sobre os seus efeitos benéficos ou não para a saúde, dependendo da linha seguida pelos médicos. Os ortomoleculares e crenologistas fazem sua defesa desde que utilizada devidamente supervisionada, enquanto os alopatas mostram precaução em relação aos efeitos da radiação.

Segundo Mourão (1992), renomado médico crenologista, em seu livro “Medicina Hidrológica”, o Estado do Rio de Janeiro apresenta três categorias principais de fontes hidrominerais incluídas no Código Brasileiro de Águas Minerais: (a) radioativas; (b) alcalino-terrosas bicarbonatadas; e (c) carbogasosas. Uma menção especial é feita para a Água lodetada de Pádua, considerada uma água rara por conter lodo em concentração que permite o seu emprego terapêutico em doenças do aparelho circulatório, especialmente arteriosclerose e hipotireoidismo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE JUNIOR, J. F. Águas minerais brasileiras. *Mineração Metalurgia*, Rio de Janeiro, v. 2, n. 9, 1937.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ÁGUAS MINERAIS - ABINAM. Tipos e características de águas minerais. *INFORME ABINAM*, v. 2, n. 18, 1996. Manchete Saúde.
- BONTEMPO, M. *Guia das águas: manual prático para o uso correto das águas minerais medicinais do sul de Minas Gerais*. São Lourenço, MG: Arco Íris, 2002.
- CAETANO, L. C.; YOSHINAGA, S. Águas Minerais e Águas Subterrâneas: conceitos e Legislação Brasileira (Estudo de Caso no Estado do Rio de Janeiro). In: SIMPÓSIO DE HIDROGEOLOGIA DO SUDESTE, 1., 2003, Petrópolis. *Anais...* Rio de Janeiro: ABAS, 2003.
- CAETANO, L.C. *A Política de Água Mineral: uma proposta de integração para o Estado do Rio de Janeiro*. 2005. 329 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. *Código de Águas Minerais: Decreto-Lei nº 1.985, de 29-1-1940*. 3.ed. Rio de Janeiro, 1966.
- DUHOT, E.; FONTAN, M. *Le Thermalisme*. Paris : Presses Universitaires de France, 1963. 126 p.
- FALCÃO, H., 1978. *Perfil analítico de Águas Minerais*. Rio de Janeiro : DNPM, 1978. v. 2 (Boletim DNPM, 49).
- FRANGIPANI, A. Origem das Águas Minero-Medicinais. In: *TERMALISMO no Brasil*. [S.l.]: Sociedade Brasileira de Termalismo- Minas Gerais, 1995.
- HIDROMINAS. *As estâncias hidrominerais do Estado de Minas Gerais: divisão e considerações gerais*. Belo Horizonte, 1969.
- LOPES, R. S. *Águas minerais do Brasil: composição, valor e indicações terapêuticas*. 2.ed. Rio de Janeiro : Serviço de Informação Agrícola, 1956. 148 p.
- MARTINS, A. M.; MANSUR, K. L.; ERTHAL, F.; MAURÍCIO, R. C.; PEREIRA FILHO, J. C.; CAETANO, L. C. *Águas Minerais do Estado do Rio de Janeiro*. Niterói : DRM-RJ, 2002. 121 p.
- MOURÃO, B. M. *Medicina hidrológica: moderna terapêutica das águas minerais e estações de cura*. Poços de Caldas : Prefeitura Municipal, 1992. 732 p.
- ROCHE, M. Effets thérapeutiques des eaux minérales. *Ann. Mines*, Paris, 1975. p.39-46.
- UNTURA FILHO, M. Uso Terapêutico das Águas Minerais. In: *TERMALISMO no Brasil*. [S.l.] : Sociedade Brasileira de Termalismo - Minas Gerais, 1995. p. 75-83

# Mapa Geológico Simplificado do Estado do Rio de Janeiro

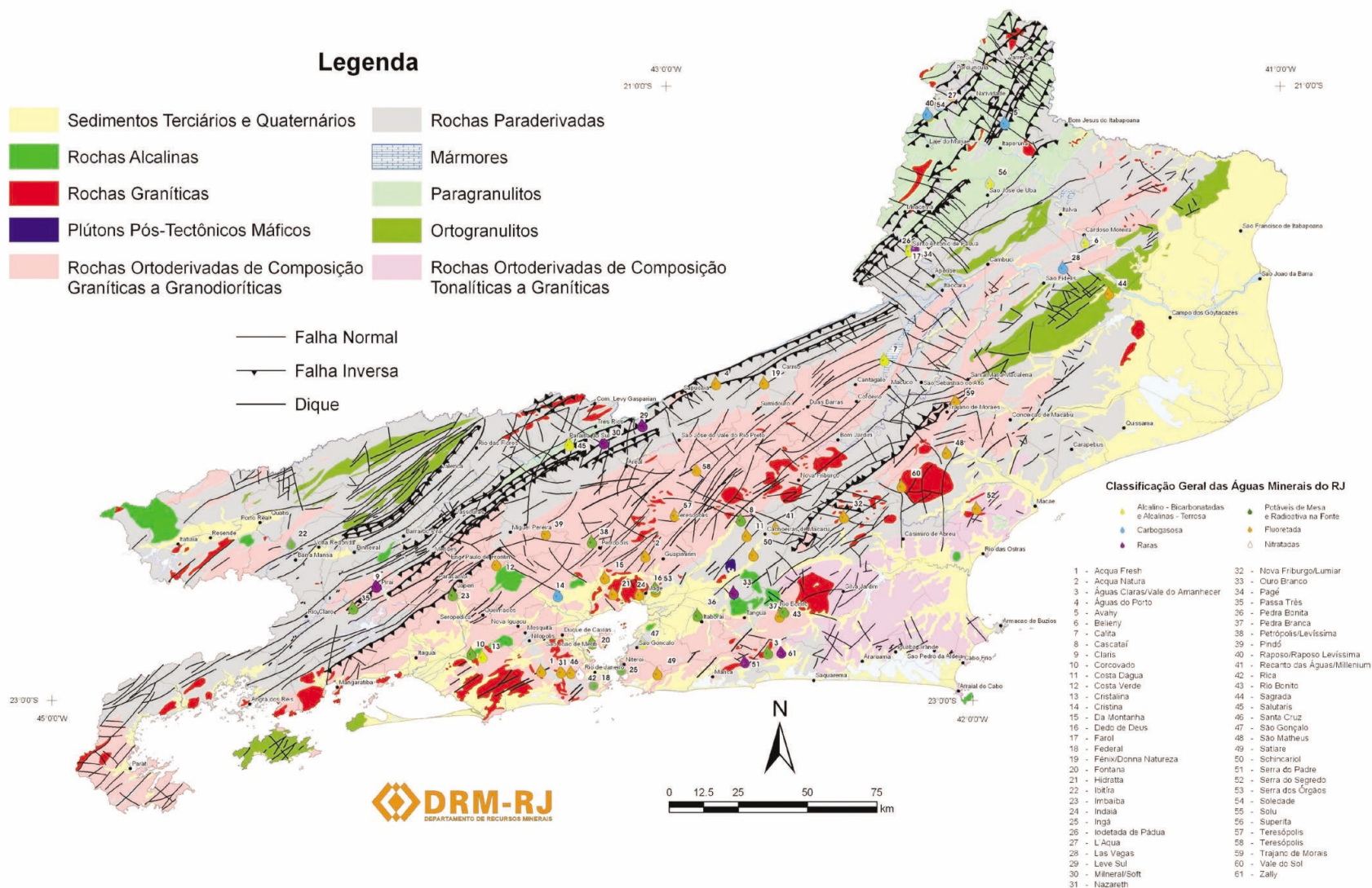


Figura 3 – Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro e a localização das principais fontes de águas minerais

Tabela 3 – Propriedades terapêuticas de algumas águas minerais (Lopes, 1956; Untura Filho, 1995; ABINAM, 1996).

| ÁGUAS MINERAIS<br>Marcas       | INDICAÇÕES TERAPÊUTICAS PARA AS DISFUNÇÕES                          |                |                |                    |                  |                  |               |                   |        |
|--------------------------------|---|----------------|----------------|--------------------|------------------|------------------|---------------|-------------------|--------|
|                                | Classificação   | Gástri-<br>cas | Hepá-<br>ticas | Dermatol<br>ógicas | Metabó-<br>licas | Intesti-<br>nais | Nervo-<br>sas | Dentes e<br>Ossos | Renais |
| Aqua Fresh                     | Fluoretada  |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Acqua Natura                   | Fluoretada e Fracamente Radioativa na Fonte                         |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Águas Claras/Vale do Amanhecer | Fracamente Radioativa na Fonte                                      |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Águas do Porto                 | Fluoretada e Fracamente Radioativa na Fonte                         |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Avahy                          | Carbogasosa   |                | X              |                    |                  |                  |               |                   |        |
| Beliény                        | Alcalina Bicarbonatada  | X              | X              | X                  |                  | X                |               | X                 |        |
| Calita                         | Alcalino-Terrosa Cálcica Fluoretada                                 | X              |                | X                  |                  |                  |               | X                 |        |
| Cascataí                       | Fracamente Radioativa na Fonte                                      |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Clarís                         | Litinada e Fluoretada   |                |                |                    |                  |                  | X             | X                 |        |
| Corcovado                      | Fracamente Radioativa na Fonte                                      |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Costa D'água                   | Fluoretada  |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Costa Verde                    | Fluoretada e Fracamente Radioativa na Fonte                         |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Cristalina                     | Alcalino-Terrosa Fluoretada   |                | X              | X                  |                  |                  |               | X                 |        |
| Cristina                       | Fluoretada  |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Da Montanha                    | Fluoretada e Radioativa na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Dedo de Deus                   | Fluoretada e Radioativa na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Farol                          | Hipotermal na Fonte   |                |                |                    |                  |                  |               |                   |        |
| Federal                        | Oligomineral  |                |                |                    |                  |                  |               |                   |        |
| Fênix/Donna Natureza           | Fluoretada e Radioativa na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Fontana                        | Radioativa na Fonte   |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Hidratta                       | Fluoretada e Radioativa na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Ibitira                        | Potável de Mesa   |                |                |                    |                  |                  |               |                   |        |
| Imbaíba                        | Fracamente Radioativa na Fonte                                      |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Indaiá                         | Fluoretada e Fracamente Radioativa na Fonte                         |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Ingá                           | Potável de Mesa   |                |                |                    |                  |                  |               |                   |        |
| Iodetada de Pádua              | Iodetada, Litinada, Brometada, Alcalina, Bicarbonatada e Fluoretada | X              | X              | X                  | X                | X                | X             | X                 |        |
| L'Água                         | Fluoretada  |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Las Vegas                      | Carbogasosa   | X              | X              |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Leve Sul                       | Fluoretada e Fracamente Radioativa na Fonte                         |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Mi mineral/Soft                | Fluoretada e Litinada   |                |                |                    |                  |                  | X             | X                 |        |
| Nazareth                       | Fluoretada e Hipotermal   |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Nova Friburgo/Lumiar           | Fluoretada e Fracamente Radioativa na Fonte                         |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Ouro Branco                    | Alcalino-Terrosa Fluoretada Litinada                                | X              | X              | X                  |                  |                  | X             | X                 |        |
| Pagé                           | Litinada  |                |                |                    |                  |                  | X             |                   |        |
| Passa Três                     | Radioativa na Fonte   |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Pedra Bonita                   | Fracamente Radioativa na Fonte                                      |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Pedra Branca                   | Fluoretada e Radioativa na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Petrópolis/Levíssima           | Radioativa na Fonte   |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Pindó                          | Fluoretada e Fracamente Radioativa na Fonte                         |                |                |                    |                  |                  |               | X                 | X      |
| Raposo/Raposo Levíssima        | Carbogasosa Fluoretada  | X              | X              |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Recanto das Águas/Millennium   | Fluoretada e Radioativa na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Rica                           | Nitratada   |                |                |                    |                  |                  |               |                   |        |
| Rio Bonito                     | Radioativa na Fonte   |                |                |                    |                  |                  |               |                   | X      |
| Sagrada                        | Fluoretada e Hipotermal na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| Salutaris                      | Alcalino-Terrosa e Ferruginosa                                      | X              |                | X                  |                  |                  |               | X                 |        |
| Santa Cruz                     | Fluoretada e Hipotermal na Fonte                                    |                |                |                    |                  |                  |               | X                 |        |
| São Gonçalo                    | Alcalino-Terrosa Carbonatada  | X              |                | X                  |                  |                  |               | X                 | X      |



# AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA CIDADE DE PARINTINS, AMAZONAS, BRASIL

José Luiz Marmos, [joseluiz@ma.cprm.gov.br](mailto:joseluiz@ma.cprm.gov.br)  
Carlos José Bezerra de Aguiar, [carlos\\_aguiar@ma.cprm.gov.br](mailto:carlos_aguiar@ma.cprm.gov.br)  
Serviço Geológico do Brasil – CPRM/MA

## INTRODUÇÃO

O município de Parintins, situado na porção leste do Estado do Amazonas, fronteira com o Pará, possui uma extensão de 6.100 km<sup>2</sup>. Sua sede, a ilha de Parintins, localiza-se na margem direita do rio Amazonas, abrange uma superfície de 45 km<sup>2</sup> e conta com uma população estimada em 70.000 pessoas. Dista cerca de 350 km de Manaus e se destaca como o principal pólo turístico do interior do Estado, devido à sua tradicional festa do Boi-Bumbá.

A ilha possui um relevo bastante plano, com as menores cotas, em torno de 15 metros, sendo registradas nas proximidades do Lago da Francesa e da Estação de Bombeamento Paraíba (extremo NE), e as maiores, cerca de 30 metros, observadas na parte central, nas adjacências do Bosque da Seringueira. A drenagem interna resume-se ao Lago da Francesa e a diversos pequenos tributários que deságuam no Lago do Macurany.

Geologicamente, está assentada sobre rochas sedimentares arenosas cretáceas da Formação Alter do Chão, as quais, devido ao intenso grau de alteração intempérica, não afloram na região estudada. A decomposição local desses sedimentos deu origem predominantemente a espessos latossolos amarelos, argilo-arenosos, e secundariamente a solos muito arenosos (areais), prováveis neossolos flúvicos. A cobertura vegetal nativa já foi quase toda suprimida para dar local à instalação de núcleos habitacionais, comunidades e fazendas. Observam-se apenas algumas manchas de campinarana (vegetação arbusiva) sobre os solos arenosos e

restritas matas ciliares que acompanham braços do Lago Macurany (Figura 1).

Todo o fornecimento público de água para consumo humano provém de captação subterrânea, por meio de poços tubulares, distribuídos em três estações de abastecimento (Paraíba, SHAM e Itaúna), sob a responsabilidade do SAAE – Sistema Autônomo de Água e Esgoto Municipal.

Relatos de moradores e análises químicas locais, promovidas pelo laboratório do SAAE, indicam que a qualidade dessa água encontra-se comprometida, com contaminação química ligada provavelmente à precariedade do saneamento básico. Análises químicas de águas coletadas de poços de abastecimento público, no âmbito do PGAGEM – Programa Nacional de Geoquímica Ambiental e Geologia Médica, coordenado pela CPRM, confirmaram o problema, registrando-se teores de nitrato e alumínio bem acima dos valores máximos permitidos pela legislação (BRASIL, 2004).

Pesquisas recentes sugerem que altas concentrações de alumínio na água podem desencadear em seres humanos, após períodos prolongados de consumo, problemas renais e de coordenação motora, além de deficiências no sistema imunológico (Centeno, com. pessoal). O íon nitrato, embora seja pouco tóxico, pode ser reduzido no organismo humano a íons nitritos, deletérios para a saúde por induzir à metemoglobinemia, doença que conduz à hipoxigenação do sangue em crianças, podendo causar a morte. Além disso, os nitritos podem reagir, no corpo humano, com as aminas, produzindo as nitrosaminas no estômago, substâncias reconhecidas,

por estudos de laboratório, como agentes cancerígenos potenciais (Cortecci, 2003; Freitas *et al.*, 2001).

Por meio do estudo das características físicas de diversos poços, públicos e particulares, aliado a análises químicas e medidas instantâneas de parâmetros físico-químicos (pH e condutividade elétrica) de amostras de água superficial e subterrânea, foi avaliada a intensidade da contaminação e propostas soluções para a atenuação do problema.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos de campo e laboratório, desenvolvidos entre abril e maio de 2005, constaram basicamente das seguintes atividades:

- Reconhecimento fluvial ao longo de todo o perímetro da ilha, objetivando caracterizar as feições naturais e antrópicas mais marcantes da orla, como: geologia, declividade dos barrancos, tipo de solo, vegetação, intensidade da ocupação antrópica, etc.
- Cadastramento dos principais poços tubulares e cacimbas existentes nas zonas urbana e rural, registrando-se os seguintes parâmetros: cota da boca do poço; profundidade; nível estático das águas; nível dinâmico; vazão; posição dos filtros, perfil litológico, etc.
- Coleta de amostras de água subterrânea e de superfície para envio a laboratórios onde foram determinados os seguintes elementos/ions:
  - As, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn, analisados no laboratório da Universidade Católica de Brasília, por ICP-MS;
  - cloreto, amônio, nitrato, nitrito, sulfato e sílica, analisados no laboratório do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA.
- Medição instantânea, por meio de um kit de sensores digitais, de parâmetros que caracterizam preliminarmente a água amostrada: pH, condutividade elétrica e temperatura.
- Perfurações a trado, em terrenos de órgãos públicos, próximo a poços, para a coleta de amostras de solos em profundidade e determinação do nível estático das águas.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

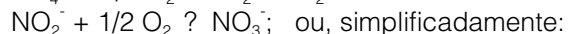
Distribuídas ao redor e no interior da ilha de Parintins foram coletadas seis amostras de águas correntes. Os resultados obtidos indicam boa homogeneidade nas características físico-químicas dessas águas: pH entre 6,1 e 6,5; condutividade elétrica entre 41 e 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; teores de nitrato e Al abaixo de 0,1 mg/L; amônia em torno de

0,3 mg/L e cloreto 1,2 mg/L. O que contribui efetivamente para essa homogeneidade é o período do ano em que se procedeu à coleta, período de cheias na região, quando as águas do canal principal do rio Amazonas invadem todas as zonas rebaixadas e se misturam com as águas dos lagos, furos e paranás da ilha e seu entorno, diluindo eventuais contaminações superficiais localizadas.

Com relação às águas subterrâneas, foram amostrados 33 poços tubulares, sendo 28 na zona urbana e 5 na zona rural (Figura 1). Os resultados revelam que dos 18 poços do sistema público apenas dois apresentam águas com teores de alumínio (<0,2 mg/L), nitrato (<10 mg/L) e amônia (<1,5 mg/L) que obedecem ao estabelecido pela legislação (BRASIL, 2004). Os demais mostram concentrações de nitrato variando de 11 a 49 mg/L, alumínio de 0,3 a 2,0 mg/L e amônia até 2,9 mg/L. Também registram teores elevados de nitrato e alumínio três poços de órgãos públicos e dois particulares.

Foi possível separar os poços amostrados na zona urbana em duas categorias, de acordo com suas profundidades: maiores e menores que 65 metros; os primeiros revelam teores de nitrato e/ou Al sempre de acordo com a legislação, enquanto que nos demais a situação é inversa. Portanto, essa contaminação está fortemente associada com a profundidade dos poços. Também se nota que as águas dos poços mais rasos são sempre mais ácidas que as dos mais profundos (Figura 2), o que sugere uma correlação inversa entre os valores de pH e os teores de nitrato, que se torna evidente quando se leva em conta somente os poços contaminados (Figura 3).

A correlação da acidez das águas com o nitrato é explicada pela própria origem desse íon, que representa o estágio final da oxidação da matéria orgânica. Os resíduos de produtos provenientes de esgotos são ricos em nitrogênio e se degradam em nitratos na presença de oxigênio, de acordo com o ciclo nitrogênio orgânico > amônia > nitrito > nitrato:



$\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$  (a produção de nitrato gera elevação da acidez)

A causa dos altos teores de nitrato nos poços mais rasos da zona urbana de Parintins está ligada à falta de um sistema de captação e tratamento dos esgotos na cidade, o que leva à infiltração dos resíduos líquidos desses esgotos, despejados em fossas ou a céu-aberto, até os níveis superiores do aquífero, contaminando-o. Um exemplo marcante desse fato pode ser observado na Estação de Bombeamento Paraíba, cujo terreno, onde se situam diversos poços, além de ser rebaixado, é ladeado por um sistema de palafitas, em que os moradores despejam todos seus dejetos diretamente em um canal superficial que se comunica com o Lago da Francesa

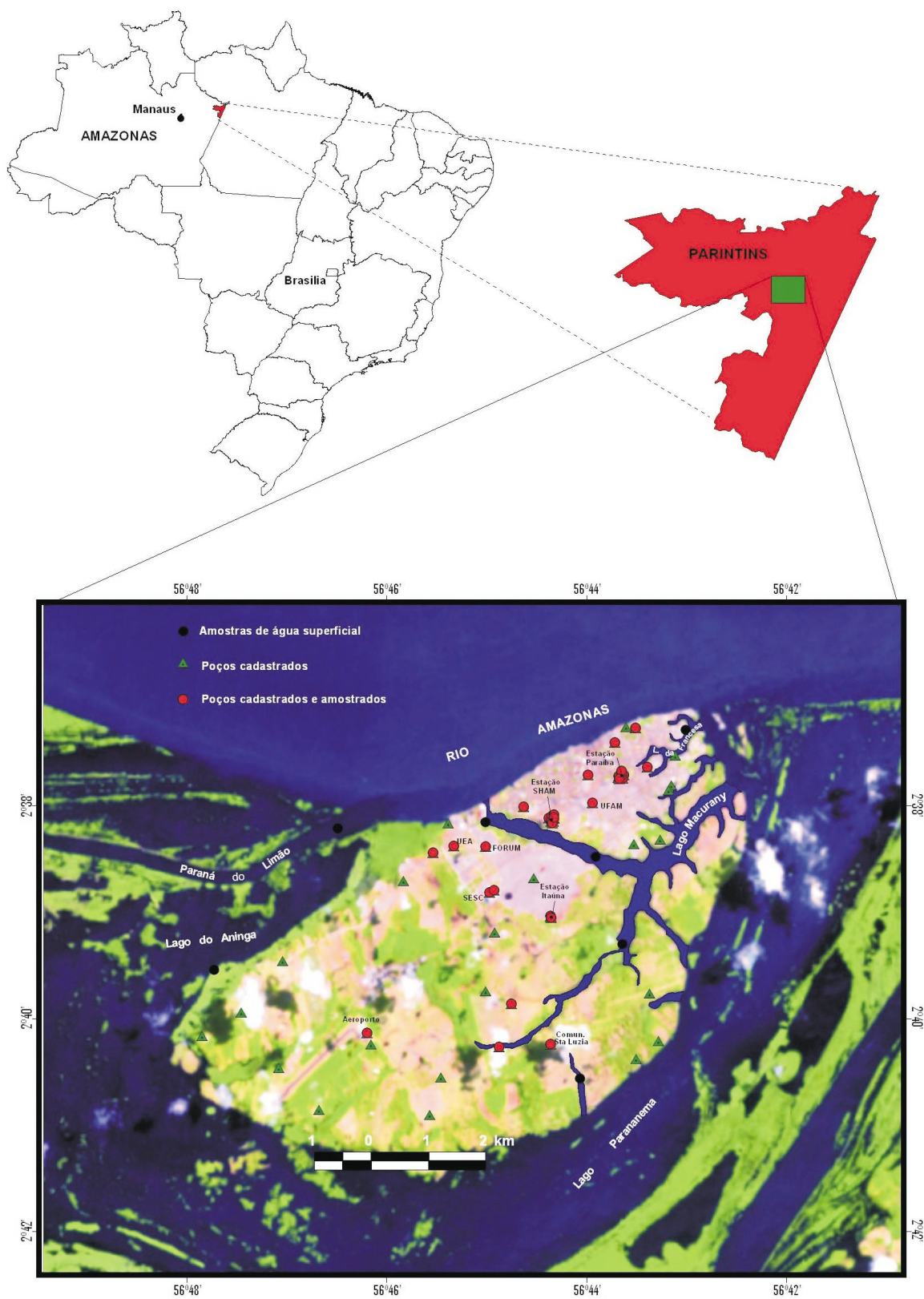


Figura 1 – Imagem de satélite com localização da ilha de Parintins, dos poços cadastrados e das amostras de água coletadas.

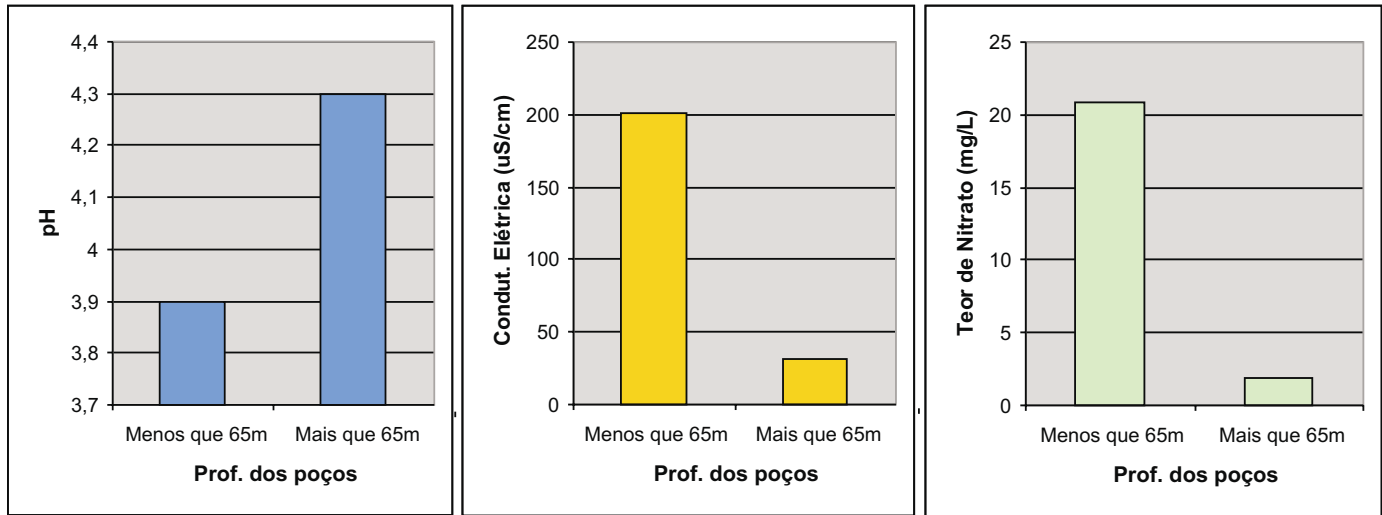


Figura 2 – Comparação entre os valores médios de pH, condutividade, e teores de nitrato para os dois níveis de profundidade definidos para os poços amostrados na zona urbana.

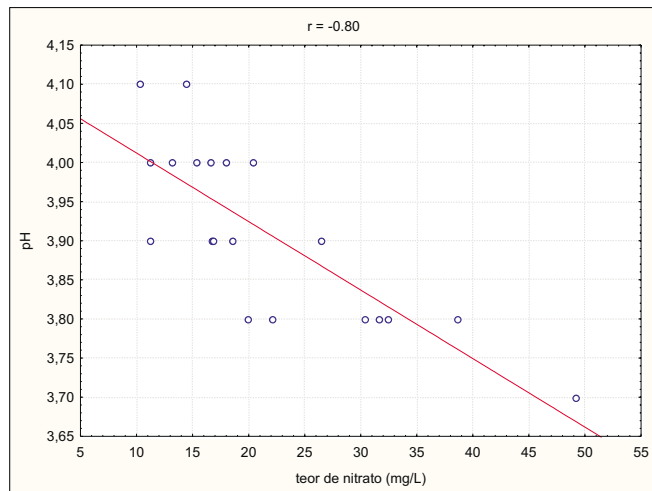


Figura 3 – Forte correlação inversa entre os valores de pH e os teores de nitrato nas águas dos poços contaminados em Parintins.

(Figura 4). Toda essa poluição orgânica adjacente aos poços, aliada à carência de esgotamento sanitário na cidade, é a grande fonte da contaminação das águas subterrâneas por nitrato.

O mapa de distribuição do nitrato nas águas subterrâneas de Parintins, elaborado a partir dos resultados analíticos, mostra claramente que esse contaminante está mais concentrado na faixa que se estende da Estação SHAM até as “cabeceiras” do Lago da Francesa, e que corresponde à principal zona de ocupação antrópica na ilha. A distribuição do alumínio é semelhante, sugerindo uma forte correlação entre as concentrações dessas duas espécies nas águas (Figura 5).

A elevada acidez das águas contaminadas por nitrato também é a responsável pelo processo que acaba

por desencadear a contaminação por alumínio. Sabe-se que este metal é um elemento muito pouco móvel na faixa de pH de 4,0 a 8,0, típica dos ambientes naturais. Portanto, dificilmente é liberado, como espécie iônica, para o meio aquoso, ficando retido na fase sólida, sob a forma de argilominerais. Porém em águas com pH abaixo de 4,0, como ocorre em diversos poços amostrados, e com altas concentrações de ácidos orgânicos, o alumínio pode ser liberado para o meio aquoso, pela complexação, com o metal migrando da fase sólida e se ligando a compostos orgânicos, formando íons complexos (Carvalho, 1995). A forte correlação dos teores de nitrato com os teores de alumínio reforça a hipótese acima (Figura 5).



Figura 4 – Vala de esgoto a céu-aberto correndo ao lado do muro do terreno onde estão situados os poços públicos da Estação de Bombeamento Paraíba.

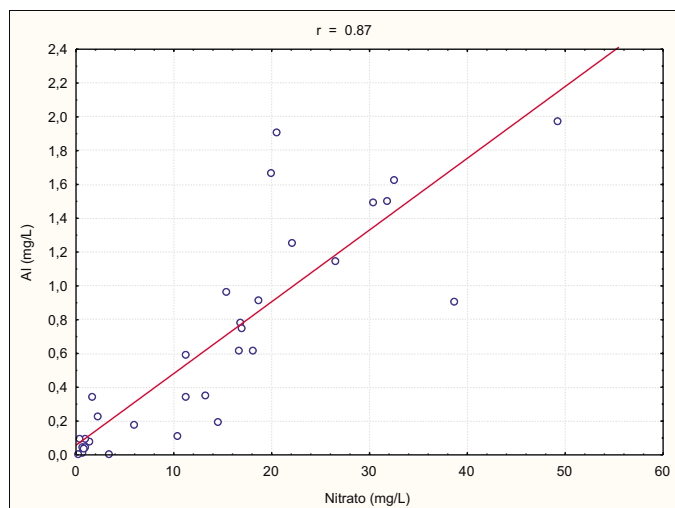


Figura 5 – Forte correlação positiva entre os teores de nitrato e os teores de alumínio nas águas subterrâneas de Parintins.

Dos metais pesados analisados nas amostras de águas subterrâneas, nenhum registrou teores acima dos valores máximos permitidos. Nos poços amostrados na zona rural, apesar das baixas profundidades, não há sinal de contaminação química.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A maior parte dos poços de abastecimento público em Parintins produz águas com composição química que não obedece à legislação pertinente, destacando-se contaminação por nitrato, amônia e alumínio. As altas concentrações de nitrato devem-se à precariedade do saneamento básico na cidade, com ausência de um sistema de esgotamento sanitário.

O aquífero da ilha de Parintins comporta águas que possuem naturalmente uma destacada acidez (pH 4,0 a 4,5), o que, por si só, já é um fato muito preocupante em termos de saúde pública. Essa acidez se acentua ainda mais nos poços com altos teores de nitrato, possibilitando condições para a mobilização do alumínio, contido nas partículas do solo, para o meio aquoso, gerando um misto de contaminação natural e antrópica.

Como medida imediata foi recomendada a paralisação do bombeamento dos seis poços públicos com maiores níveis de contaminação: PT-6, PT-17, PT-22, PT-11, PT-20 e PT-19. A entrada em operação de dois poços, com 80 metros de profundidade e boas vazões, na Estação Itaúna, suprirá a ausência dos poços paralisados. A

necessidade atual de Parintins, já consideradas as perdas do sistema (30%), é de aproximadamente 17.000 m<sup>3</sup>/dia de água. Os 12 poços que restariam no sistema público, segundo dados atualizados de vazão, podem produzir diariamente mais de 18.000 m<sup>3</sup>.

Como medidas de curto a médio prazo sugere-se a desativação gradual dos poços da Estação Paraíba, devido à sua precária localização (terreno rebaixado, sujeito a alagamentos, e ladeado por canais de esgoto a céu aberto), e dos poços mais rasos (PT-10, PT-14 e PT-16) da Estação SHAM. Ao mesmo tempo, trabalhando com um horizonte futuro de 100.000 habitantes na ilha (necessidade de produção de 26.000 m<sup>3</sup> diários de água), recomenda-se a abertura de cinco novos poços tubulares, cada um com pelo menos 100 metros de profundidade e cimentação até 50 metros, sendo 2 na Estação SHAM e 3 no Itaúna, o que totalizaria 10 poços de abastecimento público, que produziriam cerca de 14.000 m<sup>3</sup>/dia de água.

Como medida complementar para suprir as necessidades desses 100.000 habitantes e, muito importante, diminuir a acidez natural das águas subterrâneas, sugere-se a instalação de uma Estação de Captação e Tratamento de Água Superficial (ETA), no rio Amazonas, com capacidade de fornecer pelo menos 15.000 m<sup>3</sup>/dia de água tratada, com pH em torno de 6,0-6,5, a qual seria misturada com as águas ácidas dos poços.

Não menos importante, visando evitar futuras contaminações dos recursos hídricos, é fundamental que se busquem recursos para implantação de um sistema de esgotamento sanitário, acoplado a uma Estação de Tratamento (ETE), que abranja toda a zona urbana de Parintins.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria n° 518*, de 25 mar. 2004. Brasília: 2004.
- CARVALHO, I. G. *Fundamentos da Geoquímica dos Processos Exógenos*. Salvador : Bureau Gráfica e Editora , 1995.
- CORTECCI, G. *Geologia e Salute*. Disponível em: < <http://www.dst.unipi.it/fist/salute/salute.htm>.>. Acesso em: 10 de outubro de 2003.
- FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. *Cadernos Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 651-660, 2001.

# CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS DE SISTEMA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO DA AMAZÔNIA ORIENTAL

Edesio M. Buenano Macambira , [emacambira@be.cprm.gov.br](mailto:emacambira@be.cprm.gov.br)  
Eduardo Paim Viglio, [eviglio@be.cprm.gov.br](mailto:eviglio@be.cprm.gov.br)  
Serviço Geológico do Brasil – CPRM/BE

## RESUMO

Este estudo está inserto no Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica – PGAGEM e foi executado pelo Serviço Geológico do Brasil, através da Superintendência de Belém, nos Estados do Pará e Amapá, e parte do Maranhão, Piauí, Tocantins, Mato Grosso e Amazonas. Durante os trabalhos de campo foram coletadas 77 amostras de água dos sistemas de abastecimento público, nas sedes dos municípios envolvidos no estudo. As amostras foram analisadas para 6 ânions (F, Cl, NO<sub>2</sub>, Br, SO<sub>4</sub> e PO<sub>4</sub>) por cromatografia de íons e para 25 cátions (Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V, e Zn) por ICP-AES. Os resultados foram interpretados com base em cálculos estatísticos e nos valores máximos permitidos para consumo humano, segundo os padrões do CONAMA 357/2005 e da Portaria MS 518/2004. Os elementos Be, Ca, Co, Cr, Li, Mg, Mo, Na, Ni, Sr, Cl e F apresentaram concentrações inferiores aos limites estabelecidos pelas legislações em todas as amostras. Entretanto, os elementos Pb, Al, Cu, Fe, B, Ba, As, Se, Br, Cd, K, Mn, Zn e PO<sub>4</sub> mostraram teores impróprios para o consumo humano nas amostras de água em alguns municípios. Apesar de não haver estudos mostrando relação direta entre as concentrações elevadas desses elementos e doenças na população, os teores de Al e Pb (18 e 145 vezes superiores a seus valores máximos permitidos) verificados são particularmente preocupantes porque são elementos consi-

derados tóxicos, podendo causar efeitos adversos à saúde humana.

## INTRODUÇÃO

O presente estudo ocupa uma área de cerca de 2.000.000 km<sup>2</sup> compreendendo inteiramente os estados do Pará e do Amapá e parte do Maranhão, Piauí, Tocantins, Mato Grosso e Amazonas. Com o objetivo de otimizar as atividades operacionais e de acordo com as suas características fisiográficas e logísticas, a área foi dividida em 10 blocos de trabalho: I - Nordeste do Pará, II – Pará-Maranhão, III – Tocantins-Piauí, IV – Sul do Pará, V – Altamira, VI – Marajó, VII – Macapá, VIII – Trombetas, IX – Santarém e X – Tapajós (Figura 1).

Foram realizadas quatro etapas de campo e coletadas 77 amostras de águas de abastecimento público. O maior volume de trabalho foi executado no Bloco I (47 amostras no Pará e 14 no Maranhão). Outra etapa foi realizada nos Blocos II e III em convênio com o Projeto Zeolitas na Bacia do Parnaíba (10 amostras). A terceira etapa foi executada no Bloco IX em parceria com o Projeto Hidrologia e Geoquímica da Bacia Amazônica – HIBAM, produto de convênio entre a Agência Nacional de Águas – ANA, Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq e Institut de Recherche pour le Développement – IRD, da França (4 amostras). A última etapa de trabalhos de campo foi efetuada no Bloco V em conjunto com o Projeto Instalação e Operação da Rede Hidrometeorológica Nacional (2 amostras).

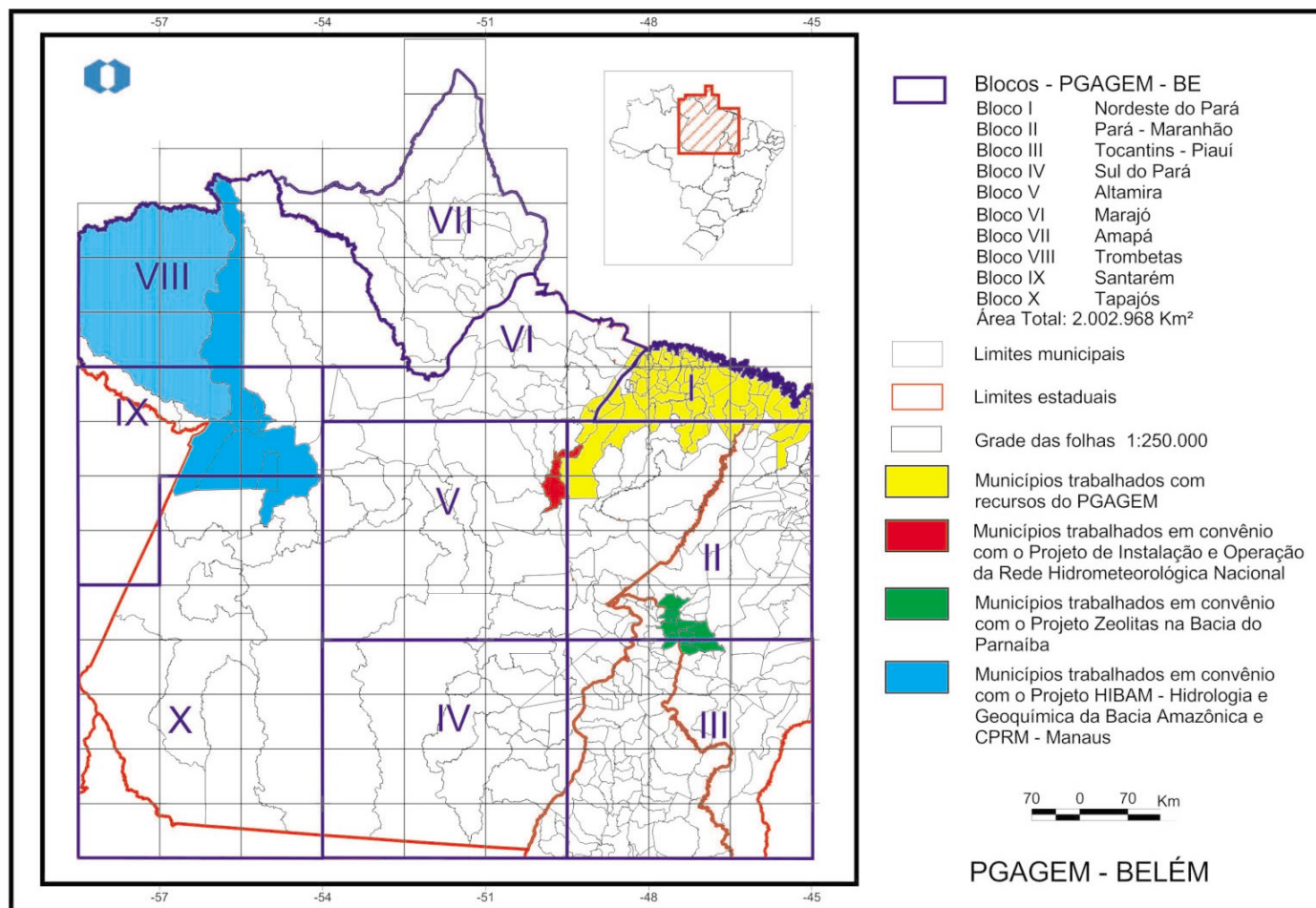


Figura 1 – Mapa de localização dos trabalhos executados pelo PEGAGEM Belém na coleta de água de abastecimento público.

Foi coletada uma amostra de água do sistema do abastecimento para cada sede municipal, procurando-se sempre a estação ou poço com o maior sistema de distribuição. Durante a coleta foram preenchidas fichas com os parâmetros descritivos do local da amostragem e a medida do pH. As amostras foram coletadas diretamente do poço, fonte ou drenagem antes que qualquer tratamento fosse feito. Foram acondicionadas em tubos graduados, de polietileno, com capacidade de 50 mL, após serem filtradas em filtro micropore 0,45  $\mu$ m para análise de cátions e ânions. Para preservação dos cátions solúveis nas amostras foi adicionado 1 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1, mantendo o pH < 2. As amostras permaneceram refrigeradas até o momento da análise. Foram analisados 24 cátions (Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V, e Zn) por ICP-AES e 6 ânions (F, Cl, NO<sub>2</sub>, Br, SO<sub>4</sub> e PO<sub>4</sub>) por cromatografia de íons, no Laboratório de Análises Minerais – LAMIN, da CPRM, no Rio de Janeiro.

## ASPECTOS GEOLÓGICOS, FISIAGRÁFICOS E SOCIOECONÔMICOS

A principal unidade geotectônica ocorrente na área é o Cráton Amazonas. Trata-se de um complexo arranjo tectono-estratigráfico, de idade arqueoproterozóica, onde está presente uma diversidade de ambientes, tais como: *greenstone belts* (Rio Maria, Tucumã, Vila Nova, etc.) cinturões de cisalhamentos (Itacaiúnas, Jarí, Araguaia, etc.), províncias orogênicas (Tapajós), bacias transcorrentes (Carajás, Aquiri, São Félix, etc.), núcleos antigos (Cupixi), terrenos de alto grau metamórfico (Bacajá), entre outros. No extremo-oriental da região destaca-se o Cráton de São Luís e o Cinturão Gurupi. Circundando as áreas cratônicas ocorrem as bacias paleozóicas sedimentares representadas principalmente pela Bacia do Amazonas e Bacia do Parnaíba. Ainda merece ser destacada a extensa cobertura sedimentar quaternária que se desenvolve ao longo dos principais cursos

d'água e na faixa litorânea Atlântica (Faraco *et al.*, 2004).

O rio Amazonas e seus maiores afluentes constituem o principal sistema hidrográfico da região de trabalho. No Amapá, destacam-se os rios Oiapoque e Araguari e no Maranhão-Piauí o sistema Gurupi/Parnaíba.

Os mais altos níveis de densidades populacionais estão situados na porção oriental da região de trabalho, destacando-se ainda a borda sul e determinados trechos ao longo dos principais cursos d'água e das rodovias. Nas demais regiões predomina um grande vazio demográfico, particularmente na margem esquerda do rio Amazonas. Conseqüentemente, nas regiões onde há maiores concentrações humanas, estão implantadas as principais atividades econômicas: mineração, metalurgia, indústria madeireira, agropecuária, pesca e comércio.

A área de trabalho apresenta um precário sistema de saneamento básico, até mesmo nas grandes cidades. A malária, a hanseníase e a leishmaniose são endêmicas na região e numerosas doenças de veiculação hí-

drica e/ou alimentar (verminose, hepatite, diarreia, etc.) atingem altos índices de incidência (DATASUS).

## RESULTADOS OBTIDOS

Para os cálculos estatísticos foi utilizado o programa Statistic e para os mapas o software ArcView 3.2. Nas interpretações dos resultados foram utilizados os padrões (concentrações máximas dos elementos químicos em água para consumo humano) determinados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005) e pelo Ministério da Saúde (Portaria 518 de 29 de março de 2004), e os valores recomendados pela OMS (Organização Mundial da Saúde - World Health Organization - WHO, 2004).

### Bloco I – Nordeste do Pará

Este bloco abrange cerca de 50.000 km<sup>2</sup>, sendo de aproximadamente 80% na região nordeste do Pará e o restante na porção noroeste do Maranhão (Figura 2). Trata-se da região mais densamente povoada do Estado

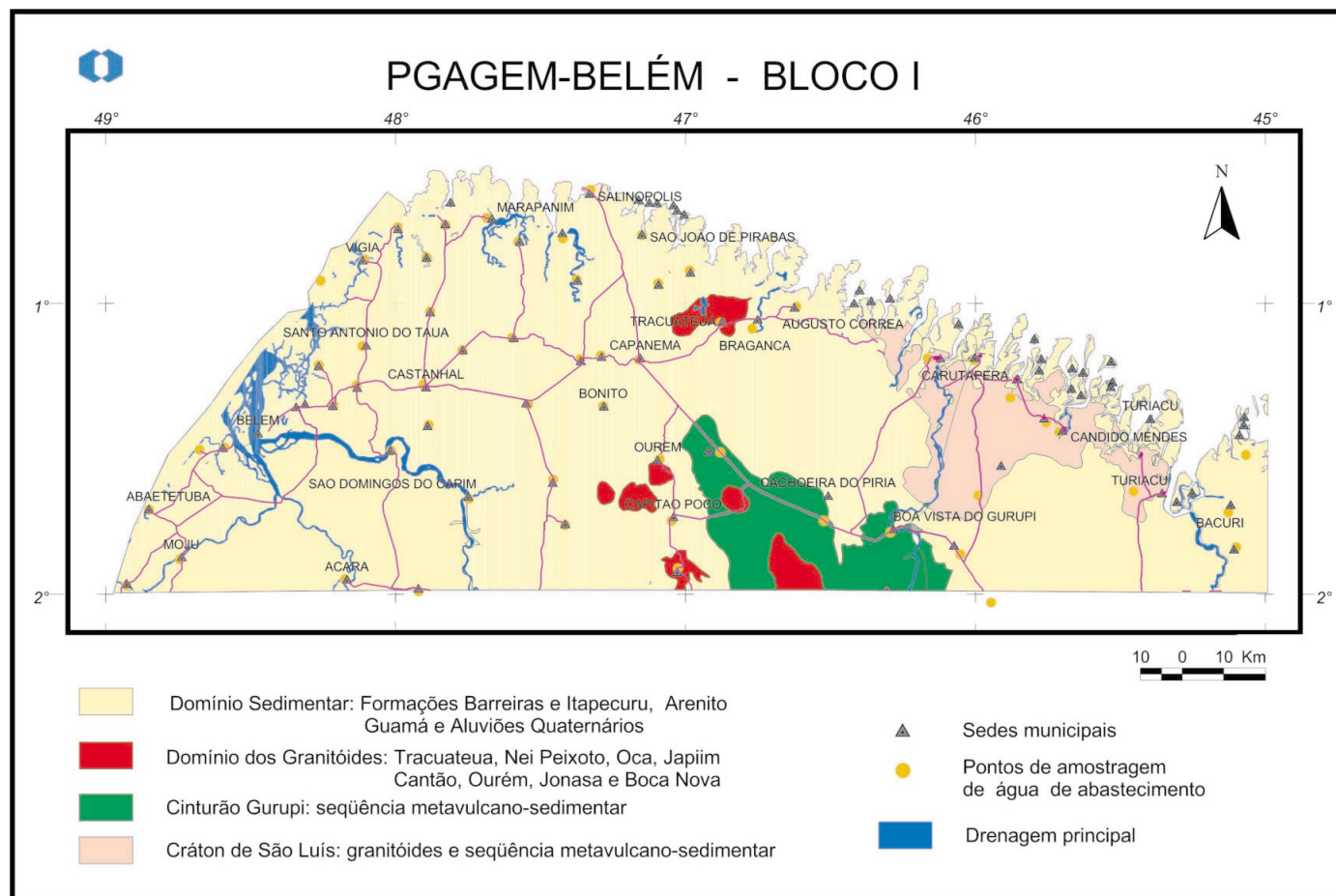


Figura 2 – Mapa geológico simplificado do Bloco I - Nordeste do Pará (CPRM/Projeto GIS do Brasil, Faraco *et al.* 2004).



do Pará, servida por uma boa infra-estrutura logística e com a economia baseada nas atividades agropecuárias e pesqueiras.

Sob o ponto de vista geológico a maior porção do Bloco I é ocupada pelo Grupo Barreiras (arenitos, siltitos e argilitos). Na região do Gurupi estão presentes o Cráton de São Luís (granitóides e seqüência metavulcano-sedimentar) e o Cinturão Gurupi (seqüência metavulcano-sedimentar). Distribuídas na região de trabalho ainda ocorrem as unidades sedimentares Arenito Guamá e Formação Itapecuru e granitóides intrusivos (Tracuateua, Nei Peixoto, Cantão, Japiim, Oca, etc.). Ao longo dos principais cursos d'água e na costa litorânea desenvolve-se uma cobertura de sedimentos quaternários (Figura 2).

Os pontos de amostragem podem ser observados na figura 2. Dos 31 elementos e compostos químicos analisados o As (< 0,01 mg/L), Mo (< 0,005 mg/L), Se (<0,02 mg/L), V (< 0,02 mg/L), Be (< 0,001 mg/L) e NO<sub>2</sub> (= 0,1 mg/L) apresentaram os resultados abaixo do limite de detecção do método analítico e, portanto, não foram submetidos a cálculos estatísticos. Os elementos Cd (< 0,001 mg/L), Co (< 0,002 mg/L), Cr (0,02 mg/L), Ni (0,004 mg/L), Ti (0,05 mg/L) e o PO<sub>4</sub> (0,2 mg/L) também tiveram mais de 90% dos seus resultados abaixo do limite de detecção do método analítico, sendo interpretados apenas visualmente. Os demais elementos foram submetidos a cálculos estatísticos cujos principais parâmetros constam da tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros estatísticos - Bloco I – Nordeste do Pará / Noroeste do Maranhão

| Elemento                      | População | Valor Mínimo | Valor Máximo | Média $\bar{x}$ | Desvio Padrão | Valor Máximo Permitido em Água Doce Classe I - Resolução CONAMA 357 |
|-------------------------------|-----------|--------------|--------------|-----------------|---------------|---|
| Al                            | 59        | 0,0050       | 1,8000       | 0,2043          | 0,3033        | 0,1 mg/L  |
| As                            | 59        | 0,0050       | 0,0050       | 0,0050          | 0,0000        | 0,01 mg/L   |
| B                             | 59        | 0,0010       | 2,0000       | 0,1331          | 0,3118        | 0,5 mg/L  |
| Ba                            | 59        | 0,0010       | 0,1630       | 0,0228          | 0,0372        | 0,7 mg/L  |
| Be                            | 59        | 0,0005       | 0,0005       | 0,0005          | 0,0000        | 0,04 mg/L   |
| Ca                            | 59        | 0,1000       | 60,0500      | 7,7517          | 12,5985       | 10 a 100 mg/L **  |
| Cd                            | 59        | 0,0005       | 0,0020       | 0,0006          | 0,0004        | 0,001 mg/L  |
| Co                            | 59        | 0,0010       | 0,0040       | 0,0011          | 0,0004        | 0,05 mg/L   |
| Cr                            | 59        | 0,0100       | 0,0300       | 0,0108          | 0,0034        | 0,05 mg/L   |
| Cu                            | 59        | 0,0010       | 0,0500       | 0,0090          | 0,0088        | 0,009 mg/L  |
| Fe                            | 59        | 0,0020       | 6,6600       | 0,3614          | 1,0445        | 0,3 mg/L  |
| K                             | 59        | 0,1000       | 101,0000     | 4,1441          | 13,4763       | 12 mg/L **  |
| Li                            | 59        | 0,0010       | 0,0200       | 0,0027          | 0,0036        | 2,5 mg/L  |
| Mg                            | 59        | 0,0900       | 15,2700      | 2,2615          | 2,9889        | 1 a 40 mg/L **  |
| Mn                            | 59        | 0,0010       | 0,2230       | 0,0380          | 0,0608        | 0,1 mg/L  |
| Mo                            | 59        | 0,0025       | 0,0025       | 0,0025          | 0,0000        | 0,07 mg/L **  |
| Na                            | 57        | 0,1000       | 42,0000      | 9,4560          | 10,5120       | 200 mg/L *  |
| Ni                            | 59        | 0,0020       | 0,0150       | 0,0030          | 0,0026        | 0,025 mg/L  |
| Pb                            | 59        | 0,0025       | 1,4500       | 0,1700          | 0,3146        | 0,01 mg/L   |
| Se                            | 59        | 0,0100       | 0,0100       | 0,0100          | 0,0000        | 0,01 mg/L   |
| Sr                            | 59        | 0,0010       | 0,6520       | 0,0545          | 0,1105        | 1 mg/L **   |
| Ti                            | 59        | 0,0250       | 0,0600       | 0,0256          | 0,0046        | ***   |
| V                             | 59        | 0,0100       | 0,0100       | 0,0100          | 0,0000        | 0,1 mg/L  |
| Zn                            | 59        | 0,0010       | 0,2740       | 0,0440          | 0,0681        | 0,18 mg/L   |
| Br <sup>-</sup>               | 58        | 0,0250       | 0,8100       | 0,0626          | 0,1059        | 0,025 mg/L *  |
| Cl                            | 57        | 1,5800       | 61,6300      | 11,4100         | 12,2960       | 250 mg/L  |
| F                             | 58        | 0,0050       | 0,7500       | 0,0594          | 0,1035        | 1,4 mg/L  |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 58        | 0,0500       | 0,0500       | 0,0500          | 0,0000        | 1,0 mg/L  |
| PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> | 58        | 0,1000       | 1,4000       | 0,1466          | 0,2121        | 0,1 mg/L  |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 58        | 0,4000       | 38,4000      | 4,7638          | 6,7064        | 250 mg/L  |
| PH                            | 59        | 4,0000       | 7,5000       | 5,2136          | 0,8653        | de 6 a 9  |

\* Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25/03/04 ; \*\* Organização Mundial de Saúde (WHO, 2004)

Valores em mg/L ou ppm; \*\*\* Não foram obtidos valores máximos permitidos para o Ti.

Com base nas informações dos parágrafos acima, são apresentadas as seguintes considerações:

- As unidades sedimentares representadas pelo Grupo Barreiras, Formação Itapecuru, Arenito Guamá e Aluviões Quaternários constituem os maiores aquíferos da região, em razão da grande extensão territorial, espessura e índice de permo-porosidade. Nas demais unidades (Domínio dos Granitóides, Cinturão Gurupi e Cráton de São Luís) o potencial dos aquíferos é restrito, estando limitado a zonas de fraturas (Figura 2).
- Entre os elementos analisados, o As, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Li, Mg, Mo, Na, Ni, Se, Sr, Ti, V, Cl e F, e os compostos  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_4$  tiveram seus resultados na faixa de valores considerados como compatíveis para consumo humano segundo os padrões fornecidos pelo CONAMA, MS e OMS mencionados anteriormente.
- O Al, B, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Zn e  $\text{PO}_4$  apresentaram resultados mais elevados do que os dos padrões acima referidos, indicando a imprópriedade para consumo humano.
- Em cerca de 80% da área de trabalho, o Al e o Pb apresentaram valores impróprios para o consumo humano (Al = 0,1 mg/L; Pb = 0,01 mg/L). O mais elevado teor de Al foi de 1,8 mg/L, o que corresponde a 18 vezes o limite máximo permitido, e para o Pb, o mais alto valor foi de 1,45 o qual é 145 vezes o limite tolerado. Não se observa uma perfeita correspondência entre a distribuição geográfica dos dois elementos (Figura 3).
- Os valores de Cu impróprio para o consumo humano (> 0,009 mg/L) ocupam cerca de 60% da área de trabalho, particularmente a porção oriental (Figura 3).
- A água de abastecimento público da porção ocidental da área (Figura 3) está caracterizada por valores de Fe superiores ao limite permitido para o consumo humano (0,3 mg/L).
- O Zn, B, Mn e K apresentaram pequenas áreas com teores impróprios para o consumo humano. Estas áreas apresentam-se dispersas na região de trabalho e aparentemente não existe correlação entre os citados elementos.
- O Cd e o  $\text{PO}_4$  apresentaram valores pontuais distribuídos por toda região trabalhada neste Bloco. Para o Cd detectou-se 3 amostras com valores de 0,002 mg/L, os quais são superiores ao permitido para o consumo humano (0,001 mg/L). Também foram observados teores de 0,7 mg/L e 0,9 mg/L de  $\text{PO}_4$ . Estes valores são superiores ao limite permitido para consumo humano (0,1 mg/L).
- Com relação ao pH, observou-se que 90% dos valores ficaram entre 4 e 6, caracterizando águas ácidas a levemente ácidas. Apenas em 8 amostras foram verificados valores entre 6 e 7,5, dentro da faixa de pH aceitável pelo CONAMA (6 a 9).

- Enquadrando-se os valores anômalos no contexto geológico observa-se que as anomalias geoquímicas encontram-se nos 4 domínios mapeados. O Domínio Sedimentar é o que abrange o maior número de amostras anômalas, possivelmente em decorrência de sua maior abrangência territorial. Salienta-se que, em termos regionais, as curvas do *background* para Al e Pb apresentam uma tendência segundo NNW, acompanhando a direção do Cinturão Gurupi.

### **Bloco II – Pará-Maranhão / Bloco III – Tocantins-Piauí**

A área de pesquisa ocupa cerca de 9.300 km<sup>2</sup>, sendo de aproximadamente 2/3 no Estado do Maranhão e o restante no Tocantins (Figura 1). Caracteriza-se por ser uma região relativamente povoada (25 a 100 hab/km<sup>2</sup>), servida por uma boa infra-estrutura logística e com a economia baseada nas atividades agropecuárias.

Localiza-se na porção noroeste da Bacia do Parnaíba (Figura 4). A mais antiga unidade estratigráfica é a Formação Mosquito (Jurássico), constituída por derrames basálticos. Sobrejacente observa-se a Formação Corda (Jurássico), que é a unidade de maior extensão territorial e representada por arenitos e folhelhos vermelhos. Estratigraficamente, acima se verificam as formações Grajaú e Codó, de idade cretácea (interdigitadas). A Formação Grajaú é constituída por arenitos, enquanto a Codó, por folhelhos, calcários e arenitos. Segue-se a Formação Itapecuru, de idade cretácea, constituída por arenitos e argilitos. Na porção nordeste da região de trabalho desenvolve-se uma cobertura detritica e/ou laterítica, enquanto que ao longo dos principais cursos d'água estão presentes depósitos aluvionares.

Foram coletadas 10 amostras de água do sistema de abastecimento público (Figura 4).

Os trabalhos de campo e os resultados analíticos permitem as seguintes considerações:

- Cerca de 80% da região de trabalho é constituída por unidades sedimentares, destacando-se como excelentes aquíferos as formações Corda, Itapecuru e Grajaú.
- Os elementos B, Be, Ca, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr,  $\text{SO}_4$ , Zn, F e Cl apresentaram os resultados abaixo do valor máximo permitido para consumo humano segundo as legislações ambientais brasileiras vigentes.
- O Ba foi o elemento que apresentou o maior número de amostras com teores impróprios para consumo humano.
- O Al apresentou todos os resultados iguais ao limite inferior do método analítico (0,1 mg/L), o qual coincide com o teor máximo permitido para o consumo humano, exceto uma amostra coletada em Imperatriz que apresentou 0,2 mg/L. Coincidência semelhante foi verificada para o As, Cd, Cu, Se, V, Br e  $\text{PO}_4$ .

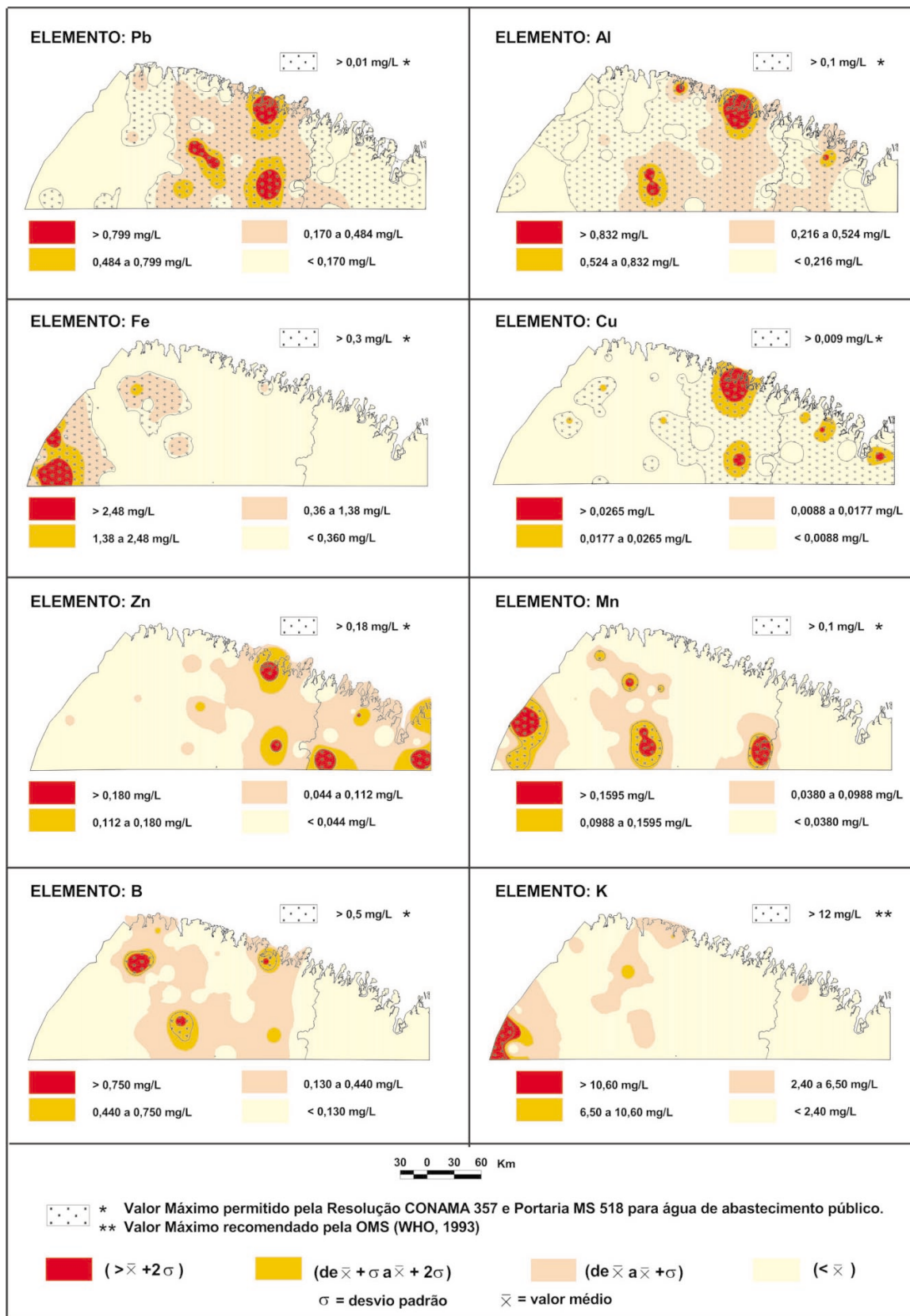


Figura 3 – Variação do conteúdo de Pb, Al, Fe, Cu, Zn, Mn, B e K nas águas de sistema de abastecimento público no Bloco I - Nordeste do Pará.

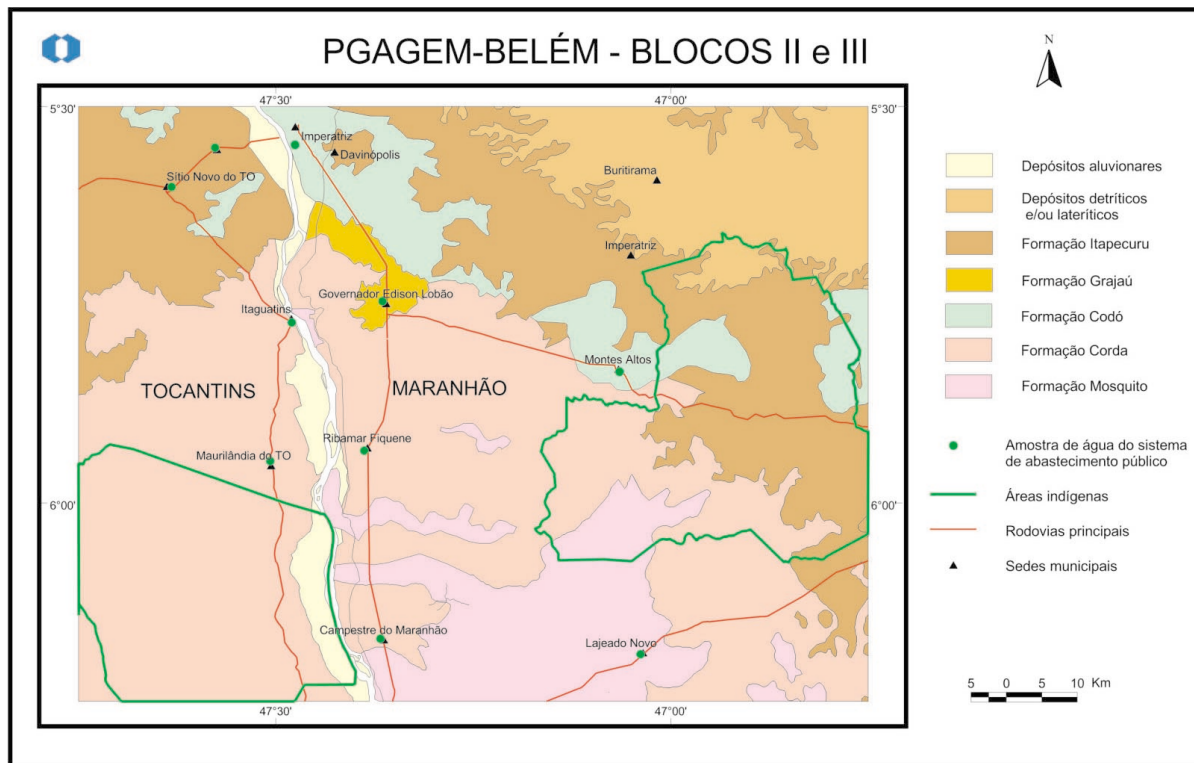


Figura 4 – Mapa Geológico da região do sul do Tocantins e oeste do Maranhão (CPRM/Projeto GIS do Brasil, Faraco et al. 2004).

- Das amostras coletadas nas sedes municipais, apenas a de Ribamar Freire não se verificou concentrações impróprias para o consumo humano.
- Plotando-se os pontos amostrados com os seus respectivos resultados, cujos valores mostraram-se impróprios para consumo humano, na base geológica, não se observa evidente correspondência entre os elementos com as várias unidades estratigráficas.
- Apesar de estar abaixo dos valores máximos permitidos pelas legislações ambientais, a água de abastecimento do município de Itaguatins ao ser fervida precipita um pó branco no fundo da panela de alumínio. Este material foi analisado na UFPA fornecendo como resultado principalmente Aragonita (69%), Calcita magnesiana (9%) e Cesarolita (8%).

#### Bloco V – Altamira

Neste Bloco foram coletadas apenas 2 amostras de água de abastecimento. A área trabalhada localiza-se na Bacia do Baixo Amazonas, particularmente no domínio da Formação Altér do Chão (Cretáceo-Terciário). Litologicamente é semelhante ao Grupo Barreiras e está representada por intercalações de arenitos, siltitos e argilitos. Exibe uma alta permo-porosidade em razão do que constitui um excelente aquífero. A região de pesquisa localiza-se na margem direita do rio Tocantins, apresentando uma boa infra-estrutura logística com a econo-

mia baseada nas atividades agropecuárias. Possui baixa densidade populacional (2 a 5 hab/km<sup>2</sup>).

Baseado nos trabalhos realizados pode-se estabelecer as seguintes considerações:

- Os teores dos elementos B, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Be, F, Cl, e SO<sub>4</sub> apresentaram resultados abaixo dos limites estabelecidos para o consumo humano.
- Em todas as amostras, os resultados do Al, As e Cd apresentaram teores que coincidem com o limite inferior analítico e com o teor máximo permitido pela Resolução CONAMA 357/2005 e da Portaria 518/2004 do MS.
- Os teores de Cu, Se, Br e PO<sub>4</sub> são superiores aos permitidos para consumo humano.
- De uma maneira geral, os teores observados nas amostras de água nas duas sedes municipais são semelhantes, particularmente para os elementos cujos valores estão acima dos padrões permitidos.

#### Bloco IX - Santarém

Os trabalhos de amostragem (4 amostras) foram executados em parceria com o Projeto HIBAM. A região de trabalho situa-se na zona limítrofe do estado do Pará com o Amazonas. As amostras coletadas situam-se na Bacia do Médio Amazonas, particularmente no domínio dos Aluviões Quaternários dos rios Amazonas e Tapajós.

Trata-se de sedimentos arenosos e argilosos, com elevada permo-porosidade e constituem excelentes aquíferos. Entre as sedes municipais amostradas, Santarém destaca-se pelo maior desenvolvimento populacional e econômico. Entretanto, todos os municípios apresentam uma boa infra-estrutura logística, a economia baseada nas atividades agropecuárias e possuem uma baixa densidade populacional.

Baseado nos resultados analíticos pode-se emitir as seguintes considerações:

- Os teores dos elementos B, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sr, V, Zn, Be, F, Cl, e  $\text{SO}_4$  estavam abaixo dos limites estabelecidos para consumo humano.
- Para o As e o Cd, os teores encontrados são coincidentes com os limites estabelecidos pelas legislações ambientais para consumo humano e com o limite inferior analítico.
- Na maioria das amostras, os elementos Al, Cu, Pb, Se, Br e  $\text{PO}_4$  apresentaram teores superiores aos permitidos para consumo humano.
- Verificou-se que todas as amostras coletadas apresentaram teores impróprios para consumo humano para os elementos Se,  $\text{PO}_4$  e Br, porém a amostra coletada em Santarém apresentou o maior número de elementos nocivos à saúde, pois além dos citados, verificou-se também o Al e o Pb. Em Curuá o teor de Cu encontrado é superior ao valor máximo permitido para o consumo humano.

## CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

As quatro áreas trabalhadas fornecem uma boa representatividade dos sistemas ambientais e hidrogeológicos da região Amazônica, visto que foram abordados os principais aquíferos: Formações Corda, Grajaú, Codó e Itapecuru, na Bacia do Parnaíba; Formação Altér do Chão na Bacia do Amazonas; e Grupo Barreiras, Formação Itapecuru, Arenito Guamá e Aluviões Quaternários Marinhos e Fluviais.

A economia dessas regiões está baseada principalmente nas atividades agrícolas, na pecuária, na pesca e na extração de produtos da floresta. A densidade populacional é inferior a 100hab/km<sup>2</sup>. Predominam na região doenças endêmicas de veiculação hídrica e alimentar, como as verminoses, doenças do aparelho digestivo e cáries dentárias. Observam-se também freqüentes casos de anemia, hepatite, malária e subnutrição.

Os sistemas de abastecimento geralmente são constituídos de poços tubulares rasos (<100m). Em alguns casos a água utilizada pela população é canalizada diretamente dos rios. Na maioria dos municípios a água que é fornecida à população não passa por qualquer tratamento, e em alguns poucos municípios é realizada cloração.

Com os resultados alcançados pode-se concluir:

### 1. Bloco I

Com relação ao Bloco I, os resultados analíticos mostraram que os elementos As, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Li, Mg, Mo, Na, Ni, Se, Sr, Ti, V, Cl e F, e os compostos  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_4$  apresentaram concentrações abaixo dos valores permitidos para consumo humano (Resolução CONAMA 357/2005, Portaria MS 518/2004 e/ou pela WHO/1993). O Al, B, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Zn e  $\text{PO}_4$  apresentaram teores mais elevados do que os dos padrões acima mencionados, indicando impropriedade para consumo humano.

Destes elementos, em relação à toxicidade, destacam-se o Al e o Pb, que apresentaram, respectivamente, teores de até 18 vezes e 145 vezes o valor máximo permitido pelas legislações ambientais. Na literatura pesquisada, não existem citações sobre valores tão elevados de Pb em águas de abastecimento. Estes elementos ocorrem em cerca de 80% da região de trabalho, entretanto não apresentam uma boa correlação geoquímica entre si. Também os elementos Fe e Cu mostraram concentrações acima do permitido para consumo humano.

A grande abrangência areal, aliada à ordem de grandeza dos resultados de Al, Pb, Fe e Cu, nos permite supor uma origem natural para os teores encontrados. Os demais elementos (Zn, B, Mn, K, Cd, e  $\text{PO}_4$ ) distribuem-se em pequenas áreas ou apresentam valores pontuais, o que pode sugerir também possível contaminação de origem antrópica.

As medidas de pH apresentaram valores de 4 a 6, indicando uma natureza ácida, em cerca de 90% da área de trabalho. Estes valores são considerados como impróprios para o consumo humano e podem estar relacionados à intensa decomposição de substâncias orgânicas e aos elevados índices de pluviosidade, evapotranspiração e lixiviação regionais.

A cidade de Augusto Correa foi a que apresentou o maior número de elementos nocivos à saúde (Al, Pb, Cu, Fe, Zn, B e Cd). Em segundo plano destacam-se as cidades de Cachoeira do Piriá (Pb, Cu, Zn), e Boa Vista do Gurupi ( $\text{PO}_4$  e Mn).

### 2. Bloco II e III

Os resultados analíticos do Bloco II e III demonstraram que os teores de B, Be, Ca, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr,  $\text{SO}_4$ , Zn, F e Cl estavam adequados ao consumo. Os elementos Al, As, Ba, Cd, Cu, Se, V, Br e  $\text{PO}_4$  apresentaram concentrações impróprias para o consumo humano, sendo que o Ba foi o elemento que apresentou o maior número de amostras com teores acima do permitido pelas legislações ambientais. Entre as cidades onde se coletou as amostras de água de abastecimento, apenas Ribamar Freire não apresentou teores impróprios para consumo humano.

### 3. Bloco V

As amostras coletadas no Bloco V apresentaram teores de B, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Be, F, Cl, e SO<sub>4</sub> abaixo dos limites máximos permitidos para consumo humano. Para os elementos Al, As e Cd houve coincidência dos limites inferiores analíticos com os valores máximos determinados pelo CONAMA e MS. As concentrações de Cu, Se, Br e PO<sub>4</sub> são superiores ao valor máximo permitido pelas citadas legislações, para consumo humano.

### 4. Bloco IX

No Bloco IX, os elementos B, Ba, Ca, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sr, V, Zn, Be, F, Cl, e SO<sub>4</sub> apresentaram valores adequados ao consumo. Para o As e o Cd, os teores encontrados são coincidentes com os limites estabelecidos pela legislação e com o limite inferior analítico, porém para o Al, Cu, Pb, Se, Br e PO<sub>4</sub>, as concentrações são superiores aos padrões estabelecidos para o consumo. A cidade de Santarém apresentou o maior número de elementos com concentrações impróprias ao consumo humano: Al, Pb, Se, PO<sub>4</sub> e Br.

No atual estágio da pesquisa torna-se difícil determinar a fonte dos cátions, particularmente dos que apresentaram teores acima do valor máximo permitido pelo CONAMA e Ministério da Saúde. Pelo caráter errático dos resultados analíticos dos elementos e valores anômalos pode-se eliminar a possibilidade de um erro sistemático de amostragem. Uma das anomalias de Pb do Bloco I foi analisada por outro método (Absorção Atômica) sendo confirmado o valor encontrado por ICP/AES; em consequência disto descarta-se a possibilidade de erros analíticos. Nos pontos amostrados não se observou a presença de lixões, indústrias, esgotos ou outras fontes de contaminação, o que reduz a possibilidade de uma contaminação ambiental pontual. Em face do exposto acredita-se que os elevados teores de diversos elementos encontrados nos sistemas de abastecimento público estejam relacionados a aspectos naturais, em particular a fatores hidrogeológicos.

No Bloco I, onde foi realizado o maior volume de trabalho, o principal aquífero é o Grupo Barreiras, litologicamente constituído por arenitos, siltitos e argilitos, com intercalações de lentes ricas em matéria orgânica. De acordo com os recentes estudos de Miranda (2004) a área-fonte desses sedimentos seriam a Faixa Tocantins-Araguaia, a Província Borborema com seus complexos gnáissicos e migmatíticos, o Grupo Gurupi com os granitóides paleoproterozóicos e o Terreno Granito-Greenstone de Rio Maria, e a Província Carajás, com seus granitóides e complexos gnáissicos e migmatíticos. Todos os elementos (Al, B, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Zn e P) que apresentaram teores acima do permitido pelas legislações são passíveis de serem provenientes das áreas-fontes mencionadas. Assim acredita-se que esses

elementos, de acordo com as suas propriedades geoquímicas, poderiam associar-se aos diversos condicionamentos geoquímico-estratigráficos presentes no Aquífero Barreiras, como por exemplo: os níveis ricos em matéria orgânica, adsorvido nas argilas, formando compostos com os óxidos e hidróxidos de ferro, constituindo *coating* nos diversos minerais. O pH ácido facilitaria a solubilização de compostos com os metais. Desta maneira esses elementos seriam facilmente incorporados às águas subterrâneas captadas pelos sistemas de abastecimento público e podem estar causando diversos problemas de saúde, tais como o elevado número de casos de câncer do aparelho digestivo que ocorrem no Pará (o maior do Brasil) divulgado pelo Núcleo Populacional da SESPA (Secretaria de Saúde Pública do Pará).

Uma das contribuições deste estudo é alertar as autoridades governamentais para a ocorrência, nas águas de abastecimento consumidas pelas populações de diversas localidades, de elementos nocivos à saúde humana, com teores superiores aos permitidos pelo CONAMA (2005) e pelo Ministério da Saúde (2004). São necessários estudos complementares e multidisciplinares, em parceria com profissionais da área médica, para verificar se ocorre influência destes teores anômalos na saúde da população para que se possa adotar medidas preventivas para evitar futuras doenças endêmicas.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 518 de 25 de março de 2004. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção I, p.266.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. *Resolução No 357 de 17 mar. 2005*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: janeiro 2006.
- FARACO M.T.L.; MARINHO P.A.C.; VALE A.G. Folha SC.22 – Tocantins. In: SCHOBENHAUS C., GONÇALVES, J.H.; SANTOS, J.O.S.; ABRAM, M.B.; LEÃO NETO, R.; MATOS, G.M.M.; VIDOTTI, R.M. (Eds.). *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo*. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Brasília : CPRM-SGB, 2004. 41 CD-ROM, CD-ROM 22/41.
- MIRANDA, L. da C.P. *Proveniência de arenitos da Formação Barreiras (Mioceno), região de Ipixuna, com base em análise de minerais pesados e datação de grãos de zircão por evaporação de chumbo*. 2004. 1 CD-ROM. Trabalho de Conclusão de Curso - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2004.
- WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION. 2004. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. 3ed., v.1. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/)>. Acesso em: abril 2005.

# ELEMENTOS QUÍMICOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DO CEARÁ

Sergio João Frizzo; frizzo@fo.cprm.gov.br  
Serviço Geológico do Brasil – CPRM/FO

## INTRODUÇÃO

No que concerne à saúde humana e animal, a água conduz muitos constituintes químicos que são facilmente absorvidos pelas células. Muitos são benéficos e essenciais à vida (Ca, K, Mg, Fe, etc.), Outros (F, Se, Mo, Cr, etc.) propiciam benefício ou toxicidade dependendo das respectivas concentrações na água potável, porém o As, Pb, Hg e o Cd não desempenham papéis fisiológicos conhecidos, exercendo toxicidade especialmente sobre os sistemas renal e nervoso.

A intoxicação dá-se geralmente por ingestão continuada durante longo tempo (exposição crônica), ou indiretamente, pelo consumo de organismos que da água absorveram e concentraram tais constituintes. São exemplos os casos de intoxicação por arsênio presente na água consumida pela população na China, Índia, México, Chile e Argentina, atingindo milhares de pessoas (Scarpelli, 2003), o envenenamento da população pelo consumo de peixes contaminados por mercúrio de efluentes industriais despejados na baía de Minamata, no Japão (Kudo *et al.*, 1998) e os freqüentes casos de intoxicação nos habitantes de Funagang, Japão, pelo consumo de arroz irrigado com águas do rio Shentong, ricas em cádmio por passar em áreas de mineração de zinco (Yama, 1987, *apud* Nian-Feng Lin *et al.*, 2004).

A real dimensão do problema da salubridade das águas de consumo, que tende a se agravar em âmbito mundial, é melhor avaliada ao acompanhar-se na imprensa as informações sobre o tema, quase que diárias.

No Ceará, apenas 470 dos 760 distritos em que é dividido o seu território (compondo 184 municípios) contam com rede de abastecimento de água, sendo que em 154 deles não há qualquer tratamento. Os restantes 290

distritos têm abastecimento alternativo por chafariz, bica, poços particulares, caminhão-pipa etc. (IBGE, 2005). A preocupação dos órgãos públicos estaduais e das empresas distribuidoras com a qualidade da água de consumo é exercida somente em relação à presença de microorganismos patogênicos e à salinidade, não sendo determinadas, de maneira sistemática ou sequer esporádicas, as concentrações dos elementos químicos, sabidamente tóxicos, que podem estar minando, imperceptivelmente, a saúde da população.

Neste trabalho, relata-se um resumo do estudo desenvolvido por Frizzo (2006), com algumas observações sobre os resultados de alguns elementos químicos em amostras de águas coletadas nos açudes, fontes, rios e poços que constituem os principais mananciais de abastecimento público dos municípios do estado do Ceará. Este estudo teve como objetivo a “verificação” da qualidade das águas, então captadas naqueles determinados locais e ocasiões da amostragem, antes do tratamento e distribuição. Constituiu uma atividade do PGAGEM - Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica, em desenvolvimento pelo Serviço Geológico do Brasil – CPRM, que contou com o apoio da Agência Nacional de Águas-ANA, Superintendência de Administração da Rede Hidrometeorológica, através do Projeto Operação da Rede do Convênio ANA/CPRM. O PGAGEM visa estudar as relações entre o quimismo dos objetos geológicos e sua influência nas áreas do meio ambiente e da saúde pública.

## AS ÁGUAS NO CEARÁ

Composicionalmente, segundo IBGE e SUDENE (1966), no Ceará há maior abundância e mais ampla dis-

tribuição das águas superficiais do tipo Bicarbonatadas Mistas e Bicarbonatadas Sódicas, ocorrendo ao norte e sul do estado e na região próxima a Fortaleza, respectivamente; Cloretadas Mistas que ocorrem na porção central do território estadual, estendendo-se em uma faixa até o litoral norte e outra até quase o litoral nordeste; Cloretadas Sódicas e Mistas Sódicas com ocorrência na porção centro-oeste do estado. A potabilidade (calculada em função da concentração dos principais cátions e dureza) é boa, com exceção de uma pequena bacia no alto rio Banabuiú e com restrição nas proximidades da foz do rio Jaguaribe, de maior salinidade. Para irrigação, as águas são impróprias na região central do estado, nos rios Quixeramobim e alto Banabuiú, e próximo da foz do rio Jaguaribe, devido ao elevado conteúdo em sais dissolvidos (Figura 1a).

Quanto às águas subterrâneas, existe a classificação primária da água entre doce, salobra e salgada, em função da concentração de sólidos totais dissolvidos (STD), calculados a partir da condutividade elétrica medida em 7.092 poços, dentre os mais de 13.000 poços cadastrados em todo o estado, pelo Programa Recenseamento de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea no Estado do Ceará, executado pelo Serviço Geológico do Brasil - CPRM em 1999 (CPRM, 1999). Pode-se, a partir deles, delinear as conhecidas províncias hidrogeológicas do estado: coberturas sedimentares cenozóicas, mesozóicas e paleozóicas ao norte (litoral), a sul (chapada do Araripe) e a oeste (chapada da Ibiapaba - fronteira com o Piauí), respectivamente, onde há predomínio de poços com água doce, e o embasamento cristalino, na ampla região central cobrindo quase todo o estado, onde dominam as águas subterrâneas salobras e salgadas (Figura 1b).

Não obstante a ampla diversidade geológica do estado e a irregularidade na distribuição territorial dos pontos de captação, condicionada por conveniências econômicas, sociais ou políticas, observa-se uma lógica relação entre as litologias e os tipos de captação d'água que são adotados e que servem de abastecimento público para as sedes municipais.

Os poços tipo amazonas e tubulares são dominantes em terrenos cobertos por sedimentos inconsolidados, areias, argilas e cascalhos do Quaternário. Vários tipos dos poços tubulares que alimentam as sedes dos municípios também são registrados no domínio de arenitos e argillitos do Grupo Barreiras, do Neogeno; em arenitos, siltitos e folhelhos de diversas formações geológicas mesozóicas (formações Rio Batateiras, Exu, Missão Velha, Brejo Santo e Icó); e ainda em seqüências de arenitos e conglomerados silurianos (Formação Mauriti e Grupo Serra Grande). A menor proporção de poços, de até 60 metros de profundidade, ocorre no domínio das rochas cristalinas do Proterozóico e Arqueano; são terre-

nos de variada composição mineral e, em geral, desfavoráveis à circulação da água subterrânea, que se faz por sistemas de fraturamentos, com elevado conteúdo de sais dissolvidos.

Nos cursos de água superficiais é esperado que a composição da água tenha a contribuição de material solubilizado de toda a bacia hidrográfica a montante do ponto de coleta, e que tenha uma variação sazonal (por diferenças no fluxo, pluviosidade variável na área de influência etc.) mais importante do que aquela verificada na água subterrânea. Das captações amostradas em rios, a maior freqüência é verificada nas faixas de areias, cascalhos e argilas inconsolidados do Quaternário, depósitos aluvionares dos próprios rios que se encontram perenizados.

Açudes e lagos constituem as principais fontes d'água de abastecimento público no estado; suas águas também devem refletir a composição das bacias dos rios que lhes dão origem, com variações intermediárias na composição devidas à sazonalidade climática. Encontram-se estabelecidos preferencialmente sobre terrenos cristalinos constituídos por antigas rochas ígneas e sedimentares afetadas por processos metamórficos: granitos, granodioritos, orto e paragneisses, metabásicas, quartzitos, micaxistos, metacalcários, filitos etc, que compõem várias unidades estratigráficas posicionadas no Arqueano e Proterozóico.

## METODOLOGIA DO TRABALHO

As 184 sedes municipais e os 46 distritos visitados (área superior a 1.000 km<sup>2</sup>) têm em sua maioria o abastecimento de água a partir de açudes (130) e poços tubulares de diversas profundidades e vazões (51), registrando-se ainda poços tipo amazonas (28) e captação direta em rios (20) e fontes (4) (Figura. 2). Em alguns dos municípios, o sistema de captação é misto, composto por poços tubulares + amazonas ou poços amazonas + captação direta da drenagem. A cidade de Ibaratama, na época da coleta de amostras, estava sendo abastecida por carro-pipa, e em Sucatinga, distrito de Beberibe, os poços são familiares, individuais. Quando a instalação da unidade de captação é única para vários municípios e distritos, optou-se por coletar o correspondente número de amostras em vários locais desses corpos d'água, embora fora do ponto de captação comum.

As amostras foram coletadas com recipiente plástico, nos locais (poços e fontes) ou nas proximidades das bombas de sucção (em açudes ou rios), sempre situadas antes das estações de tratamento, pré-distribuição. Desse recipiente tomavam-se alíquotas de 50 ml em dois frascos apropriados, fazendo uso de uma seringa acoplada a um filtro de membrana "Millipore" de 0,45 mm,



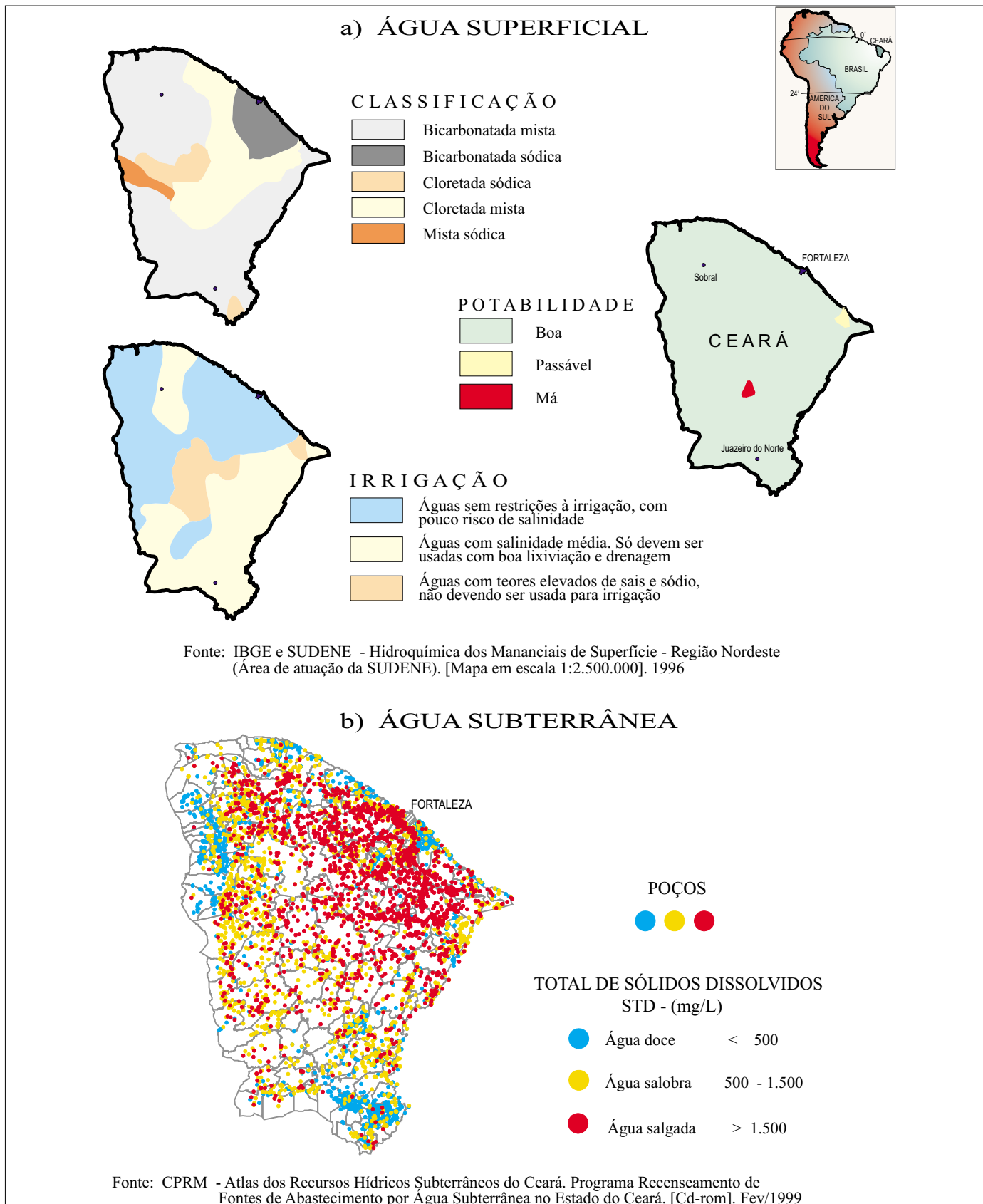


Figura 1 – Características Das Águas No Estado Do Ceará.

descartáveis, sendo uma alíquota acidulada com 10 gotas de  $\text{HNO}_3$  superpuro para análise dos cátions. Durante a etapa de campo as amostras eram mantidas sob refrigeração.

As análises dos cátions foram efetuadas por Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de plasma (ICP-AES) nos laboratórios da CPRM e da EMBRAPA e dos ânions, por Cromatógrafo Iônico do Instituto de Química da UFRJ e do Laboratório de Caracterização de Águas da PUC, todos no Rio de Janeiro. Foram avaliadas

as concentrações dos cátions Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V e Zn e dos ânions Br, Cl, F,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$  e  $\text{SO}_4$ .

Foram gerados mapas de distribuição geográfica das concentrações dos elementos que apresentaram suficiente amplitude de resultados. Nas figuras 3 e 4 vê-se os resultados para alguns elementos selecionados, cujos maiores teores têm provável origem na poluição ou contaminação e em litologias do substrato, respectivamente.

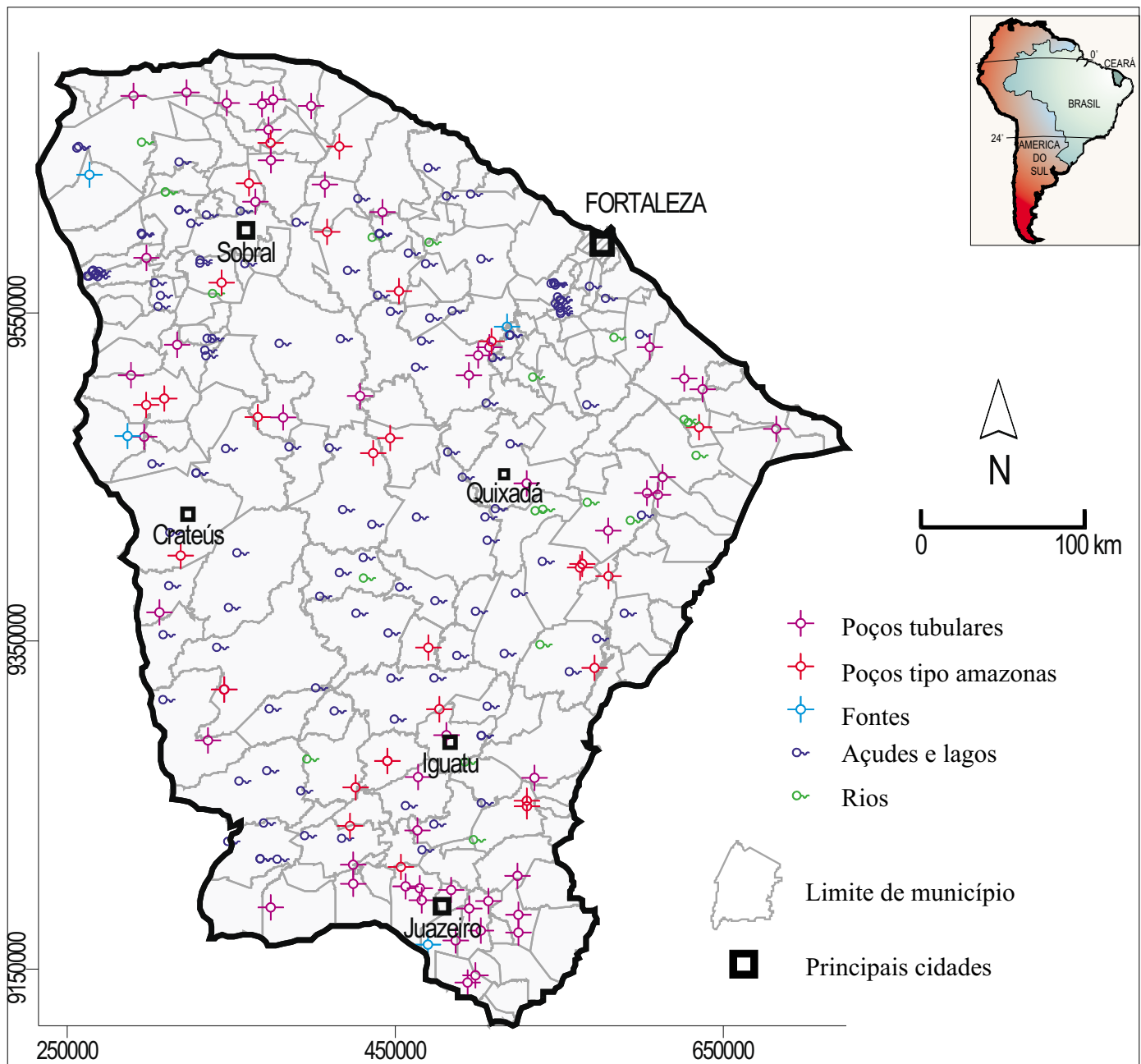


Figura 2 – Locais de Amostragem de Águas - Estado do Ceará.

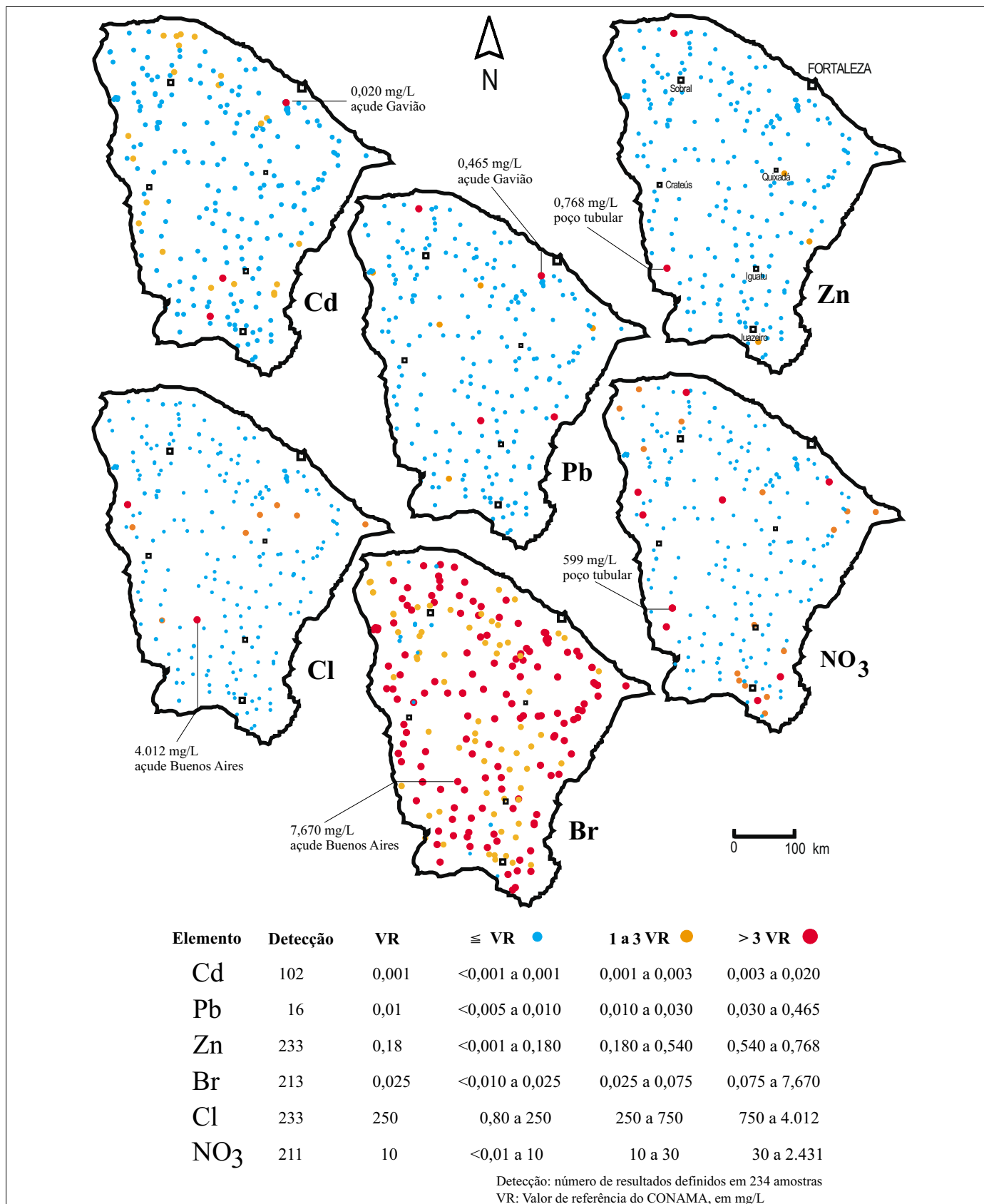


Figura 3 – Distribuição dos Resultados de Elementos em Águas

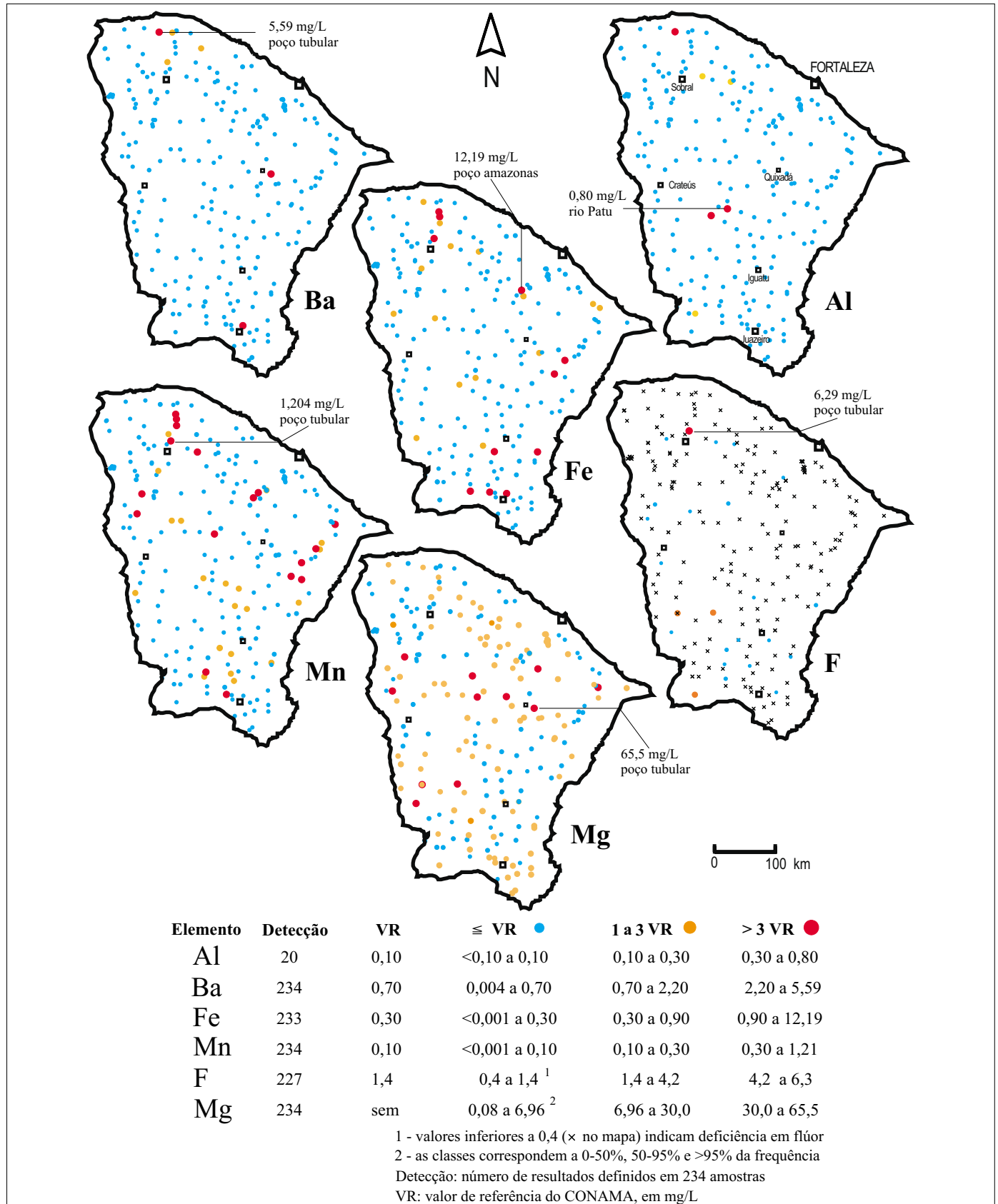


Figura 4 – Distribuição dos Resultados de Elementos em Águas.

## RESULTADOS

O método de análise é inadequado para Se, Cu, Br e  $\text{PO}_4$ , pois as sensibilidades analíticas não atingem os valores de referência do CONAMA (2005). Não foram estudados os elementos V, Cr, Ti, Mo e Be, porque tiveram menos de 3% de resultados definidos, e todos eles inferiores às respectivas referências do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (2005).

Um pequeno conjunto de amostras, coletadas nas mesmas estações antes e após o período chuvoso anual, permitiu avaliar que a variação temporal é de pequena grandeza, e reflete os processos de introdução de águas pluviais na drenagem, com conseqüente diluição dos componentes nos açudes e rios, e o aumento dos teores nas águas subterrâneas devido a dissolução de sais durante a infiltração e percolação para os aquíferos.

As diferenças e semelhanças composicionais montante-jusante e laterais, que dizem da homogeneidade do meio representado, puderam ser estimadas com amostras provenientes de mesmos corpos d'água, coletadas a curtas distâncias umas das outras. Constatou-se que a variação de teores é quase inexistente para os elementos que se encontram solubilizados, e algo divergente para os transportados sob forma preferencial de colóides. Nos rios as variações são maiores do que nos açudes. Essas pequenas variações aparentam ser episódicas e de fontes com pequena expressividade (pontuais) quanto à origem ou situam-se a longa distância, o que pode descaracterizar origem geológica expressiva. Tais variações são, todavia, a essência para estudos ambientais localizados.

Entre os elementos mais prejudiciais à saúde humana, que podem não ser retidos durante o tratamento convencional (Angino, *apud* Thornton, 1983, pg. 171), destacam-se os altos valores de Cd e Pb (0,02 e 0,465 mg/L, respectivamente) encontrados em águas do açude Gavião, que abastece vários municípios na Região Metropolitana de Fortaleza (Figura 3). Das 4 amostras coletadas nesse açude, uma conteve Pb acima do valor de referência do CONAMA (2005) e em 3 ocorre Cd no limite determinado pela legislação. Essas concentrações, provavelmente, têm origem na poluição atmosférica, uma vez que o açude Gavião é próximo a vários municípios com importantes e diversificados parques industriais (Fortaleza, Eusébio, Itaitinga, Maracanaú e Horizonte).

Os resultados mais altos de Br e Cl (respectivamente 7,67 e 4.012 mg/L) foram encontrados em uma amostra proveniente do açude Buenos Aires, cujas águas são captadas para a cidade de Catarina, região centro-sul do estado e, os ânions F e  $\text{PO}_4$  encontram-se associados em valores igualmente superiores aos do CONAMA, sendo a poluição antropogênica a fonte mais provável para esta contaminação. O bromo merece destaque porque

quase 88% das amostras de águas de abastecimento público, colhidas no estado do Ceará, apresentaram concentrações elevadas, consideradas risco à saúde humana, exibindo valores entre 0,03 e o máximo de 7,67 mg/L já citado.

Com exceção da água do poço tubular profundo de Salitre (extremo-sudoeste do território estadual), contendo 2,56 mg/L de bromo de origem natural, litológica, influenciada por depósitos salinos evaporíticos da Formação Santana, nas demais amostras este ânion deve ser originado de fonte secundária de poluição (antrópica), pois os derivados de bromo são encontrados na gasolina, herbicidas, inseticidas, tintas e preparados farmacêuticos. O próprio tratamento de purificação para potabilidade da água pode introduzir ou aumentar este elemento na cadeia de consumo, pois há evidência de que produtos comerciais como soluções de hipoclorito de sódio contêm bromo como contaminante (Thompson & Megonnell, 2003).

Para nitratos ( $\text{NO}_3$ ), o resultado mais elevado foi de 599 mg/L, registrado na amostra de água de um poço tubular que abastece a localidade de Marrecas, distrito de Tauá, sudoeste do estado. Existe um outro registro, de 59 mg/L de  $\text{NO}_3$  na água de um poço tipo amazonas, também utilizado pela população a cerca de 200 metros. Ambos com valores altos de Br, Cd e  $\text{PO}_4$  associados. Não há, evidentemente, relação com as litologias ali ocorrentes, paragneisses com estratos de granitóides do Proterozóico. Os compostos de nitrogênio são comumente usados em fertilizantes, que são as maiores fontes de poluição regional das águas superficiais e subterrâneas, mas nos locais mencionados, a provável contaminação do aquífero é por esgotos.

Em Cococi, município de Parambu, no extremo-sudoeste do Ceará, a amostra de um poço tubular teve o resultado mais elevado para zinco - 0,768 mg/L. São ali ocorrentes ardósias, folhelhos, argilitos e siltitos calcíferos da Formação Cococi, Grupo Rio Jucá, atribuída ao período Cambro-Ordoviciano. Com teor pouco inferior, a amostra colhida no poço de Lagoa dos Monteiros, que abastece Jijoca de Jericoacoara na região litorânea a norte, teve um registro de 0,736 mg/L do metal, junto a vários outros elementos com valores acima dos respectivos níveis referenciais; o terreno no local é composto por arenitos argilosos com leitões conglomeráticos e nódulos lateríticos do Grupo Barreiras, do Neogeno. Embora elemento comum em acessórios de rochas, nestes casos, as altas concentrações de Zn provavelmente são devidas à contaminação pelo próprio material de construção dos poços, haja vista que uma das principais utilizações deste metal é na galvanização do aço, muito utilizado nas tubulações e dutos.

Dos elementos que estão relacionados principalmente à composição litológica (Figura.4), o alumínio

apresentou a menor detecção, tendo distribuição irregular pelo território estadual; os resultados que sobressaem ocorrem preferencialmente em açudes e rios. O teor mais elevado (0,8 mg/L) foi encontrado no rio Patu, que abastece Mineirolândia, distrito de Pedra Branca, associado com alto teor em ferro. Essa drenagem corta rochas arqueanas do Complexo Cruzeta, gnaisses e migmatitos com metamáficas e metaultramáficas e lentes de micaxistos, quartzitos, metacalcários, formações ferríferas e calcissilicáticas. O intemperismo sobre tais tipos de rochas pode prover esses elevados valores detectados, com a liberação de argilas e colóides fluviais.

Águas contendo bário em concentrações de 5,588 (maior valor) e de 1,727 mg/L são provenientes de poços tubulares que abastecem as cidades de Jijoca de Jericoacoara e Cruz, cerca de 20 km a leste, respectivamente. Os terrenos locais são compostos por arenitos argilosos com leitos conglomeráticos do Grupo Barreiras, o que sugere um possível relacionamento com fácies locais desta unidade litológica.

O resultado mais elevado para ferro (12,19 mg/L) foi determinado na amostra proveniente do poço amazonas que alimenta a cidade de Pacoti, cerca de 100 km a sudoeste da capital, e o de manganês (1,204 mg/L) foi obtido na amostra de um poço tubular de Santana do Acaraú, norte do estado. A associação Fe-Mn, que pode ser constatada nos mapas de distribuição dos elementos, é típica de óxidos-hidróxidos coloidais, que podem conter outros íons adsorvidos, provenientes da zona de oxidação na faixa de flutuação do lençol freático.

O magnésio, assim como K e Ca, com o qual é fortemente relacionado, é essencial para a vida e não possui restrição quanto aos teores máximos em águas. Seu resultado mais elevado (65,5 mg/L) foi encontrado na amostra coletada em um poço tubular em Cipó dos Anjos, distrito de Quixadá; marca o limite leste de uma faixa enriquecida em magnésio que se estende por 100 km em direção noroeste, onde foram determinados 42,14 mg/L em Choró (açude Choró Limão), 45,16 mg/L em Madalena (poço amazonas) e 51,76 mg/L na amostra de um poço tubular em Itatira. Embora as rochas que ocorrem nos locais mencionados sejam variadas, sugere-se origem litogênica, uma vez que este elemento é produto do intemperismo de ampla gama de minerais formadores de rochas (anfíbólios, piroxênios, biotitas, cloritas, dolomitas etc.).

Para flúor, o maior teor registrado foi de 6,29 mg/L na amostra de um dos poços tubulares que fazem parte do sistema de abastecimento de Santana do Acaraú, norte do Ceará. A origem provável deste elemento é litogênica, seja por enriquecimento em termos alcalinos das rochas vulcânicas Parapuú ou por fluidos hidrotermais circulantes em falhas e fraturas, pois a cerca de 120 km para SW, acompanhando o extenso sistema de falha-

mentos que corta a área, é noticiada a ocorrência de fluorita. Sendo o flúor também um elemento essencial, a Organização Mundial de Saúde recomenda sua adição durante o tratamento de potabilidade, quando os teores são inferiores a 0,4 mg/L nas águas de abastecimento. O mapa de distribuição do flúor mostra que este é o caso para a quase totalidade (aproximadamente 90%) das fontes de abastecimento dos municípios do estado do Ceará.

Em síntese e considerando-se todos os elementos avaliados, as águas de abastecimento público de 211 localidades em 230 visitadas (91%) contiveram ao menos 1 elemento químico em dosagem acima do recomendado, e em 49 delas (21% do total), são 3 ou mais os elementos em mesma situação.

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O trabalho realizado, objetivando a constatação da existência ou não de metais pesados nas águas de consumo da população cearense, foi efetivo ao retratar uma situação preocupante, não somente em função dos teores elevados de alguns elementos sabidamente tóxicos, mas também pela quantidade e amplitude da distribuição das amostras que os contém, no território estadual.

Todavia, é prematuro no presente momento afirmar que as águas de tais fontes de abastecimento sejam impróprias para consumo humano. Além de fatores como a concentração, as variações locais no mesmo corpo d'água e a persistência dos altos valores ao longo do tempo, deve-se levar em conta ainda a especiação (estado de oxidação/valência) de alguns desses indivíduos químicos, o que afeta as respectivas mobilidades e biodisponibilidades, e que são determinantes para avaliação de seu risco (Centeno, comunicação verbal, *Workshop* Internacional de Geologia Médica, 2005).

Os resultados descritos, embora consistentes, devem ser considerados como indícios e sinalizam água inadequada para consumo humano, mas são necessários mais estudos para confirmação e caracterização das águas de abastecimento em todo território do estado do Ceará. É importante a execução de trabalhos em detalhe e de monitoramento sistemático, naqueles locais onde foram encontrados resultados propensos a influenciar negativamente a saúde dos habitantes, objetivando identificar a fonte original da contaminação (natural ou antropogênica) e determinar a persistência desses fatores no meio ambiente local, com vistas à sua remediação. Se confirmados os indícios, as autoridades de saúde pública devem ser imediatamente notificadas para que realizem estudos epidemiológicos e, se necessário, exames toxicológicos adequados na população em risco.

Os órgãos governamentais devem ainda controlar a qualidade das águas minerais vendidas em garrafas de 20 litros, que geralmente não sofrem qualquer tratamento ou purificação previamente à distribuição em pontos de venda e que em sua maioria são águas subterrâneas e propensas a enriquecimentos de elementos tóxicos. Dados oficiais (DNPM, 2005) apontam uma produção de 115.609.000 litros de água mineral no Ceará em 2004, correspondentes a cerca de 5,7 milhões de garrafas d'água; nas análises obrigatórias para sua caracterização, não é exigida a determinação de metais pesados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CPRM - Serviço Geológico do Brasil. *Atlas dos recursos hídricos subterrâneos do Ceará: programa recenseamento de fontes de abastecimento por água subterrânea no estado do Ceará*. Fortaleza: CPRM - Residência de Fortaleza, 1999. 1 CD-ROM.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL- DNPM. *Anuário mineral brasileiro - parte II: estatística estadual*. [S.n.:s.l.], 2005. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/portal>>. Acesso em: 1 dez. 2005.
- FRIZZO, S. J. *Elementos químicos (metais pesados) em águas de abastecimento público no estado do Ceará*. Fortaleza: CPRM – Residência de Fortaleza, 2006. 67p.
- IBGE. Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste. *Hidroquímica dos mananciais de superfície: região Nordeste*. [S.l.: s.n.], 1996. 1 mapa, color. Com nota explicativa. Escala 1:2.500.000.
- IBGE. *Pesquisa nacional de saneamento básico*. [S.l.: s.n.], 2000. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaovida/pnsb/abastecimento\\_de\\_agua/abagua\\_12.shtml](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaovida/pnsb/abastecimento_de_agua/abagua_12.shtml)>. Acesso em: 04 out. 2005.
- KUDO, A. *et al.* Lessons from minamata mercury pollution, Japan – after a continuous 22 years of observation. *Water Science and Technology*, v.38, n.7, p. 187-193, 1998.
- NIAN-FENG LIN; JIE TANG; JIAN-MIN BIAN. *Geochemical environment and health problems in China*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- SCARPELLI, W. *Introdução à geologia médica*. São Paulo: Universidade de São Paulo - Instituto de Geociências, 2003. Curso proferido na I FENAFEG,
- THOMPSON, K.; MEGONNELL, N. *Casebook: activated carbon – a media for bromate reduction?* Disponível em: [http://www.pollutionengineering.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP\\_\\_Features\\_\\_Item/0,6649,108123,00.html](http://www.pollutionengineering.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP__Features__Item/0,6649,108123,00.html). Acesso em: 14 abr. 2005.
- THORNTON, I. (Ed.). *Applied environmental geochemistry*. [S.l.]: Academic Press Inc., 1983.

# AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA CONSUMIDA NO CAMPUS DA UFRN EM RELAÇÃO À PRESENÇA DE NITRATOS PROVENIENTES DE FOSSAS SÉPTICAS

*Reinaldo A. Petta, petta@geologia.ufrn.br*  
*Ludmagna P. de Araújo, ludmagna@rn.gov.br*  
*Raquel F. S. Lima, raquel@geologia.ufrn.br*  
*Cynthia R. Duarte, cynthia@geologia.ufrn.br*  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

## RESUMO

O presente estudo teve como objetivo analisar a qualidade da água de consumo do campus da UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte), em Natal. Foram selecionadas 60 estações para a coleta de água, sendo elas, saída das fontes de abastecimento da rede interna do Campus e dos diversos bebedouros espalhados pelos setores de aula. As coletas foram realizadas no período de maio e junho de 2003, compreendendo um período letivo. A partir da amostragem das águas desses bebedouros foram realizadas análises químicas e com estes dados, montou-se um banco de dados com diversas informações inerentes aos pontos amostrados, possibilitando um futuro monitoramento e gestão da qualidade da água.

Foi usado um Sistema de Informação Geográfica (SIG) para a visualização e integração de todos os resultados analíticos obtidos para as concentrações de nitrato das águas dos bebedouros e que possibilitou a identificação e quantificação dos contaminantes que influenciam a qualidade das águas consumidas nos bebedouros do campus, bem como a visualização de sua distribuição espacial. Este sistema dispõe de planos de informações disponibilizadas sobre a base cartográfica

CAD, de todo o campus, e um banco de dados relacional com informações sobre os teores de contaminação existentes, visando considerar, avaliar e fornecer bases para a discussão das questões relacionadas à vigilância e controle da qualidade da água.

A abordagem da problemática tem como base as mais diversas variáveis, para caracterizar os pontos considerados críticos para possíveis tomadas de decisão. No SIG, os planos de informações inter-relacionadas integraram os dados espaciais inerentes à qualidade da água, representados em mapa por pontos de controle permanente, tomando como padrão os valores do programa de monitoramento integrado pelos órgãos de controle ambiental fundamentado nos padrões estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Para avaliação da qualidade da água, as amostras foram submetidas às análises de nitratos e nitritos, bem como de coliformes fecais totais pela técnica de membrana filtrante; contagem geral de bactérias mesófilas heterotróficas, através da técnica de Pour Plate, conforme o "Standard Methods". Em alguns locais, foram visualmente identificados restos de matéria orgânica em suspensão, e a partir da avaliação de um conjunto de 60



(sessenta) análises, foi reconhecido que os teores de nitrato de alguns setores se encontram alterados, como por exemplo, no Laboratório de Geologia, onde foram encontrados teores acima do limite superior permitido. O projeto buscou também implementar uma base cartográfica digital do Campus, com representação em mapa dos pontos de controle permanente, fixados por bloco acadêmico e georreferenciados por GPS, com o maior número de informações possíveis, pois somente um monitoramento contínuo e sistemático permitirá que se tomem precauções e se estabeleçam políticas de controle dos padrões de potabilidade e da qualidade da água nas dependências do Campus da UFRN.

## INTRODUÇÃO E CONTEXTO

A poluição das águas pode ser gerada por (i) efluentes domésticos (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias), (ii) efluentes industriais (poluentes orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial) e (iii) carga difusa urbana e agrícola (poluentes drenados dos fertilizantes, defensivos agrícolas e excrementos de animais). Existem contaminantes que somente afetam a aparência da água, enquanto outros não são tão evidentes, mas podem causar graves problemas à saúde. Como exemplo destes últimos, podem ser citados os defensivos agrícolas tóxicos e bactérias coliformes, além dos íons nitrato e nitrito.

Na análise espacial dos problemas relacionados à contaminação das águas, as modernas tecnologias de Geoprocessamento, *Global Positioning System* (GPS) e Sistemas de Informações Geográficas (SIG) têm se sobressaído muito nos últimos anos e se mostrado bastante efetivas na identificação de riscos potenciais dos recursos hídricos, no monitoramento em seus problemas de poluição e no relacionamento da qualidade de vida e saúde com a qualidade da água consumida. O SIG tem sido freqüentemente utilizado como ferramenta de consolidação e análise de grandes bases de dados envolvendo a saúde e o meio ambiente, por aportar novos subsídios para o planejamento, auxiliando nas ações administrativas, baseadas na análise e distribuição espacial dos eventos, localizando pontualmente os riscos ambientais existentes.

O geoprocessamento é portanto um instrumento de organização da decisão estratégica muito útil à saúde e ao meio ambiente, área em que é preciso, a todo o momento, tomar decisões para priorizar ações em cima de uma dada realidade (Barcellos, 1998). Juntos, os SIG's e os modelos criados, gerenciados por uma interface gráfica e amigável, formam os mais modernos sistemas de suporte a decisão, que vêm sendo cada vez mais utilizados no planejamento e gestão de recursos hídricos e ambientais.

Neste trabalho foram consideradas as aplicabilidades em um SIG de planos de informações inter-relacionadas, que integram as informações espaciais envolvendo banco de dados, a rede de abastecimento particular do campus universitário e seus principais mananciais e reservatórios e os dados da Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte – CAERN, bem como os padrões da qualidade da água de acordo com o programa de monitoramento integrado pelos órgãos de controle ambiental do estado (Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte – IDEMA/RN e a Secretaria de Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte – SERHID, e do Município como a Secretaria Especial do Meio Ambiente e Urbanismo – SEMURB), todos representados em mapas temáticos, por pontos de controle georreferenciados permanentes.

O contexto geológico da área estudada (Campus UFRN) consiste em sedimentos quaternários, típicos de dunas, e por sedimentos pertencentes ao Grupo Barreiras, que por sua vez, são capeados por sedimentos cretáceos (Mesozóico Superior) detectados em alguns perfis. São sedimentos com forte porosidade, compostos de grãos bem selecionados que conferem à região uma grande permeabilidade. A estrutura do aquífero Dunas/Barreiras (que abastece a cidade de Natal) é variada, com alta permeabilidade do solo constituído por areias eólicas, que apresentam altas taxas de infiltração.

A contaminação devida à ocupação urbana inadequada e sem planejamento nos solos, rios e ecossistemas lacustres da área da Grande Natal, converteu-se em um dos graves problemas ambientais da atualidade. Verifica-se que a inexistência de rede de esgoto sanitário em grande parte da cidade de Natal permite que os esgotos domésticos (colocados em fossas sépticas e “sumidouros”), se infiltrem até níveis do aquífero, potencializando a contaminação das águas subterrâneas, e aumentando substancialmente sua área afetada nestes últimos anos, atingindo fontes de abastecimento importantes para a população.

Atualmente a comunidade acadêmica do Campus Central é formada por 15.338 estudantes, 3.605 funcionários e 1.523 docentes concentrados numa área de 123 ha, circundada, de um lado, por extensas muralhas de dunas litorâneas e, por outro, pelas vias de acesso ao centro da cidade do Natal (Figura 1).

O campus universitário fica um pouco afastado do centro, onde teoricamente a água deveria estar menos poluída, entretanto todos os cinco postos de abastecimento, como será indicado neste estudo, já estão contaminados — impróprios para o consumo humano. A água desses poços é imprópria para consumo humano e deverá de agora em diante ser usada apenas para lavar vidrarias em laboratórios, limpeza do espaço físico, jardins e coisas desse tipo.

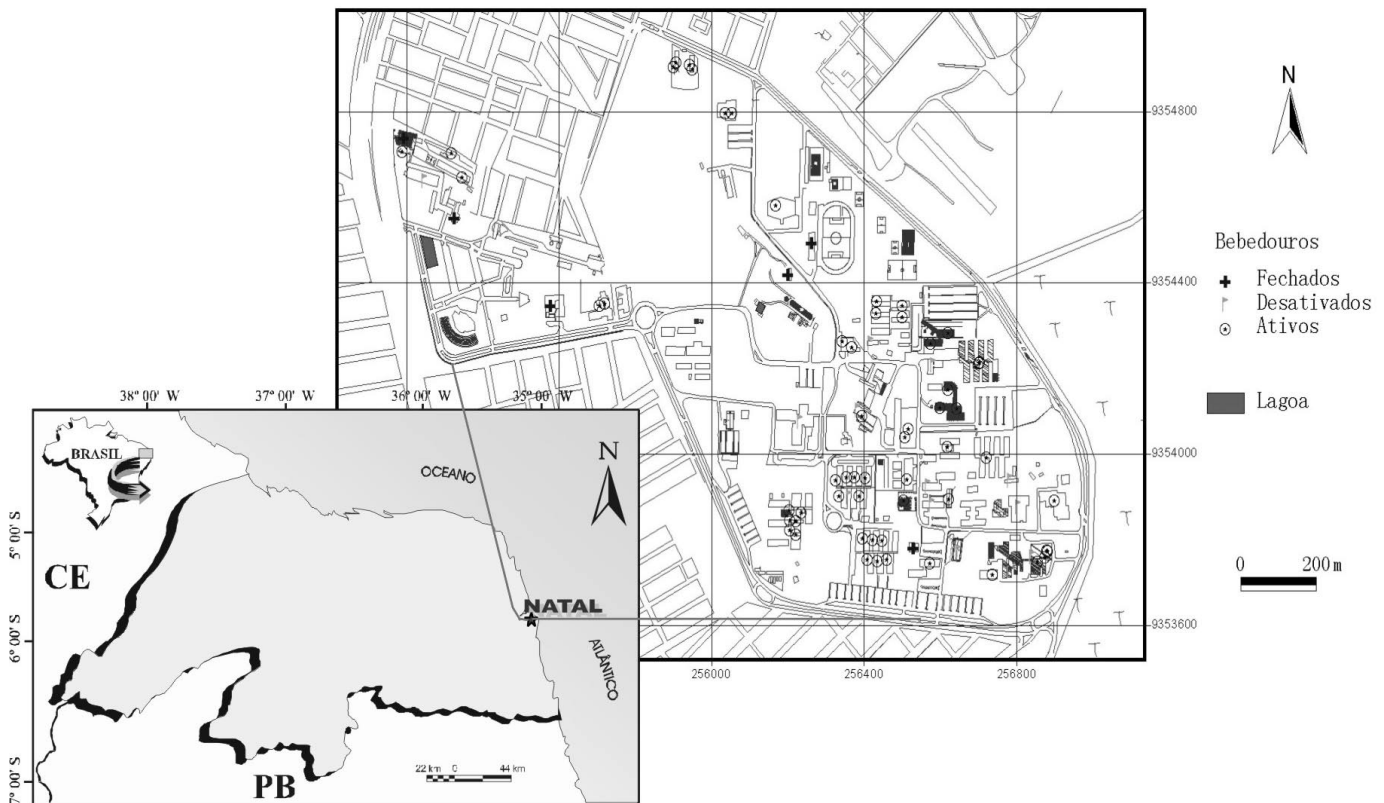


Figura 1 – Localização da área estudada.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A partir da amostragem das águas dos pontos selecionados realizaram-se análises químicas e com estes resultados instanciou-se um banco de dados com diversas informações inerentes aos pontos amostrados, possibilitando um futuro monitoramento e gestão da qualidade da água (Figura 2). A abordagem da problemática tem como base as mais diversas variáveis, podendo ser utilizadas, entre outros, a sistêmica, exata ou heurística, para caracterizar os pontos considerados críticos para possíveis tomadas de decisão.

Este trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas: (i) Levantamento Cartográfico e Trabalhos de Campanha: Nesta etapa foram localizados espacialmente os poços, lagoas e bebedouros com o auxílio do GPS, e também efetuados a coleta de amostras e o cadastramento dos pontos levantados em campo, com suas respectivas informações, utilizando-se para isto o software Excel. (ii) Análise Química das amostras: As amostras foram analisadas no laboratório do CEFET/RN, através de kits geoquímicos, e identificados, por meio destas análises,

a existência na área dos pontos de real contaminação pelo íon nitrato (Tabela 1)(iii) Elaboração do SIG: De posse dos dados e dos mapas georreferenciados, partiu-se para a montagem do SIG, que tinha como objetivo avaliar a quantidade e qualidade da água disponibilizada no campus-UFRN e a visão em sua distribuição espacial. (iv) Visualização e análise no SIG-Campus/UFRN dos diversos planos de informação, identificando os principais bebedouros e a qualidade da água (Figura 3). Para isso, alguns dos conjuntos de informações foram estruturados em forma de Temas (*theme*) que são níveis de informações estruturados no próprio ArcView, e podem ser resumidos da seguinte forma:

- **SETORES CENSITÁRIOS E CARTOGRÁFICOS**: Os contornos dos setores censitários – SC do município de Natal foram transcritos digitalmente, da base cartográfica do IBGE, para plantas na escala 1:2.000 obtidas no IDEMA/RN, a CAERN e do Campus na prefeitura do Campus Universitário/UFRN. Estes setores foram divididos em dois planos de informação, um de Natal - uma área maior - e outro do Campus-UFRN;

Tabela 1 – Teores de  $\text{NO}_3$  (mg/L) Em Água de Bebedouros do Campus Universitário

| BEBEDOURO                       | $\text{NO}_3$ mg/L |
|---------------------------------|--------------------|
| Setor II - Sala de Aula         | 18                 |
| CCHLA – Biblioteca Setorial     | 22,05              |
| Setor I - Sala de Aula          | 24,75              |
| Setor V - Sala de Aula          | 32,4               |
| CT                              | 32,8               |
| CCHLA – Secretaria de Geografia | 32,85              |
| Setor I - Sala de Aula          | 35,1               |
| CCSA – Serviço Social           | 38,25              |
| TVU                             | 40,5               |
| Setor I - Sala de Aula          | 40,5               |
| BCZM                            | 41                 |
| Lab. DIMAP                      | 41,4               |
| Lab. Geologia                   | 42,4               |
| CCHLA – Copa                    | 43,2               |
| CCSA – Direito                  | 43,65              |
| Lab. Química                    | 46,35              |
| BCZM                            | 46,8               |
| TVU                             | 51,3               |
| Setor I - Sala de Aula          | 51,3               |
| Setor III - Sala de Aula        | 55,8               |
| Setor III - Sala de Aula        | 56,25              |
| Anfiteatro                      | 56,7               |
| Setor IV - Sala de Aula         | 63                 |
| Escola de Música                | 63,42              |
| Lab. Eng. Química               | 65,25              |
| Depto Recursos Humanos          | 65,55              |
| Lab. Eng. Química               | 67,5               |

| BEBEDOURO                 | $\text{NO}_3$ mg/L |
|---------------------------|--------------------|
| Setor IV – Sala de Aula   | 68                 |
| Lab. Química              | 68,4               |
| Setor III - Sala de Aula  | 70,65              |
| Garagem                   | 71,95              |
| Escola de Música          | 72,39              |
| Residência Universitária  | 73,23              |
| Restaurante Universitário | 73,71              |
| Setor IV – Sala de Aula   | 73,8               |
| Restaurante Universitário | 74,08              |
| Residência Universitária  | 74,08              |
| Residência Universitária  | 74,08              |
| Residência Universitária  | 74,08              |
| Setor IV – Sala de Aula   | 75,6               |
| Setor III - Sala de Aula  | 76,05              |
| Setor III - Sala de Aula  | 76,63              |
| Lab. Computação           | 77,85              |
| Setor III - Sala de Aula  | 77,85              |
| Setor IV – Sala de Aula   | 78,3               |
| Centro de Convivência     | 81,45              |
| Garagem                   | 84,74              |
| Quadra Poliesportiva      | 87,3               |
| Setor IV – Sala de Aula   | 88,65              |
| Centro de Biociências     | 114,5              |
| Centro de Biociências     | 116,46             |
| Centro de Biociências     | 116,46             |
| Centro de Biociências     | 116,73             |
| Centro de Biociências     | 116,73             |
| Centro de Biociências     | 122,05             |

- SISTEMA PARTICULAR DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA: Neste plano de informação foram compreendidas a identificação e localização de poços particulares, das estações de tratamento, elevatórias e suas respectivas informações, locadas pelo GPS;
- BEBEDOUROS: Neste plano de informação estão contidos os bebedouros ativos, desativados e fechados. Os pontos foram obtidos em campo por meio do GPS, juntamente com a coleta de material e seus respectivos dados;
- QUALIDADE DA ÁGUA: Identificação dos locais mais e menos afetados pelo íon nitrato.

#### AVALIAÇÃO DO SISTEMA: SIG-CAMPUS

Este sistema, composto de planos de informações disponibilizadas sobre a base cartográfica CAD de todo o campus, e um banco de dados relacional com informações sobre os teores de contaminação existentes, permitiu considerar, avaliar e fornecer bases para a discussão das questões relacionadas à vigilância e controle da qualidade da água nas suas dependências. A elaboração deste “SIG” permitiu a identificação e quantificação do contaminante nitrato ( $\text{NO}_3$ ) nas águas consumidas nos bebedouros do Campus e a visualização de sua distribuição espacial (Figuras 2 e 3).

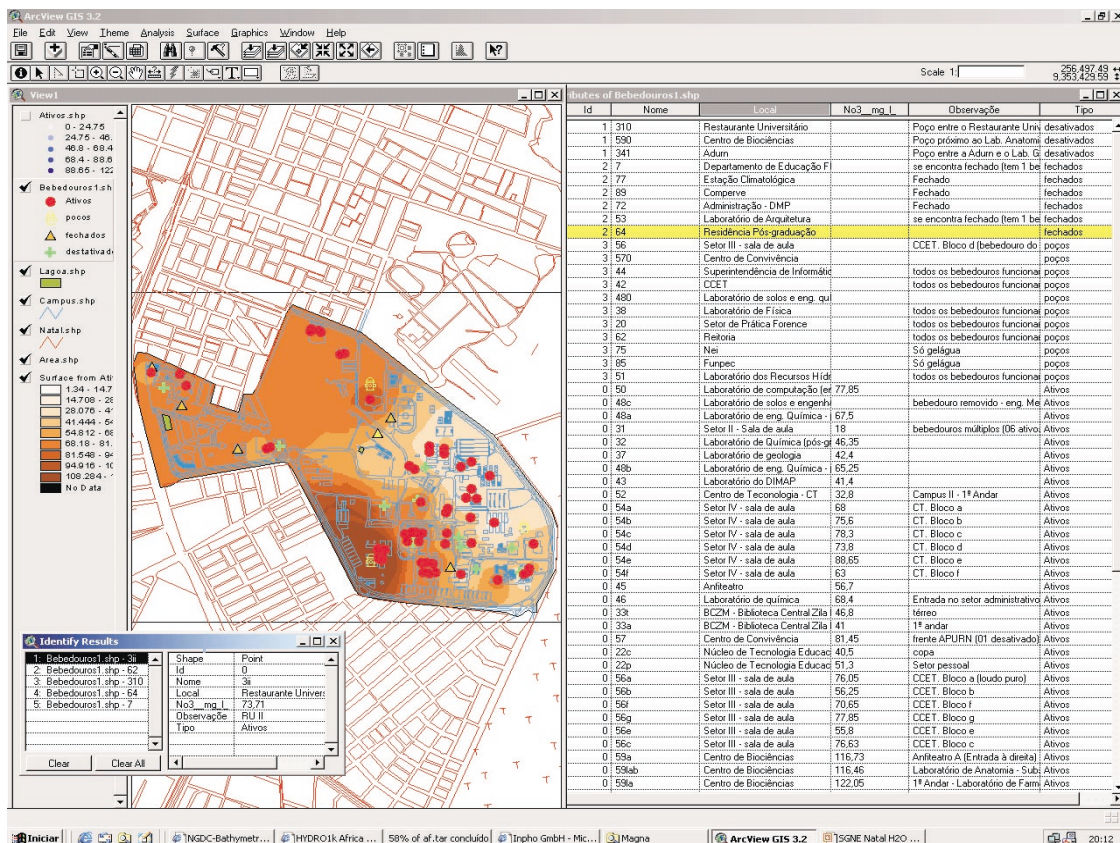


Figura 2 – Visualização e integração de todos os dados gráficos e analíticos da área e o banco de dados geral.



Figura 3 – Visualização e integração dos resultados analíticos obtidos para as concentrações de nitrato das águas dos bebedouros do Campus da UFRN.

A partir da avaliação de um conjunto de 60 (sessenta) análises, em duplicata, de águas coletadas nos 60 (sessenta) bebedouros espalhados pelo Campus Universitário da UFRN, foi reconhecido que as concentrações de nitrato, na grande maioria dos bebedouros, se encontram acima do limite superior de  $45 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$ , valor máximo estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Como exemplo de locais onde a concentração de  $\text{NO}_3^-$  está bem acima da média (Tabela 1), podem ser citados o Setor de aulas III (56 a 78 mg/L) e IV (63 a 89 mg/L), Laboratórios de Engenharia Química (65 a 78 mg/L), Anfiteatro – CCET (57 mg/L). Laboratórios de Solos (76 mg/L), Escola de Música e Restaurante Universitário (63 a 72 mg/L), Artes – antiga Escola de Engenharia (83 mg/L), Centro de Convivência (81 mg/L), restaurante e residência universitária (74 mg/L), e outros setores onde foram encontrados teores muito acima do limite superior permitido, como o Centro de Biociências (114 a 122 mg/L), garagem (72 e 85 mg/L) e ginásio poliesportivo (87 mg/L).

Outros setores analisados mostram a presença de  $\text{NO}_3^-$  com concentrações abaixo ou muito próximas do limite permitido, como por exemplo: CCSA – Serviço Social (44 mg/L), ADURN (42 mg/L), Biblioteca Central (47 mg/L), Laboratório de Geologia (42 mg/L), Setor de Aulas I – Bloco F (51 mg/L) e CCHLA (43 mg/L). Por outro lado,

alguns setores, como os Setores I e II apresentam valores compatíveis com o padrão da OMS, registrando valores até inferiores ( $18 \text{ mg/L}$ ). Pode-se constatar também que não se trata de um problema pontual e restrito ao Campus.

As concentrações de  $\text{NO}_3^-$  superiores a  $45 \text{ mg/L}$  são decorrentes principalmente da falta de saneamento básico em Natal, em especial nos conjuntos habitacionais que cercam o campus. Os teores de concentração de  $\text{NO}_3^-$  encontrados nas áreas adjacentes ao campus, como Mirassol e Conjunto dos Professores, apresentam valores mais baixos porque as águas consumidas ali são resultantes da mistura de águas de poços do sistema público da CAERN com águas da Lagoa do Jiqui, porém se analisarmos somente as águas dos poços destas áreas, encontraremos valores semelhantes aos detectados no Campus.

A figura 4 ilustra o comportamento das concentrações de  $\text{NO}_3^-$  nos bebedouros do campus. Observa-se que as maiores elevações estão dispostas no SW da área e os menores índices estão compreendidos no sentido NE. As concentrações de  $\text{NO}_3^-$  intermediárias merecem atenção devido os índices estarem acima do valor recomendado pela OMS. Portanto, a espacialização das concentrações destes teores permite a adoção de ações positivas para facilitar a tomada de decisões.

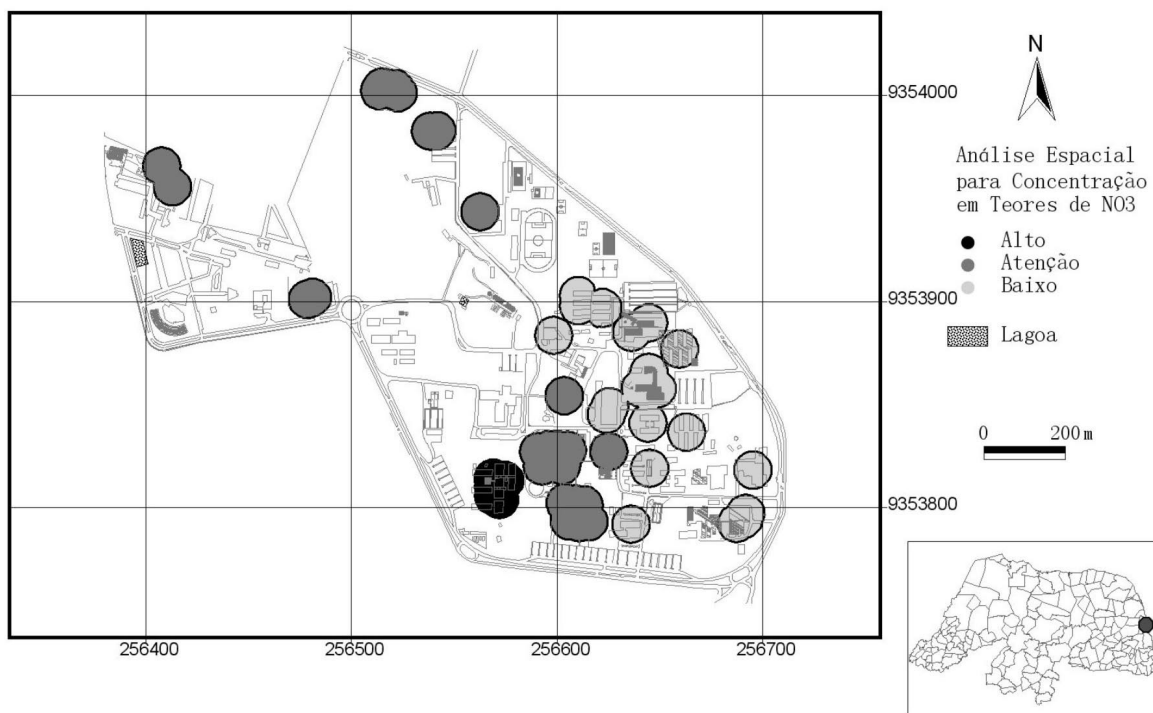


Figura 4 – Distribuição espacial das concentrações de nitrato nas águas dos bebedouros do Campus da UFRN explicitando as áreas mais e menos atingidas.

## CONSIDERAÇÕES

Os valores detectados no Campus estão muito acima ou próximos do limite permitido, são preocupantes e demonstram que a iniciativa da UFRN de monitorar as águas servidas através dos seus bebedouros deve ter continuidade. A indicação de valores altos de nitratos na área do Campus da UFRN se deve principalmente ao fato de que a água ali utilizada é captada diretamente do subsolo e desta forma traz os teores identificados no próprio aquífero. Estes valores são de distribuição regional e, como comentado, estão ligados à falta de saneamento da cidade. Ou seja, sua concentração é maior no campus pelo fato de as águas dos poços não sofrerem diluição, assim como acontece com as águas captadas nos poços vizinhos ao campus.

A contaminação atinge principalmente as áreas mais habitadas devido ao processo de edificação (fossas) e pavimentação (impermeabilização) e, áreas como a do campus universitário, que concentra áreas favoráveis à infiltração, encontra-se prejudicada pela dinâmica do fluxo subterrâneo.

Foi constatado que o Centro de Biociências reunia o maior número de concentrações das amostras e, diante disso, foram tomadas providências no sentido de descobrir as fontes do problema. Ficou comprovado que a origem do abastecimento, um poço locado neste Centro, estava impróprio para consumo humano. O poço foi fechado e a rede ligada a outro poço com valores mais baixos. O abastecimento destes bebedouros hoje continua, porém oriundo de outra fonte de melhor qualidade. Nos demais bebedouros, foram tomadas medidas no sentido de melhorar estes índices de contaminação.

A base de dados para o Campus Universitário, com representação em mapa dos pontos de controle hidroquímico nos parâmetros em nitrato, através de um monitoramento sistemático, que o trabalho implementou, possibilitará um monitoramento contínuo e sistemático, permitindo que se tomem precauções e se estabeleçam políticas de controle dos padrões de potabilidade e da qualidade da água nas dependências do Campus da UFRN.

Efetivamente o campus está diante de um impasse que exige um redirecionamento de procedimentos e medidas emergenciais devem ser tomadas o mais rápido possível, por parte de uma ação dirigida e eficaz, com a participação de toda a comunidade, visando soluções que possibilitem melhorar a qualidade desses recursos hídricos, do abastecimento do Campus e conseqüentemente no padrão de vida da população que o utiliza, caso contrário, é eminente a degradação do aquífero Dunas/Barreiras pela propagação da contaminação que se observa. A preservação desse manancial é importante e medidas devem ser tomadas no sentido de manter a integridade físico-química e bacteriológica de suas águas.

## CONCLUSÕES

Com vistas às formulações básicas já mencionadas, concluiu-se que:

- 1 – Os objetivos na realização deste trabalho foram atingidos e tiveram por base, gerar, utilizar o Sistema SIG-Campus/UFRN, para identificar e caracterizar os resultados analíticos nas concentrações de nitrato, visando o controle do padrão de potabilidade da água consumida no Campus, o que permitiu uma abordagem diferente, possibilitando a realização de uma análise atual e de um futuro monitoramento e gestão da qualidade das águas no campus universitário.
- 2 – As etapas de captura, tratamento e conversão de mapas e dados alfanuméricos do formato analógico para o digital, quando associados ao sistema, forneceram resultados satisfatórios.
- 3 – Faz-se necessário avaliar os impactos causados ao estado atual em que se encontram os bebedouros e suas relações com as condições de saúde da população do campus, pela ingestão de teores químicos, por exemplo, compostos nitrogenados, que em elevadas concentrações provocam hipertensão, meta-hemoglobinemia, alguns tipos de câncer e linfoma, e conseqüentemente as condições da qualidade da água consumida, objetivando um apropriado planejamento futuro.
- 4 – As metodologias utilizadas no arranjo das entidades geográficas permitiram representar no ambiente digital os fenômenos presentes no mundo real, e corresponderam às expectativas esperadas.
- 5 – O programa computacional empregado demonstrou na coleta e tratamento, conversão e integração de dados, boa capacidade, gerando desta forma diversificados níveis de informações, cujas respostas, em forma de mapas e atributos, permitiram uma visão ampla do espaço geográfico estudado.
- 6 – Através do uso do SIG elaborado podem-se criar cenários que permitam uma melhor focalização dos mais diversos grupos de cartas temáticas e planejar ações em saneamento e vigilância à saúde na área. O SIG desenvolvido poderá também ser utilizado como instrumento didático e de debate com os alunos, professores e com a população das vizinhanças sobre as condições e inserção no espaço urbano.
- 7 – O valor agregado decorrente de tal trabalho, permitirá às instituições públicas e particulares municipais, em especial as autoridades administrativas referentes aos recursos hídricos e em saúde pública, um amplo espectro de visão dos problemas relacionados ao tema, dentro do seu limite geográfico. A interatividade dos diferentes assuntos que integram a unidade administrativa permitirá nortear as

políticas públicas de interesse para a área e, o melhor planejamento em face das diversas composições temáticas.

- 8 – Deve-se salientar que algumas informações concernentes à parte urbana, que foram levantadas para toda a cidade do Natal, não foram processadas especificamente neste trabalho, tendo em vista não possuírem relações diretas com este processamento. Entretanto os critérios utilizados neste trabalho são os mesmos aplicados ao município como um todo e podem ser aplicados futuramente de modo a melhor identificar outras áreas e outros grupos de risco.
- 9 – Sendo este trabalho uma realização pioneira em nível local, municipal e estadual, o impacto da tecnologia dos Sistemas de Informações Geográficas trará uma nova consciência: de que é necessário a qualquer tomador de decisão o bom domínio do conhecimento geográfico e seus componentes.

## RECOMENDAÇÕES

Após a divulgação dos primeiros resultados deste estudo, algumas medidas emergenciais foram tomadas, assim como a contratação de uma empresa especializada em poços profundos, que conseguiu ultrapassar o nível de calcário que fica logo abaixo do Sistema Aquífero Dunas/Barreiras, indo buscar águas em maiores profundidades e ainda não contaminadas. Originalmente, essa água é mais ácida, e a vazão é bem menor, mas, como ela ainda não está contaminada, foi a melhor saída encontrada.

As outras recomendações neste caso dirigem-se primeiramente à necessidade da adoção de medidas e procedimentos simples e cabíveis em torno da minimização dos problemas de contaminação oriundos do nitrato, tais como: limpeza de caixa d'água, troca de bebedouros, instalação de filtros e principalmente captação de águas superficiais ainda não contaminadas (distribuídas pela CAERN) para misturar às águas dos poços do campus e assim baixar seus níveis de contaminação. Entretanto, medidas emergenciais de vulto regional devem ser tomadas o mais rápido possível por parte de uma ação governamental eficaz, com a participação de toda a comunidade, visando soluções que possam melhorar a qualidade desses recursos hídricos e consequentemente o padrão de vida da população, caso contrário é iminente a degradação do aquífero Dunas/Barreiras pela propagação da contaminação que se mostra ainda pontual.

A preservação do manancial na área da Grande Natal é importante e medidas devem ser tomadas no senti-

do de manter a integridade físico-química e bacteriológica de suas águas, minimizando assim, gastos relacionados com a saúde das pessoas. Faz-se necessário ainda implementar o mais rápido possível, uma política de proteção de mananciais e um sistema de esgotamento sanitário eficiente, pois ocorrem problemas causados pelas ligações clandestinas que contaminam o meio.

Finalmente é oportuno citar que, a ferramenta utilizada para a geração do SIG-Campus/UFRN, não é em essência a única que possa viabilizar tal trabalho; em verdade, no mercado encontram-se variadas opções, com diferentes maneiras de processar os assuntos inerentes ao inventário, uns com mais recursos, outros mais limitados.

A escolha do sistema empregado se deu em função de sua facilidade de manuseio, possibilidade de integração dos diversos planos de informação empregados (dados químicos, cartográficos, banco de dados) e seu amplo conhecimento na comunidade técnico-acadêmica, entretanto a evolução tecnológica permite a migração para dados abertos que podem ser lidos em diferentes aplicativos, possibilitando que um maior número de interessados tenha acesso à informação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, L. P.; PETTA, R. A.; DUARTE, C. R. Sistema de informações geográficas aplicado à análise das relações da qualidade da água e risco em saúde pública no município de Natal (RN) . *Geociências*,2004. (Submetido)
- ARAÚJO L. P. *Análise das relações de risco em saúde pública e qualidade da água na região de Natal (RN) com base em sistema de informação geográfica (SIG)*. 2002. 150 p. Dissertação ( Mestrado em Geociências ) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte,Natal, 2002.
- BARCELLOS, C. ; PINA, M. de F. Análise de risco em saúde utilizando GIS: o caso do abastecimento de água no Rio de Janeiro. *Revista FatorGis*, São Paulo, 1998.
- CÂMARA, G.; CASANOVA, M.A.; HERMERLY, A.S.; MAGALHÃES, G.C.; MEDEIROS, C.M.B. *Anatomia de sistemas de informação geográfica*. Campinas: Instituto de Computação UNICAMP, 1996. 197 p. Disponível em: <<http://www.dpi.inpe.br/geopro/livros/anatomia.pdf>> Acesso em: 08 ago. 2006.
- PETTA, R.A.; ARAUJO, L. P. de. Avaliação da contaminação do Aquífero em NO<sub>3</sub> e incidência de casos mortalidade no município de Natal (RN) com base em um SIG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA,42.,2004, Araxá. *Anais*. Araxá: Sociedade Brasileira de Geologia. Núcleo Minas Gerais, 2004. 1 CD-ROM, v. S-20, p. 946-946.

# ALUMÍNIO DISSOLVIDO NA ÁGUA DAS CAVAS DE EXTRAÇÃO DE AREIA – UM ESTUDO DAS POSSÍVEIS IMPLICAÇÕES DE SUA TOXICIDADE – MUNICÍPIO DE SEROPÉDICA – RJ

<sup>1</sup>Eduardo Duarte Marques, [eduirmaodageo@yahoo.com.br](mailto:eduirmaodageo@yahoo.com.br)

<sup>1</sup>Emmanoel Vieira Silva Filho, [geoemma@vm.uff.br](mailto:geoemma@vm.uff.br)

<sup>2</sup>Décio Tubbs, [tubbs@ufrj.br](mailto:tubbs@ufrj.br)

<sup>1</sup>Ricardo Erthal Santelli, [santelli@geoq.uff.br](mailto:santelli@geoq.uff.br)

<sup>1</sup>Sílvia Maria Sella, [gqasela@vm.uff.br](mailto:gqasela@vm.uff.br)

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense,

<sup>2</sup>Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,

## INTRODUÇÃO

A Bacia de Sepetiba ocupa uma área correspondente a cerca de 4,4% da área do Estado do Rio de Janeiro, estando delimitada pela linha de cumeada dos morros da Serra do Mar onde nascem os rios que deságuam na Baía de Sepetiba, formando a bacia hidrográfica do rio Guandu (SEMA, 1996 *apud* Berbert, 2003). Esta bacia hidrográfica ocupa uma área de cerca de 2.000 km<sup>2</sup>, sendo que 90% da área total da bacia corresponde a uma planície aluvionar, onde se localiza a região em estudo (Figura 1), inserta entre as coordenadas UTM horizontais (7.470.000 e 7.478.000 Norte) e verticais (630.000 e 638.000 Leste).

Depósitos quaternários inconsolidados formam a geologia local, constituída por sedimentos de ambiente aluvionar (fluvial, fluviomarinho e fluviolacustre), sobrepostos ao arcabouço pré-cambriano. Os sedimentos integram a Formação (aqüífero) Piranema (Góes, 1994 *apud* Barbosa *et al.*, 2002), sendo representados por duas unidades. A inferior apresenta fácies arenosa pleistocênica, constituída por areias de granulometria média

a muito grossa com cascalho, geralmente basal, constituído principalmente de quartzo e feldspato. A unidade superior, denominada aluvionar de cobertura, é formada por fácies siltico-argilosa holocênica. Perfurações na região indicam espessuras que variam entre 10 e 25 metros. Sondagens geofísicas registram profundidades do embasamento entre 35 e 40 metros para a área da Piranema. Todavia, existem registros bibliográficos acusando a espessura de 75 metros (CEDAE, 1986 *apud* Barbosa *et al.*, 2002).

Quanto à hidrogeologia local, observações preliminares sugerem aqüíferos múltiplos ou superpostos, geralmente de ocorrência livre, localmente confinados, constituídos por matriz grosseira arcossiana, separadas eventualmente por argilas de ocorrência e espessura variável. O nível da água subterrânea varia entre 3 e 7,5 metros, conforme a estação climática. A água subterrânea é pouco mineralizada, apresentando baixos valores de condutividade elétrica e pH (Tubbs, 1999).

A principal atividade socioeconômica da região, tendo em vista a geologia local, é a mineração de areia. O Distrito Areeiro de Itaguaí – Seropédica é o principal



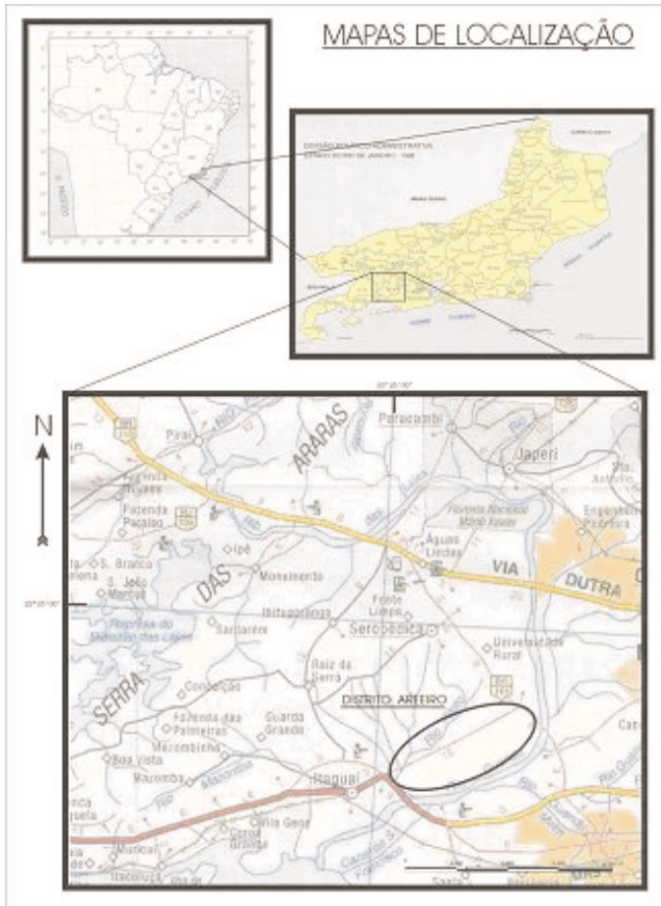


Figura 1 – Mapa de localização da área em estudo (Berbert, 2003).

forneedor de areia para construção civil do Estado do Rio de Janeiro (90% para a cidade do Rio de Janeiro), com aproximadamente 80 empresas de mineração, sendo 71 delas legalmente habilitadas a lavar a substância mineral areia, figuras 2 e 3. Entretanto, a atividade mineira suscita conflitos de ordem locacional e ambiental, pois provoca, não só a exposição do lençol freático como também o seu rebaixamento. Além disso, os aquíferos ficam sujeitos ao vazamento de óleos combustíveis, provenientes das bombas de sucção instaladas nas dragas flutuantes, e rejeitos decorrentes das atividades de beneficiamento (Berbert, 2003), figuras 4 e 5.

Autoridades governamentais, por pressões da sociedade têm exigido das empresas areeiras soluções para a atenuação dos diversos impactos ambientais desta atividade. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a hidrogeoquímica da água nas cavas, em face das propostas de recuperação da área, dando subsídios à alternativa de introdução da piscicultura nas cavas de extração.



Figura 2 – Foto aérea das cavas de extração de areia.

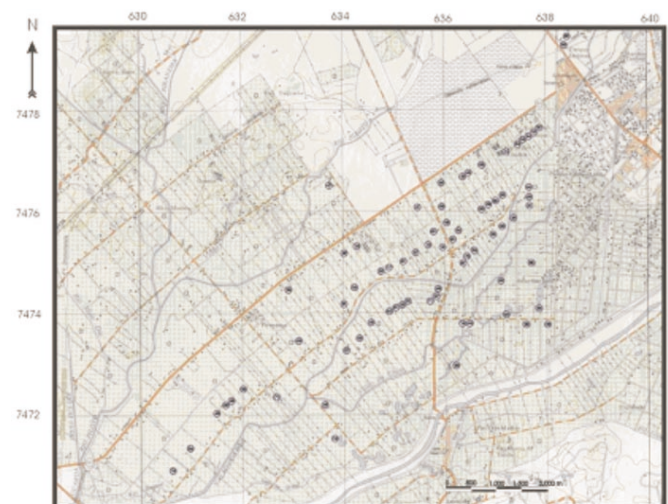


Figura 3 – Distribuição dos areais na área em estudo (areais em pontos azuis) (BERBERT, 2003).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Em quatro areais em atividade foram realizadas dez amostragens entre janeiro de 2004 e fevereiro de 2005, com objetivo de determinar o comportamento de alguns parâmetros físico-químicos. Condutividade elétrica, pH, temperatura e total de sólidos dissolvidos foram medidos no campo com equipamentos portáteis da marca



Figura 4 – Drega em funcionamento em uma das cavas.



Figura 5 – Areal Irmãos Unidos.

WTW-LF 330. Amostras foram filtradas com películas de 22µm e separadas em subamostras para a determinação de metais, acidificadas a pH 2 com ácido nítrico concentrado e para determinação de ânions, congelamento até a análise.

As determinações de ânions ( $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) foram realizadas por cromatografia iônica, aparelho SHIMADZU CDD-6A; para as determinações de cátions ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), foi utilizado o método de espectrometria de absorção atômica, num equipamento VARIAN; nas determinações de alumínio utilizou-se o método de espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), aparelho JOBIN YVON – HORIBA (modelo ULTIMA 2), tendo limite de detecção para o alumínio de 0,015 mg/L; as determinações de sílica foram realizadas pelo método de colorimetria pela formação do ácido sílico-molibdílico, espectrofotômetro HITASHI (modelo U-1100);

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados preliminares do monitoramento dessas águas, durante o período de janeiro de 2004 a abril de 2005, nos quatro areais escolhidos, mostraram baixo pH (3,11 – 4,95) (Figura 6), concentrações variáveis de sulfato ( $2 - 65 \text{ mgL}^{-1}$ ) e alumínio ( $0,015 - 14 \text{ mgL}^{-1}$ ) (Tabela 1). Os valores anômalos de alumínio acontecem em um certo período do ano (entre maio e agosto), e provavelmente podem estar associados com a baixa pluviosidade da região neste período (média anual histórica para este período é o de 50 mm), e se devem às faixas de pH das águas, fazendo que o alumínio se apresente como  $Al^{3+}$  e, com o aumento do pH,  $Al(OH)^{2+}$  e  $Al(OH)_2^+$ . Tais substâncias são consideradas tóxicas pela sua maior reatividade com a superfície das membranas celulares de organismos aquáticos. Elas podem, por exemplo, reagir com as guelras dos peixes, os quais possuem valores de pH maiores do que da água, fazendo com que precipite hidróxido de alumínio na forma de gel. Este gel impede a assimilação do oxigênio da água para as guelras, sufocando o peixe, causando efeitos respiratórios e ionorregulatórios (Baird, 2002). Pelos altos valores de sulfato e alumínio, provavelmente haverá a formação de  $AlSO_4^+$  e  $Al(SO_4)_2^-$  (Yariv & Cross, 1979). Logo, segundo as faixas de pH, há predominância destes sulfatos. Entretanto, com a subida do pH, ocorre a hidrólise do alumínio, tornando os hidróxidos as espécies predominantes do elemento. Os hidróxidos são responsáveis pela adsorção de partículas em suspensão na água, fazendo com que essas partículas coagulem e, posteriormente, decantem. Este processo condiciona à água um aspecto limpo.

Espécies orgânicas de alumínio, provavelmente não são esperadas em grandes quantidades para essas águas, pois essas cavas são artificiais e, com isso, há a retirada da vegetação pela atividade de mineração. Logo, o aporte de matéria orgânica, altamente reativa com o alumínio, para dentro das cavas seria mínimo. Entretanto, o Departamento de Recursos Minerais do estado do Rio de Janeiro (DRM-RJ) aponta ocorrências de depósitos turfáceos na região dos areais, o que poderia

Tabela 1 – Concentrações médias (ppm) dos principais cátions e ânions presentes na água

| Areal | $SO_4$ | Al   | Ca   | Mg   | F     | $SiO_2$ |
|-------|--------|------|------|------|-------|---------|
| 1     | 61,54  | 2,54 | 6,93 | 2,68 | 0,196 | 26,3    |
| 2     | 29,78  | 2,84 | 2,86 | 1,54 | 0,193 | 27      |
| 3     | 3,31   | 1,53 | 1,92 | 0,54 | 0,198 | 21,07   |
| 4     | 60,9   | 2,95 | 5,71 | 3,63 | 0,212 | 25,5    |

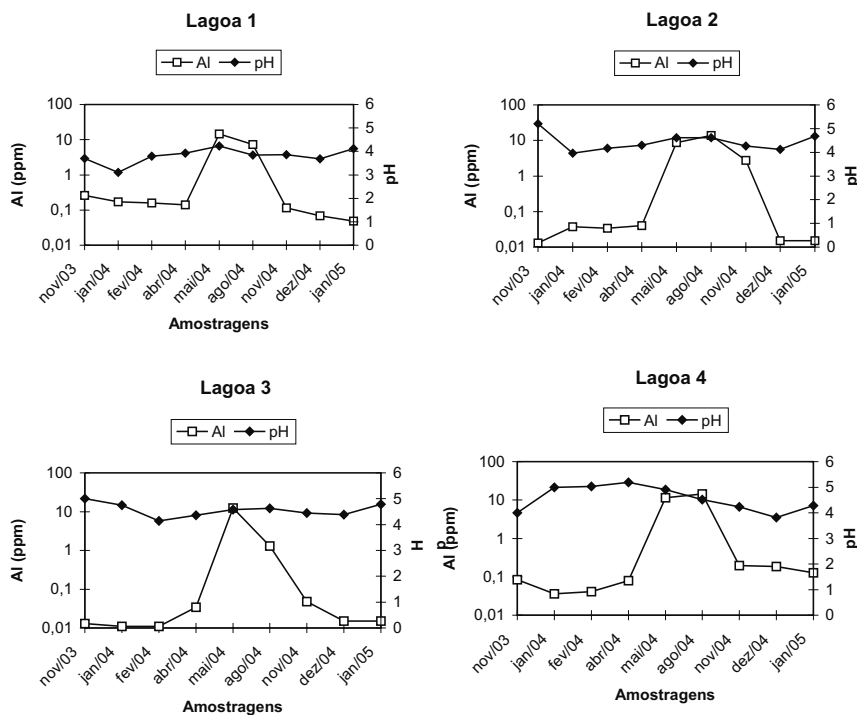


Figura 6 – Variação das concentrações de alumínio versus pH nas quatro lagoas amostradas.

dar subsídios à hipótese da origem dos baixos valores de pH nas águas das cavas e confirmaria a presença de espécies orgânicas de alumínio.

A toxicidade do alumínio pode ser amenizada pela sílica presente na água, fato comprovado experimentalmente, embora na prática isso não ocorra, pois o alumínio tende a ser mais reativo com a matéria orgânica ou com outros agentes complexantes em maiores quantidades na água (Camilleri *et al.*, 2003). No caso dos areais, a concentração de sílica na água é relativamente alta (tabela 1) e esta, segundo as faixas de pH encontradas, provavelmente ocorra na fração coloidal sob a forma de ácido silício ( $H_4SiO_4$ ). Por outro lado, pela maior afinidade e altas concentrações de sulfato nas lagoas, é mais provável que o alumínio forme complexos com este ânion preferencialmente à sílica. Pequenas concentrações de flúor e baixa dureza das águas das lagoas favorecem à biodisponibilidade do alumínio (tabela 1).

## CONCLUSÃO

Os resultados preliminares aqui apresentados indicam que a alternativa de introdução de piscicultura nas lagoas de extração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica deve considerar a biodisponibilidade e toxicidade do alumínio para organismos aquáticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIRD, C. *Environmental chemistry*. 2.ed. [S.l.] : University of Western Ontario ; Bookman, 2002. 622 p.
- BARBOSA, C. F.; GUEDES, F. S. P.; TUBBS FILHO, D. Contaminação por nitrato das águas subterrâneas no bairro de Piranema, limítrofe aos municípios de Seropédica e Itaguaí, RJ. In: JORNADA CIENTÍFICA [da] UFRRJ, 12., 2002, Rio de Janeiro, [Anais]. Rio de Janeiro: UFRRJ, 2002.
- BERBERT, M. C. *A mineração de areia no distrito areeiro de Itaguaí-Seropédica/RJ: geologia dos depósitos e caracterização das atividades de lavra e dos impactos ambientais*. 2003. Dissertação (Mestrado em Geologia)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- CAMILLERI, C.; MARKICH, S.J.; NOLLER, B.N.; TURLEY, C.J.; PARKER, G.; VAN DAM, R.A. Silica reduces the toxicity of aluminium to a tropical freshwater fish (*Mogurnda mogurnda*). *Chemosphere magazine*, n. 50, p. 355-364, 2003.
- TUBBS, D. *Ocorrência das águas subterrâneas: "Aquífero Piranema" no município de Seropédica, área da Universidade Rural e arredores, estado do Rio de Janeiro*. [S.l.] : Fundação de Amparo a Pesquisa do E. Rio Janeiro, 1999. 123 p. Relatório Final de Pesquisa.
- YARIV, S.; CROSS, H. *Geochemistry of colloids systems for earth scientists*. Berlin : [s.n.], 1979. 450 p.

# A INFLUÊNCIA DA ÁREA SUPERFICIAL DAS PARTÍCULAS NA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO POR SEDIMENTOS DE FUNDO: UM ESTUDO DE CASO NAS ADJACÊNCIAS DA CIDADE DE MACAÍBA, ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE, BRASIL

<sup>1</sup>Raquel F. S. Lima, raquel@geologia.ufrn.br

<sup>1</sup>Josiel A. Guedes, josielguedes@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Paulo R.G. Brandão, pbrandao@demin.ufmg.br

<sup>1</sup>Laécio C. de Souza, aecio@geologia.ufrn.br

<sup>1</sup>Reinaldo A. Petta, petta@geologia.ufrn.br

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte

<sup>2</sup>Universidade Federal de Minas Gerais

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma avaliação da influência das características das partículas, mais especificamente da área superficial específica, na retenção de elementos-traço por sedimentos de fundo. A fração fina (< 0,063 mm) dos sedimentos de fundo do Rio Jundiá, coletados a montante e a jusante do centro urbano da cidade de Macaíba, Rio Grande do Norte, foi analisada para elementos-traço por plasma indutivamente acoplado – espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) para Pb e Zn, e espectrometria de absorção atômica – geração de

vapor frio (AAS-CV) para Hg, após digestão ácida forte com água régia. O teor dos elementos químicos variou nas seguintes faixas (unidade mg/kg): Pb (12-91), Zn (24-141) and Hg (0,005-0,355). O grau de enriquecimento foi obtido por comparação com a concentração média estabelecida por amostragem em estações de coleta na mesma bacia de drenagem, as quais supõe-se estarem livres de influência antrópica, e os resultados mostram altos valores para os elementos analisados no centro urbano. Dados de difração de raios X e observações ao estereomicroscópio indicam que quartzo e feldspato são os principais constituintes das amostras. O mineral de

argila identificado é a caulinita. A área superficial específica (unidade  $\text{m}^2/\text{g}$ ) foi usada para calcular a densidade de adsorção (unidade  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) de cada elemento na superfície das partículas, a qual inclui igualmente todas as porções das superfícies internas inacessíveis (principalmente as superfícies das paredes dos poros). Considerando que as superfícies internas e externas são ambas acessíveis à lixiviação ácida forte, as relações entre concentração de elementos-traço, conteúdo total de matéria orgânica, e área superficial específica, são discutidas. Sugere-se que, no caso da digestão parcial das frações finas de sedimentos de fundo utilizadas para estudos ambientais, seja no caso de extração simples ou seqüencial, anomalias ocasionais possam ser ajustadas aos resultados corretos pelo cálculo da densidade de adsorção (a razão entre a concentração de um dado elemento lixiviado e a área superficial específica da amostra). O uso da densidade de adsorção como medida da retenção de elementos-traço por sedimentos de fundo pode apresentar implicações importantes em análise de risco ambiental.

## INTRODUÇÃO

As propriedades acumulativas e de redistribuição das espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, registrando em caráter mais permanente os efeitos da contaminação (Förstner & Wittmann, 1981; Bevilacqua, 1996).

Para uma correta avaliação da quantidade de espécies químicas presentes em sedimentos, distinguem-se os processos de origem natural daqueles que têm como origem a ação do homem. Um sedimento é geralmente formado por fases sólidas, compostas por elementos químicos diversos, os quais podem estar presentes originalmente em altas concentrações ou terem sido adicionados ao meio a partir de fontes antropogênicas. Em águas naturais, os sedimentos consistem predominantemente em detritos orgânicos, material coloidal, células vivas (bactérias e algas) e sólidos inorgânicos, tais como óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, carbonatos, sulfetos e argilas. Existem muitos fatores que influenciam a adsorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas, dentre os quais destaca-se o seu tamanho. A tendência observada é que quanto menores as partículas, maiores as concentrações de nutrientes e contaminantes químicos adsorvidos. Esta tendência primária é devida ao fato de as pequenas partículas apresentarem elevadas áreas superficiais específicas, o que favorece a adsorção e ocasional fixação do que se encontra disponível em meio aquoso. Os sedimentos de fundo do canal de drenagem dos rios desempenham papel importante na avaliação de sua poluição, pois refletem parte

dos fenômenos que ocorrem nos compartimentos água e material particulado.

Vários pesquisadores preferem as frações finas de partículas silício-argilosas ( $< 0,063 \text{ mm}$ ) para amostragem e análises, utilizando estas frações para determinar a presença de contaminantes em águas superficiais (Lacerda *et al.*, 1990; Davidson *et al.*, 1994; Droppo & Jaskot, 1995; Truckenbrodt & Einax, 1995; Gatti, 1997; Liu *et al.*, 1999; Soares, 1999). No que se refere ao tratamento químico utilizado para quantificar a disponibilidade dos elementos químicos para o meio aquoso, há autores que optam pela denominada extração simples, com um tipo de ácido forte ou fraco (Novozamsky *et al.*, 1993; Bevilacqua, 1996; Gatti, 1997); ou extração seqüencial com diferentes ácidos de variadas concentrações (Davidson *et al.*, 1994; Daus *et al.*, 1995; Gonzalez *et al.*, 1994; Krause *et al.*, 1995; Urasa & Macha, 1996).

A área do presente estudo situa-se no município de Macaíba, distando 22 km da cidade do Natal, Estado do Rio Grande do Norte. A cidade de Macaíba é atravessada pelo rio Jundiá e localiza-se na porção fluvial superior do estuário do rio Potengi, que é caracterizada tanto pelo aporte de água doce quanto pela ação diária da maré. Níveis consideravelmente altos de Pb, Zn e Hg em água e sedimentos de fundo do rio Jundiá já foram reportados anteriormente (Guedes, 2003; Guedes *et al.*, 2003a; Guedes *et al.*, 2003b). O rio Jundiá, ao longo do percurso em seu maior comprimento, ou seja, do curso superior ao médio, caracteriza-se como um rio intermitente. Os problemas ambientais nesses trechos, são tipicamente de origem natural, mesmo cruzando áreas urbanizadas. Porém ao se aproximar da cidade de Macaíba, uma cidade de médio porte, os problemas oriundos da ocupação e crescimento de forma horizontal passam a se agravar. A questão de saneamento básico é um dos grandes problemas que a cidade enfrenta, pois somente 3% da cidade tem esgoto sanitário. O lençol freático é superficial, as fossas sépticas das casas são muito rasas e a prefeitura executa a limpeza no caso da população mais carente; mas a grande maioria do descarte vai clandestinamente para as valas pluviais, que em função disso, acabam se tornando perenes, conduzindo os esgotos "in natura" para o rio Jundiá. A disposição do lixo é um outro problema ambiental com o qual a população de Macaíba convive, já que não dispõe de uma área específica para um aterro sanitário. Em conseqüência, parte do lixo das residências é descartada diretamente no rio, ou próximo deste. Adicionalmente, nos três pontos de coleta localizados mais a jusante da área de estudo, onde a profundidade e a largura do rio são maiores, a influência do ambiente salino é claramente sugerida pelos altos valores registrados dos parâmetros condutividade elétrica, salinidade, cálcio, potássio, magnésio, sódio, sulfato, cloreto, sólidos totais e sólidos dissolvidos (Guedes, 2003).

Os estudos anteriores realizados nos sedimentos de fundo do rio Jundiá tomaram como base os resultados das análises químicas da fração fina dos sedimentos de fundo ( $< 0,063$  mm), sem considerar o parâmetro área superficial específica, que é definida como a razão A/m (unidade  $m^2/g$ ) entre a área superficial absoluta de um sólido e sua massa. A área superficial específica inclui igualmente as superfícies externas das partículas sólidas, bem como todas as porções das superfícies internas inacessíveis (principalmente as superfícies das paredes dos poros). A razão entre a área superficial específica (unidade  $m^2/g$ ) e a concentração de um dado elemento químico adsorvido nas amostras (unidade  $mg/kg$ ) foi usada para calcular a densidade de adsorção (unidade  $\mu g/m^2$ ) do elemento em questão na superfície das partículas. Este trabalho apresenta uma avaliação da influência da área superficial específica das partículas na retenção de elementos-traço por sedimentos de fundo.

## METODOLOGIA

As amostragens foram realizadas no período de janeiro e fevereiro do ano de 2001, na época de estiagem, quando a contribuição de água doce para o rio Jundiá é representada basicamente pelos esgotos "in natura" que chegam à drenagem através das valas pluviais que recebem clandestinamente os descartes oriundos das atividades urbanas. Foram coletadas amostras em 10 estações (Figura 1). As estações P3 à P9, distanciam-se cerca de 01 km entre si; destas, as estações de P4 à P9

estão em área de domínio urbano e de influência da maré. As amostras P13 e P14, foram coletadas na mesma bacia de drenagem, em locais os quais se supõe estarem livres de influência antrópica, distantes da cidade de Macaíba cerca de 50 e 27 km, respectivamente. A montante da cidade, os pontos de coleta estão distribuídos de forma a abranger o rio Jundiá em local livre da influência das marés e possivelmente da influência urbana. As amostras de sedimento de fundo foram coletadas de modo a se obter com fidelidade o material correspondente ao intervalo superior (0 a 5cm) do canal ativo da drenagem.

Em laboratório, as amostras foram secas a  $60^\circ C$  por 24 horas, desagregadas e peneiradas. A fração fina ( $< 0,063$  mm) dos sedimentos, coletados a montante e a jusante do centro urbano da cidade de Macaíba, foi analisada para elementos-traço por plasma indutivamente acoplado – espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) para Pb e Zn, e espectrometria de absorção atômica – geração de vapor frio (AAS-CV) para Hg, após digestão ácida forte com água régia.

A análise do teor de matéria orgânica total foi efetuada em duas etapas. Na primeira, procedeu-se à remoção de umidade do sedimento por 12 horas em estufa à temperatura de  $105^\circ C$ . Na segunda etapa, cerca de 2 gramas deste material foram mantidas a  $600^\circ C$  por quatro horas em forno tipo mufla. Com base na diferença de massa entre a amostra livre de umidade e a massa após o aquecimento a  $600^\circ C$ , foi feito o cálculo do teor de matéria orgânica.

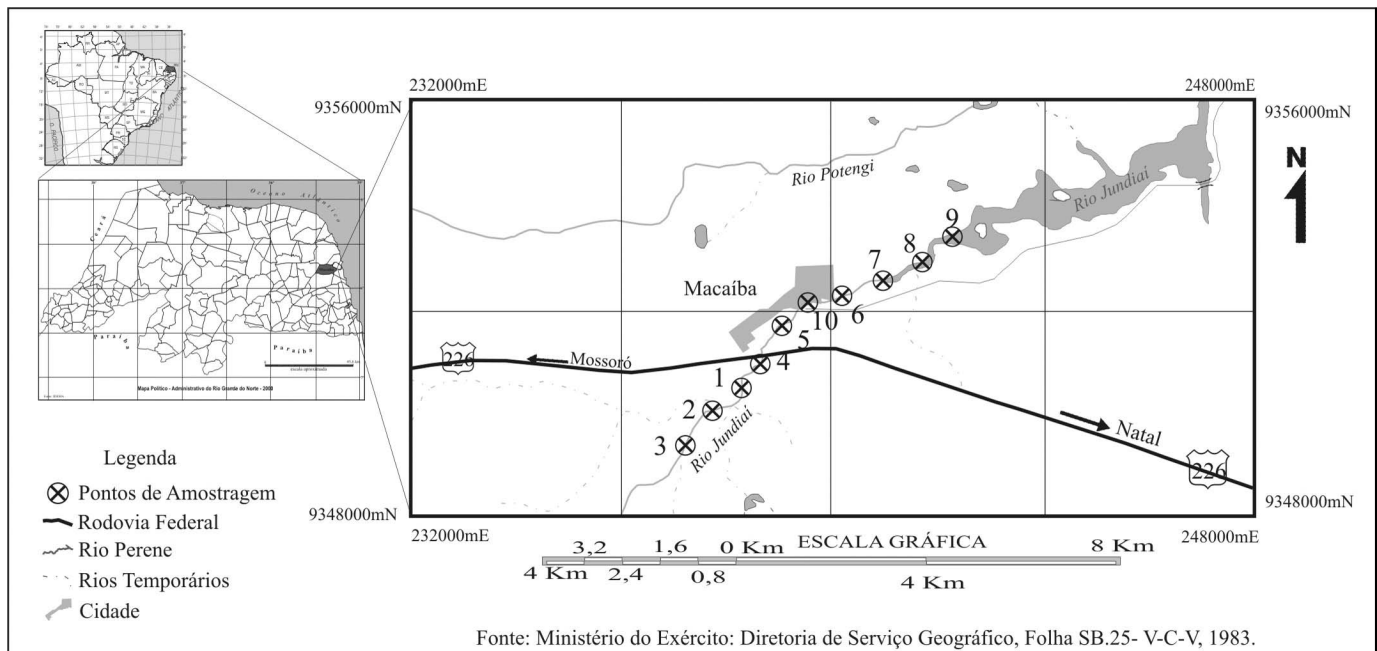


Figura 1 – Mapa de localização da área de pesquisa e estações de amostragem.

A determinação da área superficial específica foi realizada utilizando-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET). As amostras a serem analisadas passaram por desgaseificação, correspondente a um tratamento térmico a 110°C por um período de 4 horas em atmosfera de nitrogênio. A medida precisa da área superficial específica de sólidos por adsorção de gás, de acordo com Brunauer, Emmett e Teller, envolve a determinação da quantidade de adsorvato (ou gás que adsorve) necessário para recobrir as superfícies externas e internas acessíveis dos poros de um sólido, com uma monocamada completa de adsorvato. Esta capacidade de monocamada pode ser calculada a partir da isoterma de adsorção por meio da equação de BET.

Os dados mineralógicos foram obtidos por observação das amostras ao estereomicroscópio e difração de raios X. Para as análises de difração de raios X da fração argila, foram preparadas seções orientadas, montadas a partir de uma suspensão argila-água com concentração de 60 mg de argila por 1 ml de água destilada, depositada cuidadosamente sobre uma lâmina de vidro, sendo posteriormente secas em estufa a 60°C. A varredura foi feita de 2 a 32° (escala 2), com velocidade de 1°/minuto.

## RESULTADOS

O teor dos elementos químicos variou nas seguintes faixas (unidade mg/Kg): Pb (12-91), Zn (24-141) and Hg (0,005-0,355). Os resultados mostram altos valores para os elementos analisados no centro urbano, conforme pode ser visualizado na figura 2. Os três gráficos desta figura apresentam no eixo horizontal a distribuição dos pontos de amostragem, e no eixo vertical a concentração dos elementos químicos Pb, Zn e Hg, em mg/kg (representada pelos losangos), e a densidade de adsorção em g/m<sup>2</sup> (representada pelos quadrados). A escala do eixo vertical é logarítmica para facilitar a visualização e comparação das duas diferentes abordagens utilizadas (concentração e densidade de adsorção) em um mesmo gráfico. Os sentidos para montante e jusante, bem como as estações de amostragem em área urbana encontram-se assinalados. Os pontos na área urbana e ao redor da cidade de Macaíba distam um do outro aproximadamente um quilômetro. Os dois pontos à esquerda nos gráficos (P13 e P14) estão situados a montante na mesma bacia de drenagem, em local considerado livre de contribuição antrópica, a 50 e 27 km da cidade de Macaíba, respectivamente. As linhas horizontais em cada gráfico representam a média aritmética dos resultados obtidos para os pontos P13 e P14, cujos valores, para efeito do presente trabalho, são denominados de limiar. As elipses destacam trechos nos quais são observados contrastes marcantes entre a concentração e a densida-

de de adsorção dos elementos químicos adsorvidos na fração fina dos sedimentos de fundo coletados no rio Jundiá.

Na área urbana e a jusante da cidade de Macaíba, os valores das concentrações dos elementos químicos Pb, Zn e Hg encontram-se todos acima do limiar, com os teores máximos sempre na área urbana (Pb: máximo em P4. Zn e Hg: máximos em P10). Neste mesmo trecho, a densidade de adsorção segue as mesmas tendências de variação observadas para a concentração dos três elementos químicos, inclusive com os pontos máximos de densidade de adsorção de Pb na estação P4, e de Zn e Hg na estação P10.

Os três pontos de amostragem a jusante, porém próximos à cidade de Macaíba (P3, P2 e P1), destacados nos três gráficos por meio de elipses, representam o trecho no qual concentrações e densidade de adsorção dos elementos químicos apresentam diferenças consideráveis entre si. Vale destacar que este é o trecho estudado no qual eram esperados resultados de concentração mais baixos em relação à área urbana. Os valores de concentração de Pb encontram-se acima do limiar, com máximo em P3 e mínimo em P2; os valores de densidade de adsorção de Pb encontram-se abaixo da densidade de adsorção tomada como limiar, com máximo em P3 e mínimo em P1. No caso do Zn, dois dos três valores de concentração encontram-se acima do limiar (P3 e P1), com máximo em P3 e mínimo em P2; os valores de densidade de adsorção de Zn encontram-se todos abaixo do limiar, com máximo em P2 e mínimo em P3. O elemento químico Hg apresenta um dos três valores de concentração acima do limiar (P1), com máximo em P1 e mínimo em P2; os valores de densidade de adsorção de Hg encontram-se todos abaixo do limiar, com máximo em P1 e mínimo em P3.

Dados de difração de raios X e observações ao estereomicroscópio indicam que quartzo e feldspato são os principais constituintes das amostras. O mineral de argila identificado é a caulinita.

A figura 3 mostra em seu eixo horizontal a distribuição dos pontos de amostragem de sedimentos de fundo no rio Jundiá, na área urbana e no entorno da cidade de Macaíba. No eixo vertical são encontrados os dados de área superficial específica em m<sup>2</sup>/g (losangos) e teor de matéria orgânica em % (quadrados). A área superficial específica (losangos) varia de 4,5 a 42,2 m<sup>2</sup>/g, com os maiores valores nos três pontos amostrados a montante da cidade de Macaíba. O teor de matéria orgânica varia de cerca de 10% nas estações a montante, tomadas como limiar, a cerca de 20% nas estações localizadas mais a jusante, com teor crescente nos sedimentos a partir do trecho urbano e após o mesmo (quadrados). Aparentemente, não existe correlação significativa entre o teor de matéria orgânica e a área superficial específica.

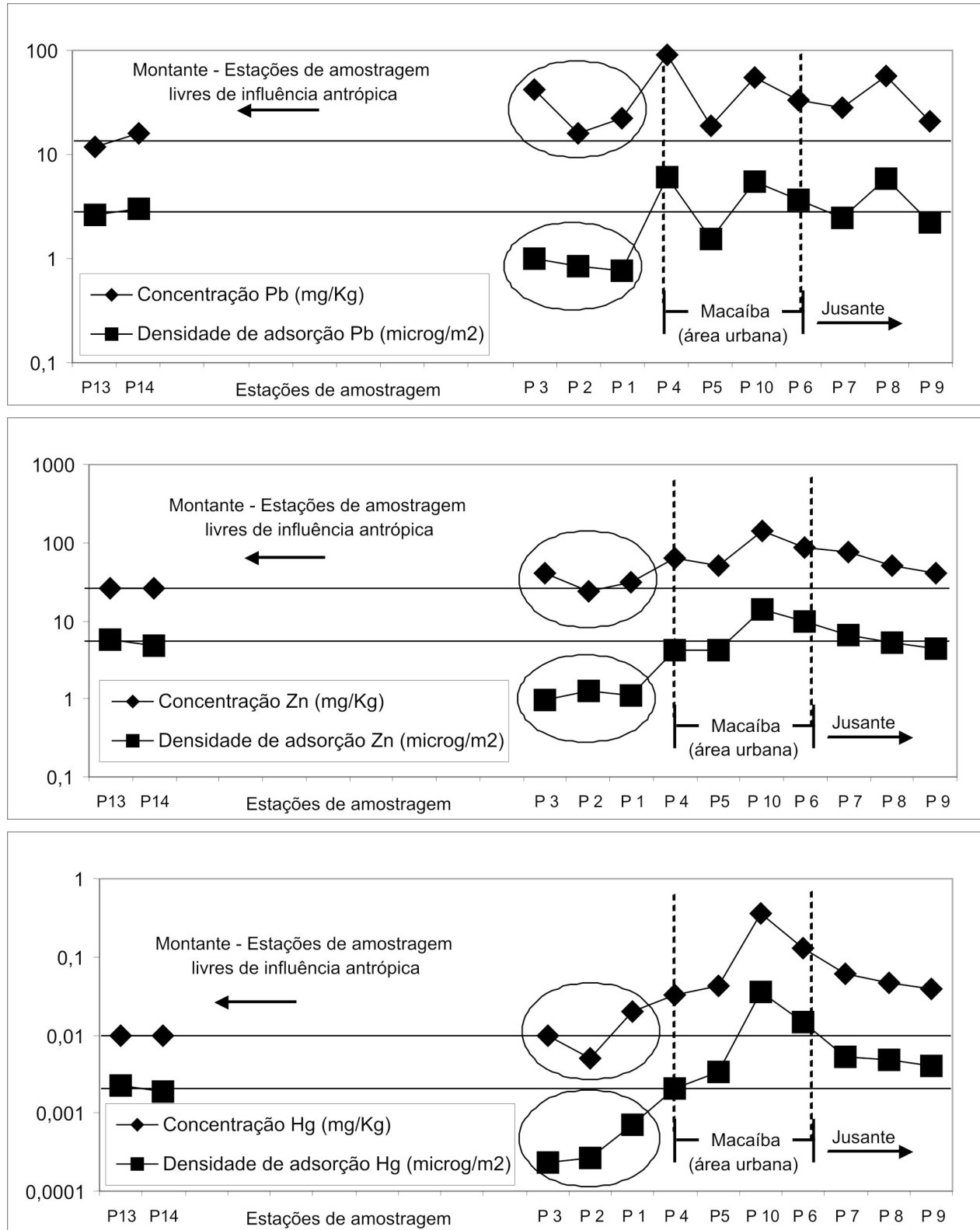


Figura 2 – Eixo horizontal: distribuição dos pontos de amostragem de sedimentos de fundo no Rio Jundiá, na área urbana e no entorno da cidade de Macaíba. Eixo vertical: concentração em mg/kg (losangos) e densidade de adsorção em mg/m<sup>2</sup> (quadrados), dos elementos químicos Pb, Zn e Hg. Pontos à esquerda nos gráficos: valores considerados como "limiar". Elipses: trechos nos quais concentração e a densidade de adsorção dos elementos químicos adsorvidos na fração fina dos sedimentos de fundo apresentam tendências opostas e valores mais baixos em relação ao que seriam considerados os valores "limiar".



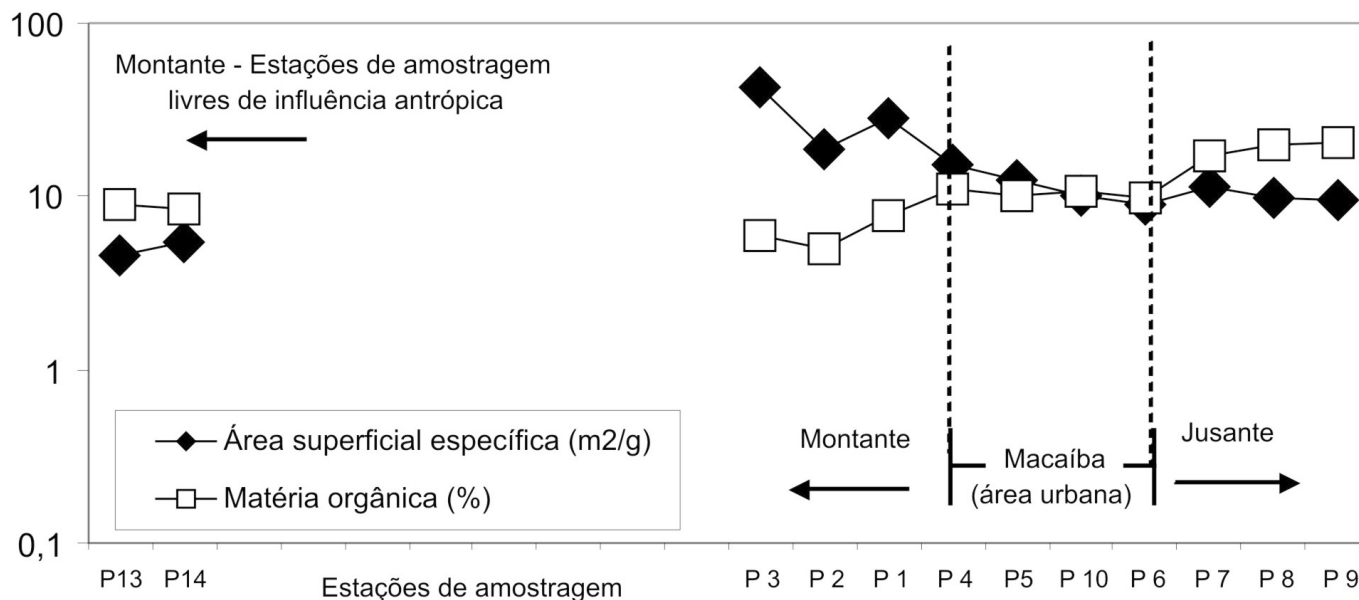


Figura 3 – Eixo horizontal: distribuição dos pontos de amostragem de sedimentos de fundo no Rio Jundiá, na área urbana e no entorno da cidade de Macaíba. Eixo vertical: área superficial específica em m<sup>2</sup>/g (losangos) e teor de matéria orgânica em % (quadrados). Pontos à esquerda nos gráficos: valores considerados como "limiar".

## DISCUSSÃO

Guedes (2003) reporta resultados de análises realizadas em amostras de água coletadas na mesma época e nos mesmos pontos de coleta de sedimentos de fundo no rio Jundiá, nas adjacências da cidade de Macaíba. Estes resultados mostram concentrações elevadas de Pb, Zn e Hg no trecho urbano do rio Jundiá. Os teores de Pb, Zn e Hg em água variaram entre 0,04 a 0,19 ppm, 0,02 e 0,05 ppm e 0,0002 e 0,0003 ppm, respectivamente. De acordo com estes dados, os elementos Pb, Zn e Hg adicionados ao meio são de origem antropogênica.

Dentre os fatores que influenciam a adsorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas em águas naturais, destaca-se o tamanho das mesmas. Em geral, quanto menores as partículas, maiores as concentrações de nutrientes e contaminantes químicos adsorvidos. Esta tendência primária é devida ao fato de as pequenas partículas apresentarem elevadas áreas superficiais específicas, o que favorece a adsorção e ocasional fixação do que se encontra disponível em meio aquoso.

No presente trabalho, foram utilizadas as frações finas de partículas siltico-argilosas (< 0,063 mm) para as análises, tal como é a prática corrente em muitos estudos (Lacerda *et al.*, 1990; Davidson *et al.*, 1994; Droppo & Jaskot, 1995; Truckenbrodt & Einax, 1995; Gatti, 1997; Liu *et al.*, 1999; Soares, 1999). Os resultados destes estudos servem de suporte para diagnóstico, monitoramento e análise de risco ambiental.

Conforme pode ser observado na figura 2, na área urbana e a jusante da cidade de Macaíba (Pontos P4, P5, P10, P6, P7, P8 e P9), os valores das concentrações dos elementos químicos Pb, Zn e Hg na fração fina dos sedimentos de fundo, bem como os de densidade de adsorção, seguem as mesmas tendências de variação, até mesmo com os mesmos pontos máximos de concentração e de densidade de adsorção de Pb na estação P4, e de Zn e Hg na estação P10. No entanto, nos três pontos de amostragem a montante, porém próximos à cidade de Macaíba (P3, P2 e P1), destacados nos três gráficos da figura 2 por meio de elipses, as concentrações e densidade de adsorção apresentam diferenças acentuadas em relação aos valores considerados como limiar, e até mesmo tendências opostas, como é o caso do Zn. Vale destacar que este é o trecho estudado no qual eram esperados resultados de concentração dos elementos investigados mais baixos em relação à área urbana.

As concentrações elevadas de Pb, Zn e Hg em água no trecho urbano do rio Jundiá relatadas por Guedes (2003), corroboram a hipótese de contribuição antropogênica para a presença de Pb, Zn e Hg nos sedimentos de fundo a montante da cidade de Macaíba, a primeira é que devida à ausência de uma fonte de origem antropogênica, Pb, Zn e Hg estão presentes em altas concentrações no substrato rochoso da área. Esta alternativa não parece aceitável, pois a média dos teores registrados na fração fina dos sedimentos coletados a 27 e 50 km da cidade de

Macaíba não apresenta valores elevados. Uma segunda alternativa, a qual apresenta uma abordagem de caráter mais quantitativo, propõe a utilização da densidade de adsorção do elemento químico, em vez do valor bruto da concentração do elemento lixiviado da superfície das partículas para fins de análise de risco ambiental.

## CONCLUSÕES

Os dados deste estudo, principalmente aqueles obtidos nas estações localizadas a montante da área urbana da cidade de Macaíba (destaques nas elipses), sugerem que, no caso da digestão parcial das frações finas de sedimentos de fundo utilizadas para estudos ambientais, seja extração simples ou seqüencial, anomalias ocasionais possam ser ajustadas aos resultados corretos pelo cálculo da densidade de adsorção (a razão entre a concentração de um dado elemento lixiviado e a área superficial específica da amostra). O uso da densidade de adsorção como medida da retenção/adsorção de elementos-traço por sedimentos de fundo pode apresentar implicações importantes em análise de risco ambiental.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte – IDEMA/RN e ao Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRN – PPGeo/UFRN pelo financiamento a pesquisa, a Renato Souza da Silva que realizou as análises de difração de raios X e teor de matéria orgânica durante suas atividades como bolsista CNPq/PIBIC, e à CAPES pela concessão de bolsa de mestrado ao segundo autor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEVILACQUA, J. E. *Estudos sobre a caracterização e estabilidade de amostras de sedimento do rio Tiete, SP*. 1996. 171 p. Tese (Doutoramento) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- DAUS, B. ; ZWANZIGER, H. W. Heavy metals in river sediments: a chemometrical evaluation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 352, p. 444-450, 1995.
- DAVIDSON, C.; THOMAS, R.P.; McVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*, v. 291, p. 277-286, 1994.
- DROPPO, I.G.; JASKOT, C. Impact of river transport characteristics on contaminant sampling error and design. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 161-170, 1995.
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. *Metal pollution in the aquatic environment*. 2.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1981.
- GATTI, L.V. *Distribuição de metais em testemunhos de sedimentos de duas lagoas marginais do rio Moji-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP)*. 1997. 146 p. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- GONZALEZ, M.J.; RAMOS, L.; HERNÁNDEZ, L.M. Distribution of trace metals in sediments and the relationship with their accumulation in Earthworms. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 57, n. 2, p. 135-150, 1994.
- GUEDES, J.A. *Diagnóstico geoquímico-ambiental do Rio Jundiá, nas imediações da cidade de Macaíba/RN*. 2003. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.
- GUEDES, J.A.; LIMA, R.F.S.; SOUZA, L.C. Distribuição de metais pesados em sedimentos de fundo no Rio Jundiá em área de Mangue-Macaíba /RN. In: MANGROVE 2003: Connecting Research and Participative Management of Estuaries and Mangroves, 2003, Salvador. *Livro de resumos*. Salvador : UFBA; UFRPE, 2003. 1 v., p.251.
- GUEDES, J.A.; LIMA, R.F.S.; SOUZA, L.C. Variação sazonal da geoquímica de água e sedimentos de fundo em um trecho do Rio Jundiá, cruzando a cidade de Macaíba, RN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9., 2003, Belém. *Livro de resumos expandidos*. Belém: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003. 1 v., p. 301-303.
- KRAUSE, P.; ERBSLÖH, R.; NIEDERGESÄß, R.; PEPELNIK, E.; PRANGE, A. Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements in sediments of the River Elbe. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 353, p. 3-11, 1995.
- LACERDA, L.D.; PAUL, F.C.F.; OVALLE, A.R.C.; PFEIFFER, W.C.; MALN, O. Trace metals in fluvial sediments of the Madeira River watershed, Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 97/98, p. 525-530, 1990.
- LIU, W.; WANG, W.; WEN, X.; TANG, H. The application of preliminary sediment quality criteria to Metal contamination in the Le An River. *Environmental Pollution*, v. 105, p. 355-366, 1999.
- NOVOZAMSKY, I.; LEXMOND, T.M.; HOUBA, V.J.G. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 51, p. 47-58, 1993.

- SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; SILVA, J.C.G.E. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave River Basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Experimental Pollution*, v. 105, p. 311-323, 1999.
- TRUCKENBRODT, D.; EINAX, J. Sampling representatively and homogeneity of river sediments. *Fredericus Journal of Analytical Chemistry*, v. 352, p. 437-443, 1995.
- URASA, I.T.; MACHA, S.F. Speciation of heavy metals in soils, sediments, and sludges using D.C. plasma atomic emission spectrometry coupled with ion chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 64, p. 83-95, 1996.