

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Propriedades e Usos do Mercúrio e seus Compostos

2.1.1. Mercúrio, Propriedades e Usos

O elemento químico mercúrio (Hg), situado no sexto período e família IIB da tabela periódica de Mendeleiev, é um dos elementos químicos mais *sui generis* dos que até hoje se conhecem. Mercúrio também é nome que foi dado pelos antigos ao primeiro planeta de nosso sistema solar e na Mitologia Romana, é o nome do Deus mensageiro dos deuses, filho do Deus Júpiter e de Maia, a filha do titã Atlante.

O elemento químico mercúrio pertence à primeira meia dúzia de elementos químicos que foram descobertos e usados pelos antigos. Graças ao seu aspecto e qualidades excepcionais foi encarado com admiração reverente e considerado mágico desde o princípio. É mencionado em textos chineses e hindús antigos e foi encontrado em sepulturas egípcias datadas de 1500 a.C. (Strathern 2002), aproximadamente mil anos depois que ocorresse o que se considera o primeiro exemplo de pensamento verdadeiramente científico da história da humanidade, atribuído a Tales de Mileto, que constituiu o ponto de partida de cientistas e filósofos para entender a composição química da matéria que compõe nosso planeta.

A característica do mercúrio que mais chama a atenção é o seu estado físico líquido a temperatura e pressão ambiente, sendo o único metal com semelhante propriedade. Só outro elemento químico, o gálio (Ga), se assemelha conseguindo ser um metal líquido a partir de 31 °C à pressão de uma atmosfera.

O mercúrio é um metal pesado e possui 18 isótopos, sendo 7 estáveis e os de número atômico (Z) 202, 200 e 199 respondem por quase 70% da abundância (Z médio = 200,61) (Malm 1991). O metal divide o grupo IIB do sistema de classificação periódico juntamente com o zinco e o cádmio possuindo, entretanto, um comportamento químico significativamente diferente destes metais. O zinco e o cádmio são elementos que tem tendência à perda de elétrons ou à oxidação, enquanto o mercúrio é um metal que não doa elétrons

com facilidade e, portanto, é relativamente inerte assim como os metais preciosos.

A Tabela 1 resume algumas propriedades físico-químicas do mercúrio e de alguns de seus compostos orgânicos e inorgânicos importantes.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas de alguns dos compostos de mercúrio.

Propriedade	Hg	HgCl ₂	HgO	HgS	CH ₃ HgCl	(CH ₃) ₂ Hg
Temperatura de fusão (°C)	-39	277	Decomp. a + 500 °C	584 (sublim.)	167 (sublim.)	-
Temperatura de ebulição (°C)	357 a 1 atm	303 a 1 atm	-	-	-	96 a 1 atm
Pressão de vapor (Pa)	0,18 a 20°C	8,99 X 10 ⁻³ a 20°C	9,20 X 10 ⁻¹² a 25°C	n.d.	1,76 a 25°C	8,30 X 10 ³ a 25°C
Solubilidade na água (g/l)	49,4 X 10 ⁻⁶ a 20°C	66 a 20°C	5,3 X 10 ⁻² a 25°C	~ 2 X 10 ⁻²⁴ a 25°C	~5 - 6 a 25°C	2,95 a 24°C

Sabe-se que mais de 25 minerais contidos no manto terrestre contém mercúrio e que a concentração média do metal na crosta terrestre é 0,5 ppm ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Não obstante, o principal mineral é o cinábrio (HgS) contendo 82% de mercúrio e usado pela humanidade por mais de 2300 anos. Os principais depósitos estão localizados em Almadem (Espanha), Idria (Eslovênia) e Monte Amiata (Itália) (Schroeder & Munthe 1998).

Além de ser um metal líquido a temperatura ambiente, o mercúrio tem a capacidade de dissolver outros metais, formando ligas. Esta solução chamada amálgama é bem conhecida para vários metais, dentre eles prata, ouro, zinco, estanho, cádmio, cobre, sódio e platina. Na realidade, poucos metais, como ferro, níquel e cobalto, não formam amálgamas uma vez que apresentam baixas solubilidade em mercúrio. Amálgamas possuem várias aplicações práticas, sendo que as principais estão na odontologia, eletrônica, metalurgia e recuperação de minerais de metais nobres (Au, Ag) (Malm 1991).

O mercúrio também foi e ainda é, embora menos, utilizado nas plantas industriais de cloro- soda, onde é usado no cátodo das células eletrolíticas para a obtenção de hidróxido de sódio e cloro a partir de uma solução aquosa de cloreto de sódio.

Devido às muitas propriedades úteis que apresenta o mercúrio, sua importância no comércio, na indústria, mineração, metalurgia, fabricação, medicina e odontologia, se notabilizou rapidamente durante a Revolução Industrial (Schroeder & Munthe 1998).

Sua fluidez a temperatura ambiente, elevada tensão superficial (não molha o vidro), alta condutividade térmica e elétrica, o fazem um bom material refrigerante ou condutor. Sua expansão volumétrica uniforme ao longo de uma ampla faixa de temperatura e elevada densidade ($13,6 \text{ g.cm}^{-3}$ a 20°C) o tornam um elemento ideal para a fabricação de instrumentos para medidas físicas como termômetros e barômetros, sistemas elétricos de pequeno e grande porte e lâmpadas a gás que logo foram substituídas pelas de sódio (Malm 1991), embora não totalmente.

O mercúrio metálico também é usado como matéria prima na indústria química para a síntese de compostos inorgânicos mercuriosos e mercúricos (cloretos, nitratos, iodetos e cianetos) e compostos orgânicos (mercúrio cromo, metaphen, dimetil e dietil mercúrio).

2.1.2. Compostos de Mercúrio: Propriedades e Usos

As espécies de mercúrio podem-se reunir em três grupos principais, o mercúrio elementar, as espécies inorgânicas e as espécies orgânicas.

O mercúrio pode existir em três estados de oxidação: zero, mercúrio elementar, (I), mercúrio mercurioso e (II), mercúrio mercúrico. Nos compostos iônicos os íons mercurioso e mercúrico se representam como Hg_2^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente (Ohlweiler 1971).

Dentre os compostos inorgânicos de mercúrio se incluem o óxido de mercúrio (HgO) e os chamados sais de mercúrio que podem ser mercuriosos e mercúricos.

Muitos dos sais de mercúrio (II) são bastante solúveis em água e a extensão com que se dissociam depende da natureza do ânion. Os sais dos oxiácidos inorgânicos mais fortes, por exemplo, nitrato, sulfato, perclorato, comportam-se como eletrólitos normais. Eles hidrolizam-se em muito maior grau do que os sais de mercúrio (I). Junto com os sais que normalmente se dissociam existem também os sais de mercúrio (II) solúveis, que se ionizam apenas muito fracamente em solução aquosa. Assim comportam-se o cloreto, o brometo, o cianeto e o tiocianeto; o iodeto e o sulfeto são pouco solúveis e fracamente ionizados.

Os sais de mercúrio (I) são geralmente menos solúveis do que os de mercúrio (II) correspondentes, especialmente o sulfato, cloreto, brometo e iodeto. Os únicos sais mais solúveis são os dos oxiácidos monopróticos fortes, como nitrato, clorato e perclorato. Em solução aquosa os sais de mercúrio (I) são altamente ionizados. A pouca ionização característica de um grande número de compostos de mercúrio (II) não encontra paralelo entre os de mercúrio (I). A hidrólise dos sais de mercúrio (I) é menos pronunciada do que a dos análogos de mercúrio (II) (Ohlweiler 1971). Alguns dos sais de mercúrio como, por exemplo, o HgCl_2 são suficientemente voláteis para existir como gás na atmosfera, mas sua solubilidade em água e reatividade química provocam a rápida deposição através das precipitações.

Os compostos inorgânicos de mercúrio encontram aplicação na indústria de corantes (ex. HgS , HgNO_3 , HgI_2) e na fabricação de baterias secas (HgO). Às propriedades do mercúrio pode ser ainda acrescentada a alta capacidade catalítica de vários compostos, tais como óxidos, cloretos, ou sulfetos, em reações orgânicas para produção de polímeros sintéticos, álcoois, cetonas e ácidos sintéticos.

Quando o mercúrio se combina com o carbono os compostos formados são chamados de orgânicos ou organomercuriais. Nos compostos organomercuriais o estado de oxidação que o mercúrio geralmente apresenta é + 2.

Potencialmente existe um elevado número de compostos orgânicos de mercúrio. No entanto, o mais comum deles no ambiente é o metilmercúrio. Como no caso dos compostos inorgânicos, o metilmercúrio e o fenilmercúrio existem na forma de sais, por exemplo, o cloreto de metilmercúrio e acetato de fenilmercúrio. A maioria dos compostos de metilmercúrio e fenilmercúrio puros são sólidos cristalinos brancos. O dimetilmercúrio, entretanto, é líquido, incolor e altamente volátil (UNEP 2003).

A atividade fungicida de diversas formas orgânicas explica suas aplicações em tintas, papéis, ou na agricultura para controle de pragas. As aplicações como fungicida utilizam principalmente as formas alquil, mais tóxicas do que as formas aril, comumente usadas na indústria farmacêutica (Lawless 1977).

2.2. Fontes Emissoras de Mercúrio

Quando se classificam as emissões de mercúrio na biosfera é habitual separar entre fontes naturais e antropogênicas. A classificação que é feita neste trabalho não é exatamente essa, embora deixe claro qual emissão é natural e qual produto da atividade humana. Adota-se a mesma classificação no relatório sobre o mercúrio da UNEP do ano 2003, no qual as liberações para a biosfera são agrupadas em quatro categorias:

1. Emissão a partir das fontes naturais;
2. Emissão não planejada - fontes antropogênicas (associadas com a atividade humana) produto da exploração de materiais em estado natural em que o mercúrio está como impureza. Exemplos: a queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão, e em menor medida gás e petróleo, assim como produção de cimento e na extração, tratamento e reciclagem de minerais, como os de zinco;
3. Emissão planejada - fontes antropogênicas onde a liberação do mercúrio é produto do uso consciente em vários produtos e em processos industriais. A liberação ocorre durante o processo de fabricação, vazamentos, descarte ou incineração de produtos não usados;
4. No último grupo se inclui a liberação de mercúrio pela sua re-mobilização a partir de solos, sedimentos, corpos de água, aterros sanitários, e pilhas de rejeito, os quais constituem reservatórios, pois o mercúrio foi depositado proveniente das liberações humanas.

Os receptores do mercúrio liberado na biosfera podem ser a atmosfera, o ambiente aquático e o terrestre.

Globalmente, as emissões não planejadas de mercúrio superam as emissões naturais e as conseqüentes do uso consciente. Essa situação é produto do aumento do consumo mundial de energia e da diminuição gradual das emissões planejadas do mercúrio principalmente nos países industrializados (UNEP 2003).

A relação entre a emissão resultante da exploração de materiais naturais onde o mercúrio encontra-se como impureza e a emissão planejada, depende da situação específica de cada país. Por exemplo, o grau de substituição de

produtos e processos em que se empregue o mercúrio vai influir nessa relação, assim como o nível de dependência do país no tocante aos combustíveis fósseis para obtenção de energia, padrões de tratamento do lixo (incineração/aterros), capacidade da indústria mineira e metalúrgica, entre outros.

Em países onde ocorrem atividades de mineração do mercúrio ou onde o metal é usado de forma intencional para a mineração artesanal de ouro, pode ser que as emissões relacionadas a essas atividades sejam significativas. Tal é o caso do Brasil e Colômbia. No caso do Brasil, essa situação também é consequência direta da baixa quantidade de mercúrio emitido a partir da combustão de hidrocarbonetos contendo o metal e da grande quantidade de energia obtida a partir de outras fontes energéticas como a hidráulica.

As principais fontes globais naturais emissoras de mercúrio para a atmosfera são a volatilização/evaporação do material que compõe a crosta e o manto terrestre, evasão da superfície dos solos e dos corpos de água, sendo menos importante as emissões vulcânicas, degradação de minerais e incêndios florestais (UNEP 2003).

É difícil diferenciar entre emissões primárias a partir de fontes geológicas naturais e o mercúrio re-emitido no ambiente pela atividade do homem após ter sido depositado. Hoje em dia as liberações de mercúrio dos solos e da superfície da água não são só naturais e são significativamente influenciadas pela deposição prévia provenientes de fontes antropogênicas.

Nas emissões naturais o mercúrio é liberado principalmente na forma de mercúrio elementar em estado vapor. Não obstante, pode ser emitido para a atmosfera mercúrio associado com material particulado, por exemplo, nas emissões derivadas de erupções vulcânicas e da erosão do solo¹. Embora o Hg⁰ seja provavelmente a espécie de mercúrio emitida que predomina na emissão de fontes naturais, a emissão de outras espécies como, por exemplo, o dimetilmercúrio (DMM) ou os compostos inorgânicos voláteis de mercúrio não podem ser esquecidas. Contudo, o DMM quando emitido para a atmosfera a

¹ processo pelo qual pequenas partículas de rocha e solo se separam da sua localização original, são transportadas e depois depositadas noutra local pela ação de agentes erosivos geológicos ou naturais ou pelas atividades humanas.

partir de uma fonte natural ou antropogênica, tem um tempo de meia vida pequeno, pois é rapidamente oxidado por um radical hidroxila (Niki et al., 1983).

Antes dos anos 70, a produção de cloro-soda era a atividade que mais liberava mercúrio no ambiente nos países industrializados. Com o surgimento de controles reguladores das emissões das plantas de produção de cloro-soda e de outras indústrias liberadoras de mercúrio a ordem de importância das maiores indústrias emissoras do metal para a biosfera mudou (Schroeder & Munthe 1998).

Atualmente, a combustão de carvão, a incineração de lixo (municipal, hospitalar e lodo de tratamento de águas residuais), assim como a fundição e refino de metais e a manufatura de objetos metálicos, são as maiores fontes contaminadoras do ambiente com mercúrio (UNEP 2003).

A ordem de importância das fontes pela quantidade emitida varia de região para região, dependendo de fatores socioeconômicos, demográficos e outros (Schroeder & Munthe op. Cit.).

A emissão de mercúrio produto da combustão de combustíveis fósseis (especialmente carvão) e a incineração de material de dejetos constituem aproximadamente 70 % do total emitido para a atmosfera mundial pelas fontes antropogênicas mais significativas (UNEP op. Cit.).

A maior parte do mercúrio emitido a partir da queima de combustível está na forma de mercúrio elementar, podendo estar associado a partículas sólidas ou como gás. Na zona de combustão, o mercúrio presente no carvão ou em outros combustíveis fósseis é termicamente convertido à forma elementar. Porém, nos combustíveis gasosos parte do mercúrio presente pode ser oxidado, dependendo da existência de agentes oxidantes como o cloro (UNEP op. Cit.).

O processo de emissão de mercúrio durante a incineração de lixo é similar, só que a fração de metal oxidado aumenta, devido ao maior conteúdo de cloro no rejeito em relação aos combustíveis fósseis (AMAP 1998).

Novas pesquisas têm mostrado que o metilmercúrio também pode ser liberado diretamente no ambiente em aterros sanitários municipais (Lindberg et al., 2001) e em plantas de tratamento de águas residuais (Sommar et al., 1999), mas ainda é incerto quão importante é a emissão.

É importante conhecer a forma química do mercúrio emitido (especiação), pois este fator vai controlar o padrão de dispersão do mercúrio, o tempo de residência na atmosfera e a deposição atmosférica.

Os valores encontrados na literatura de estimativas das emissões de mercúrio por fontes naturais e antropogênicas são divergentes. Um fato que contribui com a inexistência das estimativas é a dificuldade para distinguir se o átomo de mercúrio volatilizado do solo e águas continentais ou dos oceanos é um átomo proveniente de uma fonte natural ou se foi liberado no ambiente pela atividade anterior do homem e está sendo re-emitido. Nas estimativas também não se incluem todas as atividades que liberam mercúrio, mas somente as mais importantes.

Estimativas feitas por Mason et al., (1994) apontam para uma emissão natural mundial de 1650 toneladas métricas por ano. Por sua vez, mais recentemente, Lamborg et al. (2002) estimaram uma emissão global anual de fontes naturais de 1400 toneladas métricas, das quais 1000 t foram emitidas do solo e 400 t dos oceanos. Segundo Mason et al. (1994), emissões anuais antropogênicas são da ordem de 5550 de um total de 7200 toneladas métricas. Por sua vez, mais recentemente foi estimado por Lamborg et al. (2002) uma emissão anual de 3000 de um total de 4400 toneladas métricas.

As razões estimadas entre emissões antropogênicas e naturais variam de 1/4 a 1/30 (GESAMP 1986 apud Malm 1991). No relatório sobre a avaliação da situação do mercúrio no planeta (UNEP 2003) foi afirmado que as fontes naturais de metal aportam menos que 50% do total de mercúrio liberado ao ambiente.

Embora não se tenha total certeza, as evidências de que as emissões antropogênicas de mercúrio para o ar sejam da ordem ou até maiores que as emissões a partir de fontes naturais tem aumentado consideravelmente. Estudos têm mostrado que o mercúrio liberado no ar produto da atividade humana situa-se entre 50 e 75 % do total que entra na atmosfera por ano a partir de todas as fontes de emissão (US EPA 1997).

Em razão das emissões antropogênicas de mercúrio, sua taxa de deposição média mundial é 1,5 a 3 vezes maior que durante os tempos pré industriais. Em áreas industriais e em zonas próximas, a taxa de deposição tem aumentado de 2 a 10 vezes durante os últimos 200 anos (Lindquist et al. 1984).

Como resultado da atividade humana, os níveis de mercúrio nos sedimentos de rios têm aumentado em até 4 vezes e nos sedimentos de lagos e estuários de 2 a 5 vezes (Das et al., 1982).

Uma grande parte do mercúrio presente hoje na atmosfera é fruto da liberação por atividades antropogênicas feitas ao longo de muitos anos. É difícil estimar a componente natural de mercúrio presente na atmosfera, mas um estudo recente (Munthe et al., 2001) sugere que as atividades antropogênicas têm aproximadamente triplicado os níveis totais do metal na atmosfera.

2.2.1.

Principais Fontes Emissoras de Mercúrio no Brasil

Como foi comentado acima, a principal fonte emissora de mercúrio para o ambiente no Brasil provém da mineração de metais preciosos como ouro e prata. O mercúrio usado na mineração de ouro e prata é liberado para a atmosfera, solo (pilhas de rejeitos) e rios. Da emissão total de mercúrio a partir das atividades de mineração de metais preciosos, a emissão para a atmosfera representa 45 a 87%. Esta emissão contribui com valores entre 200 a 420 t/ano das 3550 t/ano emitidas para a atmosfera por fontes antropogênicas globais (Nriagu 1989), representando de 6 a 11% (Lacerda & Salomons 1998).

As emissões de mercúrio para a atmosfera podem ocorrer através da evaporação ativa e da degasificação passiva. A evaporação ativa ocorre durante a ustulação do amálgama e durante a purificação do ouro. A evaporação ativa ocorre basicamente no local da mineração, pois os garimpeiros geralmente não usam retortas ou outro sistema fechado para queimar o amálgama. Por outro lado, a emissão de mercúrio fruto da purificação do *bullion* acontece nas lojas de comercialização de ouro e prata, localizadas em lugares povoados.

Durante a queima e requeima do amálgama várias espécies de mercúrio podem ser liberadas, como Hg vapor (Hg^0), HgO, Hg (II) e Hg condensado em partículas. Deste modo, a oxidação durante as queimas pode ser considerada uma fonte significativa de emissão de mercúrio Hg (II) (reativo) para a atmosfera (Mason & Morel 1996).

A degasificação passiva ocorre em qualquer solo ou corpo de água contaminado e, em menor escala, durante a mineração em face das altas temperaturas nos locais de mineração nos trópicos e da elevada volatilidade do mercúrio metálico. Os rejeitos contaminados são uma fonte significativa de emissão de mercúrio por degasificação passiva para a atmosfera.

As espécies de mercúrio no fluxo de degasificação proveniente dos rejeitos são significativamente diferentes das provenientes da emissão natural de sítios não contaminados. A causa destas diferenças consiste em que a degasificação natural apresenta tipicamente uma componente organomercurial (10-20% do total) e nos rejeitos esta fração é desprezível, devido a escassa atividade biológica característica dos rejeitos e a alta concentração de mercúrio metálico residual.

2.3. Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio

Sendo um elemento químico estável, o mercúrio não pode ser transformado de forma natural em outro elemento químico nem degradado em outras substâncias simples menos tóxicas. Em seu ciclo o mercúrio pode transitar por diferentes estados de oxidação e espécies, mas sua forma mais simples (o mercúrio elementar) é danosa para os humanos e o ambiente.

Quando o mercúrio é levado pela atividade humana ou natural para a biosfera, ele permanece no ambiente circulando entre a superfície terrestre e a atmosfera. Os solos, os corpos d'água e os sedimentos são considerados os reservatórios primários do mercúrio na biosfera (UNEP 2003).

No meio ambiente o mercúrio ocorre de várias formas. As formas naturais mais comuns são: o mercúrio metálico (Hg), o sulfeto de mercúrio (HgS), o cloreto de mercúrio (HgCl₂) e o metilmercúrio (MeHg) (UNEP op. Cit.).

O ciclo natural do mercúrio é o resultado de vários processos físicos, químicos e bioquímicos que garantem as transformações entre as diferentes espécies químicas do metal e também a sua distribuição nos distintos compartimentos que compõem o ambiente (ar, água, solo, biota, sedimento), produzindo padrões de distribuição extremamente complexos, alguns ainda não conhecidos, principalmente em ambientes tropicais (Malm 1991, Rodrigues-Filho 2004).

O fato do mercúrio ter várias formas, orgânicas ou inorgânicas, voláteis, possibilita ciclos repetidos de longa duração (Lindqvist, 1984).

O termo especiação é comumente usado para representar a distribuição de uma quantidade de um elemento entre suas várias espécies.

O fenômeno da especiação química desempenha um papel importante no grau de toxicidade do mercúrio e seus compostos. O efeito causado pela exposição ao mercúrio vai depender da espécie química e do próprio nível de exposição que o indivíduo esteve sujeito. O nível de exposição depende do grau de disponibilidade do composto que por sua vez é determinado pela especiação do mercúrio. Espécies mais tóxicas são aquelas que produzem prejuízos à saúde com menores níveis de exposição. A especiação do mercúrio influencia na partição das suas espécies nas diferentes fases que compõem um sistema. A especiação também afeta a mobilidade do mercúrio dentro e entre os vários compartimentos ambientais incluindo a atmosfera e os oceanos, entre outros. Por exemplo, a especiação do mercúrio numa quantidade emitida é um fator determinante na distância que o mercúrio será transportado a partir da fonte de emissão. O mercúrio absorvido em partículas e os compostos iônicos se depositam nas vizinhanças da fonte emissora. Por outro lado, os vapores de mercúrio elementar poderão ser transportados em escala hemisférica ou global, fazendo com que uma fonte local contribua com os níveis básicos de mercúrio total na biosfera (UNEP 2003).

As propriedades físicas e químicas do mercúrio e seus compostos, assim como as condições meteorológicas existentes em um local em um dado momento, determinam seus comportamentos na atmosfera, seus destinos e sua significância como contaminantes do ambiente (Schroeder & Munthe 1998)

Ao contrário de outros metais, que normalmente são encontrados na atmosfera, o mercúrio elementar tende a ser facilmente re-emitido para o ar uma vez depositado na superfície terrestre. Diferentemente também de outros metais, que existem na atmosfera principalmente associados a material particulado (aerossóis), o mercúrio existe predominantemente na fase vapor. Mais de 80% do mercúrio total presente na atmosfera está na forma metálica de acordo com WHO/IPCS (1990). Este valor aumenta para 98% segundo Jackson (1997). Na atmosfera também pode existir no estado de oxidação 2+. O estado 1+ dificilmente é encontrado (Schroeder & Munthe op. cit).

O tempo de residência do mercúrio elementar na atmosfera é da ordem de um ano, enquanto que os de outros metais estão na ordem de dias ou semanas. Isto ocorre pois os demais metais se associam preferencialmente com o material

particulado do ar e o mercúrio é relativamente inerte ao ataque de outros constituintes do ar/contaminantes na fase vapor e é praticamente insolúvel na água (Schroeder & Munthe 1998).

Na atmosfera o mercúrio elementar se oxida dando origem aos compostos HgO e HgCl_2 . Estas substâncias são menos voláteis que o mercúrio metálico e, portanto, são mais facilmente depositadas nos particulados. Como também são mais solúveis em água, essas substâncias são mais facilmente solubilizadas no vapor de água das nuvens. Deste modo, elas se depositam posteriormente por via seca e úmida sobre a vegetação, solos e águas, com uma taxa de deposição maior que o mercúrio elementar (Munthe et al., 1991). Na oxidação em fase gasosa, o agente oxidante pode ser um radical oxidrila, um átomo de cloro ou uma molécula de ozônio (UNEP 2003). A maior parte do mercúrio depositado está na forma de Hg^{2+} e o tempo de residência na atmosfera do mercúrio iônico bivalente gasoso é muito menor que o do mercúrio elementar gasoso.

Durante a época de seca dos países tropicais a formação de Hg (II) na atmosfera aumenta devido à confluência de vários fatores. Esta é a época de mineração dos metais preciosos o que aumenta a liberação de vapor de mercúrio elementar para a atmosfera. Também nesta época a queima de florestas tropicais elevam a concentração de ozônio na baixa atmosfera e a carga de partículas de carbono vegetal, que podem servir como sítios de oxidação na produção de Hg (II) (Lacerda & Salomons op. Cit.).

O aumento da concentração de ozônio e da carga de partículas pode causar baixos tempos de residência do mercúrio na atmosfera, fruto da rápida oxidação, solubilização e fácil remoção pelas chuvas do mercúrio iônico bivalente, que freqüentemente ocorrem nas regiões tropicais (Lacerda & Salomons op. cit.), incrementando o impacto local do mercúrio.

As espécies de Hg (II) depositadas sobre o solo, vegetação e água tenderão a permanecer não voláteis e relativamente imóveis a menos que ocorra uma redução química, fotolítica, ou biológica, a mercúrio elementar (Hg^0) ou dimetilmercúrio (DMM), ou transformado em metilmercúrio principalmente em sistemas aquáticos (Schroeder & Munthe op. Cit.).

No caso do DMM ser emitido para a atmosfera, este não se reciclará uma vez que sofre uma rápida degradação tendo um curto tempo de vida na atmosfera (Schroeder & Munthe op. Cit.).

A parte depositada sobre o solo e a vegetação também pode ser drenada na sua forma iônica para os corpos d'água, geralmente associada a partículas ou matéria orgânica (Malm 1991).

No solo, o mercúrio tem um maior tempo de retenção e como resultado o metal acumulado no solo pode continuar sendo liberado para as águas superficiais e para outros meios por um período que pode chegar à centenas de anos (UNEP 2003).

A distribuição das espécies e os processos de transformação nos sistemas aquáticos naturais são controlados por vários fatores físicos, químicos e biológicos (Ullrich et al., 2001).

O mercúrio inorgânico bivalente é a forma mais comum encontrada em solos e em águas superficiais (Chan et al., 2003). Em pHs ácidos, o mercúrio pode-se precipitar associado a ácidos húmicos, considerados pouco disponíveis para transformações biológicas. Apresenta, porém, grande afinidade por superfícies carregadas de partículas argilo-minerais (Reimers & Krenkel 1974), ainda mais efetiva pelos óxidos de ferro (Silva 1991), mas principalmente pela matéria orgânica (Meili, 1991). Esta estabilidade do mercúrio quando associado às partículas pode, de certa forma, explicar seus longos tempos de retenção, pois o metal deposita-se no fundo de corpos d'água até que eventualmente torne-se móvel, podendo causar problemas ao ambiente (Harris 1989).

A forma inorgânica bivalente (Hg^{2+}), quando dissolvida em ambientes aquáticos de água doce, apresenta-se comumente nas formas de cloreto e complexado com ácidos húmicos e fúlvicos (Lodenius 1990). Contudo, a especiação deste íon depende do pH e potencial redox, entre outras variáveis, formando-se uma grande quantidade de espécies com cargas e solubilidades diferentes (Boudou & Ribeyre 1983).

O mercúrio inorgânico no ecossistema aquático pode se transformar a mercúrio elementar (Baldi et al., 1991), devido à ação de alguns microrganismos. As substâncias húmicas também podem reduzir o mercúrio bivalente a mercúrio elementar (Allard & Arsenie 1991).

A transformação mais importante que o mercúrio experimenta no meio aquático do ponto de vista ambiental é a formação do metilmercúrio, a forma mais tóxica e biodisponível do mercúrio.

O processo de formação de metil e dimetilmercúrio ocorre nos sedimentos e na água de rios, lagos e mares, tanto por processos bióticos, quando bactérias e microrganismos anaeróbios convertem Hg^{2+} em metilmercúrio, quanto por processos abióticos, reações químicas que não envolvem organismos vivos. Geralmente acredita-se que predomina a formação através dos processos bióticos (Ullrich et al., 2001).

A formação do metilmercúrio aumenta a dispersão e biodisponibilidade do mercúrio no ambiente aquático. Tendo menor afinidade com as superfícies minerais dos sedimentos que o íon Hg^{2+} , o metilmercúrio é liberado para a coluna d'água e entra na cadeia alimentar com maior facilidade (Mauro et al., 1999).

O metilmercúrio dissolvido na água pode ser incorporado pelo plancton entrando, assim na cadeia alimentar aquática.

A concentração de metilmercúrio nos diferentes compartimentos ambientais depende diretamente de sua taxa de formação. Esta taxa pode ser influenciada pela concentração de mercúrio iônico bivalente disponível e pela atividade microbiológica do ambiente. A atividade microbiológica e a concentração de mercúrio iônico bivalente são dependentes da quantidade de nutrientes, tipo de comunidade bacteriana presente, temperatura, carbono orgânico dissolvido, concentração de enxofre na água e nos sedimentos, quantidade de oxigênio dissolvido, matéria orgânica disponível para os processos bioquímicos de transferência de grupamentos metil, acidez, potencial de redução, presença de agentes complexantes inorgânicos e orgânicos e do substrato aonde ocorre a transformação (Verta 1990, Mauro et al., 1999, Ullrich et al., 2001). As interações entre esses fatores podem aumentar ou reduzir a taxa de metilação.

O metilmercúrio é bastante estável em ambientes aquáticos e pode se apresentar na forma de vários complexos solúveis, sendo os principais o CH_3HgCl e o CH_3HgOH em águas com pH acima de 7 quando a concentração de cloreto é menor que 0,20 mM (Lindqvist 1984).

A solubilidade e estabilidade do metilmercúrio em águas naturais faz com que o processo de metilação seja um mecanismo significativo de dispersão do mercúrio em sistemas de águas doce (UNEP 2003).

A proporção de metilmercúrio relativa ao mercúrio total nos tecidos dos organismos aumenta quando se ascende nos níveis tróficos da cadeia alimentar, sendo menor em plantas, intermediária em invertebrados e alta em peixes e mamíferos piscívoros e aves (CCME 2000; US EPA 1997). Deste modo o metilmercúrio pode bioacumular-se e biomagnificar-se. Quase todo o mercúrio encontrado nos sistemas biológicos foi absorvido na forma de metilmercúrio (Watras et al., 1998). Nos organismos do topo da cadeia alimentar aquática, tais como os peixes carnívoros, quase todo o mercúrio acumulado está na forma metilada como consequência direta do consumo de alimento que contém metilmercúrio, elevada eficiência de absorção e baixas taxas de eliminação

(Boudou & Ribeyre 1983). Por esta razão, a US EPA recomenda usar um método de análise de mercúrio em peixe menos custoso para determinar mercúrio total nas avaliações de risco pelo consumo de pescado e o resultado pode ser considerado como se o mercúrio fosse todo metilmercúrio, o que também protege mais a saúde humana (UNEP 2003).

Certas bactérias também demetilam o metilmercúrio a mercúrio elementar que fica livre para se difundir no ar (Clarkson et al., 1984). A taxa deste processo aumenta com o aumento da concentração de metilmercúrio regulando-se assim o incremento da concentração de metilmercúrio de forma natural.

O metilmercúrio representa apenas uma parte muito pequena do total de mercúrio num sistema aquático (menos de 1% em um lago). Apesar disso, é a forma dominante nos organismos superiores (Regnell 1990). O metilmercúrio dissolvido na água representa de 1 a 10% do mercúrio total nela contido (Chan et al. 2003 apud US EPA 1997).

As elevadas concentrações de mercúrio encontradas em peixes que habitam áreas próximas dos sítios de mineração de ouro na Amazônia não são apenas o reflexo da grande quantidade de mercúrio lançada no ambiente, mas também o resultado das condições ambientais dos ecossistemas aquáticos dessa região. Estas condições favorecem altas taxas de metilação e, portanto, uma apreciável acumulação nas espécies de peixes de níveis tróficos superiores Lacerda & Salomons 1998).

Os maiores teores de mercúrio são observados em peixes de rios com grandes áreas de inundação, de rios de águas escuras e de reservatórios artificiais nas regiões tropicais, quando comparados com outros sistemas de água doce. Isto ocorre inclusive quando não existe aparentemente uma fonte significativa de mercúrio. Por exemplo, peixes do reservatório de Tucuruí no Sudeste da Amazônia e áreas da bacia do Rio Negro, Amazônia Central, onde não ocorrem entradas diretas de mercúrio (Hg^0), apresentam concentrações em torno de 2,0 e 3,0 $\mu g.g^{-1}$ (Aula et al., 1994; Forsberg et al., 1994). Isto se deve a que estes sistemas apresentam várias características biogeoquímicas que favorecem a metilação do mercúrio. Estes sistemas de água doce são ricos em matéria orgânica oxidável e nutrientes, facilitando os processos microbianos. Ademais, a relativa acidez e baixa condutividade destas águas (tipicamente $pH < 6$; condutividade $< 50 \mu S cm^{-1}$) criam condições ideais para a metilação do mercúrio (Bloom et al., 1991). Altas concentrações de material orgânico dissolvido aumentam a solubilidade e a estabilidade do mercúrio em águas por meio da complexação. As taxas de metilação de mercúrio em vários sítios da

Amazônia com estas características foram sempre de 100 a 10000 vezes superiores em comparação com rios de águas claras e outros sistemas aquáticos de água doce neutros, com baixo teor de matéria orgânica e altas condutividades (Lacerda & Salomons 1998 apud Guimarães et al., 1994).

A adição direta de mercúrio metálico na água é pouco determinante na concentração do metal nos peixes, pois o mercúrio iônico (Hg^{2+}) é a principal fonte de mercúrio no processo de metilação bacteriana. Da mesma forma, o Hg^0 é praticamente não reativo em águas óxicas naturais e a possibilidade de que ocorra uma posterior oxidação de forma apreciável é baixa.

As raízes de macrófitas aquáticas flutuantes, comuns nos sistemas aquáticos de climas tropicais parecem ser zonas onde ocorre a metilação do mercúrio com taxas elevadas. Estas raízes retêm partículas em suspensão na água e outros detritos, são colonizadas por microalgas e bactérias. Nesse microambiente, a intensa atividade microbiana e a produção de compostos húmicos e fúlvicos (que podem fornecer radicais metil) parecem favorecer a metilação. Como muitos invertebrados e peixes passam parte da vida nessas raízes que representam para eles uma fonte essencial de carbono, a bioacumulação do composto, mais disponível nesse ambiente que no sedimento de fundo, é facilitada (Lacerda & Salomons 1998, Guimarães et al., 2000).

A metilação junto às raízes das plantas aquáticas é uma das peculiaridades do ciclo do mercúrio em ambientes tropicais. Nos solos da Amazônia, diferentemente do observado em regiões temperadas e frias, o mercúrio tem forte associação com a fração mineral do solo, em especial com óxidos de ferro e alumínio, enquanto o carbono da matéria orgânica, rapidamente reciclado, parece influenciar pouco o transporte vertical e horizontal do metal (Mauro et al. 1999, Guimarães et al. 1998).

Em um trabalho mais recente feito por Guimarães et al., (2000) estudou-se a reação de metilação do mercúrio na água de cinco regiões do Brasil com rios que alagam (planícies de inundação). Concluiu-se que na superfície das raízes das macrófitas, vivas ou em decomposição, flutuantes ou enterradas, a produção de metilmercúrio é uma ordem de grandeza maior que na camada superficial dos sedimentos dos corpos d'água. Por outro lado, constatou-se que metilação nos solos inundados apresentou valores muito variados e em alguns casos similares aos achados nas raízes das macrófitas, mas de forma geral foram menores.

2.4. Efeitos Tóxicos do Mercúrio e seus Compostos sobre a Saúde Humana

Até hoje não se sabe se o mercúrio ou seus compostos possuem função biológica e sua presença nos organismos vivos é perigosa e não desejável (Eisler 2000).

A toxicologia de uma substância está principalmente associada à sua ação bioquímica, às alterações fisiológicas e metabólicas que provoca, à estabilidade química e ao tempo de residência nos órgãos/organismos alvo (WHO 1990).

O mercúrio elementar sob forma líquida é muito pouco absorvido pelo trato gastro-intestinal (menos de 0,01 % em ratos, Nielsen & Grandjean 2000), não sendo considerado nocivo se ingerido. Contrariamente, a inalação de seus vapores pode facilmente atravessar a membrana alveolar até atingir a circulação sangüínea. Após entrar na circulação, ainda na forma metálica, atravessa facilmente membranas biológicas de células como eritrócitos e de outros tecidos, especialmente a barreira hemato-encefálica, acumulando-se no cérebro, sendo considerado um neurotóxico. Também devido a sua lipossolubilidade, acumula-se em tecidos com maior quantidade de gorduras onde deve ser oxidado (Malm 1991). O mercúrio é oxidado à forma bivalente ou iônica nos glóbulos vermelhos (Cardoso et al., 2002).

O mercúrio iônico pode se apresentar sob várias formas solúveis e se distribui pelo corpo através do sangue, tendendo a se acumular principalmente nos rins. Uma alta exposição ao mercúrio na forma da vapor pode causar glomerulonefritis com proteinúria e síndrome nefrítica (UNEP 2003). O vapor também é liberado por evaporação na boca das pessoas que possuem amálgamas dentários preparados com mercúrio, o que pode resultar em uma intoxicação dependendo da quantidade presente de amálgamas (Lorscheider et al., 1995). Além disto, dentistas e pessoas ligadas à odontologia podem também se contaminar quando o amálgama de mercúrio é preparado sem proteção adequada ou com ajuda de um aparelho mal conservado (Roulet e t al. 1999).

As pessoas dedicadas à extração de ouro de forma artesanal (garimpeiros), empregando o método de amalgamação de ouro para o mercúrio, ficam expostas aos vapores de mercúrio quando queimam a amálgama de ouro para eliminar o mercúrio por evaporação. O mesmo ocorre nas lojas de comercialização do ouro quando a peça é novamente esquentada para a purificação. Embora a quantidade de mercúrio liberada não seja muito grande, a

queima é realizada em um lugar fechado, de modo que a exposição pode ser maior que na primeira queima (Malm 1998).

O mercúrio elementar inalado é considerado a segunda mais importante via de exposição ao mercúrio por seres humanos (UNEP 2003).

Uma exposição de vapor de mercúrio acima de 1 a 2 mg/m³, por algumas horas, está associada a bronquiolite química aguda e pneumonite química. Com duas horas após a exposição, observa-se danos ao pulmão através da formação de uma membrana hialina e, finalmente, a ocorrência de fibrose pulmonar (Cardoso et al., 2002; Sigeyuki et al., 2000).

O sistema nervoso central é o órgão crítico na exposição aos vapores de mercúrio e os sintomas clássicos são: eretismo, tremor intencional e gengivites. O tremor intencional é o sintoma mais freqüente na intoxicação por mercúrio. O eretismo mercurial é a sintomatologia que mais vai se destacar na intoxicação mercurial crônica. Caracteriza-se principalmente por uma série de alterações psíquicas como depressão, insônia, dificuldade para conseguir concentração, diminuição da memória, timidez excessiva, tristeza, confusão, fadiga, crises de choro sem motivos, perda do apetite, fobias, indiferença pela vida, e alterações vaso-motor (sudorese excessiva, etc). O doente perde o auto controle principalmente na presença de desconhecidos. Com freqüência o diagnóstico é de esquizofrenia ou de síndromes depressivas (Picazo & Fernandez 2000).

O sistema cardiovascular é afetado pela inalação aguda de vapores de mercúrio, com manifestações como a taquicardia, aumento da pressão sangüínea e palpitações cardíacas. Não é possível concluir que a exposição ocasione danos mais severos ao sistema cardiovascular como disfunções do coração e doenças cérebro-vasculares, pois existem estudos em que tais enfermidades não se manifestam (e.g. Barregard et al. 1990; Ellingsen et al. 1993).

No caso dos compostos de mercúrio inorgânicos, a dieta constitui, para a maioria das pessoas, a principal fonte de exposição. No entanto, para alguns segmentos da população o uso de cremes para proteção dos raios UV da radiação solar e sabonetes que contém mercúrio e o uso de mercúrio para propósitos culturais/ritualísticos ou na medicina tradicional, pode resultar também em uma substancial exposição ao mercúrio inorgânico ou elementar (UNEP 2003).

O mercúrio (II) no sangue se divide entre os eritrócitos e o plasma em quantidades mais ou menos iguais. Nos eritrócitos, o mercúrio provavelmente está

ligado principalmente aos grupos sulfidril da molécula de hemoglobina e possivelmente também aos de glutation (Nielsen & Grandjean 2000).

Os efeitos sobre os rins (o tubo renal) e os neurotóxicos (por exemplo, a indução ao tremor) devem ser considerados como os mais importantes na hora de realizar uma avaliação de risco pela exposição aos compostos de mercúrio inorgânico (UNEP 2003). Os efeitos podem ser reversíveis, mas se a exposição tende a ser contínua os efeitos podem se tornar irreversíveis (UNEP op. Cit.). Apesar dos distúrbios neurológicos estarem mais relacionados à contaminação por mercúrio orgânico (principalmente metilmercúrio), alguns estudos têm demonstrado uma relação do mercúrio inorgânico com sintomas neurológicos, como a insônia, baixa estima, perda da memória, irritabilidade dificuldade na concentração.

O mercúrio metálico e os compostos inorgânicos não são considerados carcinogênicos em humanos, segundo o IARC (1993). Contudo, a US EPA considera que essas substâncias são possivelmente cancerígenas em humanos.

Dentro do grupo dos compostos orgânicos de mercúrio, os compostos alquilomercuriais (especialmente etilmercúrio e metilmercúrio) possuem toxicidades bastante semelhantes. Por outro lado, outros compostos orgânicos de mercúrio como o fenilmercúrio possuem toxicidades próximas do mercúrio inorgânico (UNEP op. Cit.). Entre os compostos orgânicos de mercúrio, o metilmercúrio ocupa uma posição especial, pois populações que são consumidoras habituais de peixe são a ele expostas. Ressalta-se que o metilmercúrio é o mais tóxico e perigoso dos compostos do metal, sendo o responsável pelos danos mais importantes à saúde observados em humanos. O metilmercúrio é o composto químico mais estudado nos últimos anos do ponto de vista de sua toxicidade, portanto é o composto de mercúrio melhor caracterizado toxicologicamente (UNEP op. Cit.).

A elevada toxicidade do metilmercúrio é devida a sua alta estabilidade química. A substância é altamente absorvida no intestino, solúvel em lipídeos, penetra as membranas biológicas dos organismos vivos com grande facilidade e é excretado lentamente. Verificaram-se valores de meia vida para a eliminação do metilmercúrio no homem entre 35 e 189 dias, situando-se em geral abaixo de 70 dias (Moore & Ramamoorthy 1984).

O metilmercúrio tem uma alta afinidade pelos grupos sulfidrilas reduzidos como o da cisteína² e do glutatión³. Além disso, o metilmercúrio tem uma característica que o faz diferente do resto dos compostos de mercúrio, uma vez que o composto que ele forma com a cisteína (MeHg-L-cisteína) é estruturalmente similar ao aminoácido metionina e pode substituir este último como substrato, sendo assim transportado para dentro da célula pelo sistema de transporte ativo de aminoácidos (Clarkson et al., 1984).

De forma geral, considera-se que os organomercuriais são mais completamente absorvidos que os inorgânicos, são mais solúveis em solventes orgânicos e lipídeos, atravessam com maior facilidade as membranas biológicas e são excretados mais lentamente (Clarkson & Marsh 1982).

O metilmercúrio encontra-se presente em peixes e mamíferos marinhos, de todo o planeta, que são consumidos pelo ser humano (UNEP 2003). Os peixes muitas vezes são um componente importante da dieta humana e proporcionam nutrientes como proteínas, ácidos omega-3 e outros que não são facilmente substituídos por outras fontes alimentares. O mercúrio ameaça seriamente o consumo desta classe de alimento. O consumo de pescado e mamíferos marinhos é a principal fonte de exposição humana ao metilmercúrio (WHO/IPCS, 1990, US EPA 1997).

Após a ingestão e a eficiente absorção intestinal, o metilmercúrio se associa principalmente (até 90%) aos eritrócitos (Mitra, 1986), enquanto as formas inorgânicas permanecem dissolvidas no plasma. Assim, a relação de concentrações de metilmercúrio nas hemácias e no plasma pode fornecer informação quanto a forma de contaminação (WHO/IPCS op. Cit.).

O metilmercúrio, de modo análogo aos poluentes orgânicos DDT's e PCB's, é uma potente neurotoxina e o sistema nervoso central é seu alvo principal. Ele afeta principalmente áreas específicas do cérebro, como cerebelo e lobos temporais, áreas associadas às funções sensoriais, visuais, auditivas e de coordenação motora. Os danos produzidos são geralmente danos irreversíveis.

² A cisteína é um aminoácido que participa da síntese de proteínas. É um aminoácido essencial, ou seja não pode ser sintetizado pelas células e obrigatoriamente tem que ser obtido pelo alimento.

³ O glutatión é um tripeptídeo formado por três aminoácidos, cisteína, ácido glutâmico e glicina. Ele está presente na maioria das células dos humanos como parte importante do sistema de defesa antioxidante interno do corpo. Funciona como potente antioxidante e suporta a atividade das vitaminas antioxidantes C e E.

O primeiro sintoma de uma intoxicação por metilmercúrio em adultos se caracteriza pelo aparecimento de parestesia, caracterizada pela perda da sensibilidade nas extremidades das mãos e pés e em torno da boca. Em seguida, os distúrbios ocorrem nas funções motoras resultando no surgimento de ataxia (perda da coordenação dos movimentos voluntários), disartria (problemas nas articulações das palavras), visão de túnel (constricção do campo visual) e perda da audição, conhecidos como sintomas da doença de Minamata. Uma contaminação severa pode causar cegueira, coma e morte (UNEP 2003).

A elevada permeabilidade e afinidade da placenta ao metilmercúrio faz com que a concentração no feto seja até 30% superior a na gestante (Mittra, 1986). Como agravante, o feto e as crianças com pouco tempo de nascidas, quando o cérebro está em formação, são muito mais sensíveis ao metilmercúrio do que os adultos. Durante o período de amamentação pode-se transferir metilmercúrio para a criança de forma significativa (Mittra, 1986). No feto, o metilmercúrio é acumulado e concentrado especialmente no cérebro (Nielsen & Grandjean 2000).

O sistema nervoso em desenvolvimento é mais vulnerável ao metilmercúrio e os efeitos nocivos do composto podem ser vistos para doses mais baixas do que para um sistema amadurecido. Nos episódios de envenenamento com metilmercúrio em Minamata no Japão nos anos 50 e Iraque nos anos 70, os efeitos nocivos mais severos foram observados no sistema nervoso e no cérebro em desenvolvimento de crianças antes de nascer (UNEP op. Cit.).

A exposição pré-natal e no começo da vida do infante pode afetar o mecanismo de desenvolvimento do cérebro, influenciando negativamente sobre processos críticos como a divisão celular e a migração da célula alterando os padrões de sua movimentação neuronal (Clarkson 1987).

Os efeitos do metilmercúrio no sistema nervoso em formação podem variar desde um sutil retardo no desenvolvimento do sistema motor e cognitivo a té uma paralisção cerebral, de acordo com a exposição materna durante a gravidez (Boischio & Henshel 2000b). Os padrões mais comuns da síndrome incluem microcefalia, hiperreflexia, comprometimento motor e mental, cegueira e surdez.

Exposições leves ao metilmercúrio podem resultar em sintomas desenvolvimentais, como por exemplo, retardo ao caminhar e falar, que não são detectáveis logo após o nascimento. Da mesma forma, entre algumas populações expostas ao composto foi observada déficit em reflexos perinatais (Boischio & Henshel 2000b).

A redução da exposição ao mercúrio durante a etapa de vida pré-natal é uma preocupação ambiental (WHO/IPCS 1990). A dose de exposição materna ao mercúrio associada com os efeitos adversos à saúde do filho foi examinada em diferentes populações com exposição ao mercúrio (Grandjean et al., 1997). Os resultados indicaram que a exposição materna, associada com a concentração de mercúrio no cabelo entre 10 e 20 ppm, pode afetar adversamente o desenvolvimento motor e cognitivo das crianças expostas no período pré-natal. A constatação que as doses de exposição das mães eram reais para populações que o pescado constitui um alimento fundamental, gerou uma preocupação maior quanto aos riscos à saúde dos consumidores habituais de peixes piscívoros de água doce (Chan et al., 2003). Essas observações levaram a US EPA diminuir a dose de referência do metilmercúrio para um valor cinco vezes menor que o valor tomado como de referência antes dos resultados apresentados por Grandjean. A partir de então, a US EPA considera que o consumo diário de metilmercúrio para uma pessoa adulta não deve exceder o valor de 0,1 µg/kg de peso de peso corporal.

Os sintomas acima podem ter lugar inclusive quando os níveis de exposição são seguros para a mãe ou produzem somente efeitos menores (UNEP 2003).

Tem sido estimado que a concentração de mercúrio no cabelo expressa em mg/kg é 250 vezes maior que a concentração no sangue expressa em µg/L. Ademais, a razão entre as concentrações de mercúrio no sangue e no cérebro é de 5:1 (Nielsen & Grandjean 2000).

Além dos numerosos estudos feitos sobre os danos cerebrais ocasionados pelo metilmercúrio, também têm sido realizadas investigações com o objetivo de encontrar outros efeitos prejudiciais como, por exemplo, neoplasias, problemas renais e cardiovasculares.

Depois de analisar o grau de incidência de alguns tipos de câncer em populações afetadas por uma alta exposição ao metilmercúrio, assim como a realização de ensaios com animais de laboratório, demonstrou-se que o cloreto de metilmercúrio é carcinogênico em animais e possivelmente ao ser humano (IARC 1993). Entretanto, deve se ressaltar que a maior parte do mercúrio em peixes não tem sido relacionada ao cloreto de metilmercúrio (Harris et al., 2003).

Várias pesquisas sobre a relação entre a exposição ao mercúrio e os efeitos adversos no sistema cardiovascular foram feitas. Segundo estes estudos, não pode se afirmar de forma definitiva que a exposição ao metilmercúrio afeta o sistema cardiovascular dos seres humanos, pois os resultados são

contraditórios. Entretanto, no informe sobre a avaliação da situação global do mercúrio da UNEP 2003 se afirma que um pequeno aumento da exposição ao metal pode causar efeitos adversos no sistema cardiovascular. Essas contradições sugerem a necessidade da realização de um maior número de pesquisas nesse sentido.

Evidências limitadas indicam que a dieta e a qualidade nutricional podem potencialmente reduzir ou aumentar a toxicidade do metilmercúrio. Parece que alguns nutrientes exercem um efeito protetor sobre a ação prejudicial do metilmercúrio (selênio, vitamina E, ácido Omega-3). Esses nutrientes diminuiriam efeitos potenciais danosos do metilmercúrio. Contrariamente, outros componentes da dieta como o etanol aparentemente podem aumentar a toxicidade do metilmercúrio. A má nutrição possivelmente também mascara o resultado de estudos, seja pela redução da sensibilidade ao teste, ou pela exacerbação dos efeitos tóxicos, incrementando assim, a sensibilidade à toxicidade do metal. Outros fatores nutricionais como a deficiência de ferro ou de ácido fólico, que interrompem o desenvolvimento neuronal, possivelmente podem aumentar o impacto do metilmercúrio. Além disso, a existência de outros poluentes na dieta (PCB's) pode impedir a obtenção de informações claras da toxicidade do metilmercúrio em seres humanos. Isto ocorre particularmente no caso em que se investiguem efeitos tóxicos sutis sob baixos níveis de exposição por prolongados períodos de tempo.

Nos parágrafos anteriores apresentou-se de uma forma resumida, porém suficientemente abrangente, os efeitos prejudiciais à saúde do homem decorridos da exposição ao mercúrio. Como foi demonstrado, são inúmeras as doenças que o metal provoca e os órgãos que ele prejudica, danificando principalmente o cérebro e os rins, mas também o sistema cardiovascular entre outros. Por tudo isso é de importância vital o controle rigoroso das fontes que liberam mercúrio para o ambiente, para não continuar contaminando o planeta.

2.5. Mineração de Ouro Artesanal no Brasil. Estudos de Impacto Ambiental na Amazônia Brasileira

A partir do final dos anos 70, o aumento nos preços do ouro, o alto desemprego e a acentuada deterioração da situação econômica do país estimularam a exploração do metal, feita por mineradores que usavam técnicas primitivas. Tais mineradores ou garimpeiros atuavam especialmente nas regiões Amazônicas e Centro-Oeste, durante o período que ficou conhecido como a segunda corrida do ouro no Brasil.

Desde os anos 80, o Brasil ocupa o primeiro lugar na produção de ouro na América do Sul, com uma produção que foi crescendo até chegar a 113 toneladas no ano de 1989. Este foi o ano em que a maior produção foi atingida e os produtores independentes chegaram a um total de 90 toneladas. Naquela época, a produção de ouro artesanal representava aproximadamente cerca de 80 a 90% da produção nacional. Em 1989 chegaram a existir mais de 650 000 mineradores de ouro em mais de 2000 locais de exploração na Amazônia brasileira (Akagi & Naganuma 2000), sendo a atividade mais lucrativa na região (Artaxo et al., 2000). A partir desse ano, a produção de ouro em garimpos começou a diminuir drasticamente, enquanto que a produção empresarial aumentava com certa lentidão. No ano 1992 a quantidade de ouro empresarial representava 50% de todo o metal produzido. A partir de 1993 o volume de ouro produzido independentemente passou a ser menor que o do segmento empresarial. O pico da produção empresarial foi alcançado em 1995 com 41 toneladas e uma participação significativa na produção nacional (61%). Nos anos seguintes a produção oriunda das empresas aumentou apenas 2% em relação a 1995, alcançando 42 toneladas no ano 2000, e a produção dos garimpeiros decaiu a um valor mínimo, contribuindo só com 10% do total desse ano (Trindade & Barbosa 2002). Entretanto, deve-se considerar que a atividade garimpeira de ouro é essencialmente informal, com muita dificuldade de se acreditar nos números oficiais produzidos a partir de informação nem sempre acurada.

Atividades de mineração do ouro foram responsáveis pela liberação de cerca de 2000 a 3000 toneladas de mercúrio entre 1980 e 2000 (Malm 1998). Isto representa 70 a 130 toneladas por ano (Lacerda & Salomons 1998). Resultado similar foi publicado por Cid de Souza & Bidone (1994), que estimaram que de 1980 a 1993 foram liberados na Amazônia 1300 toneladas de mercúrio. Destas, mais de 50% foram usadas em garimpos localizados na bacia

do rio Tapajós no estado do Pará, a área de mineração mais importante da parte norte da Amazônia brasileira durante o período da segunda corrida do ouro (Bidone et al., 1997).

A queima de biomassa nas florestas tropicais também é reconhecida como uma fonte importante de emissão de mercúrio para a atmosfera, devido a volatilização do metal contido nas plantas e no solo causada pelas altas temperaturas de queima (Artaxo et al., 2000). Estimou-se que a liberação de mercúrio pela combustão de biomassa na bacia amazônica era de 90 toneladas por ano (Artaxo et al. 2000).

As grandes emissões de mercúrio para a atmosfera, produto da mineração do ouro, resultaram numa contaminação generalizada dos recursos naturais e em particular dos peixes, provocando, assim, prejuízos para a saúde inclusive das pessoas que não estão diretamente envolvidas com a mineração. Numa típica população ribeirinha desta região, uma pessoa pode ingerir até 500 g de peixe por dia, o que pode resultar em um aumento dos níveis de metilmercúrio no organismo destas pessoas (Barbosa et al., 1995).

Com o objetivo de assegurar a saúde da população, foram estabelecidos limites de tolerância de mercúrio em alimentos. Para o pescado tem sido apontado limites de concentração variando entre 0,4 e 1,0 mg/kg de peixe. No Japão o limite é 0,4 mg/kg, na Austrália, Israel, Noruega, Suíça e Tailândia é 0,5 mg/kg, na Itália é 0,7 mg/kg e na Alemanha, Dinamarca, Estados Unidos, Finlândia, Nova Zelândia e Suécia é 1,0 mg/kg. O Brasil fixou a tolerância em 0,5 mg/kg para pescado não predador e 1,0 mg/kg para pescado predador (Brasil 1998).

O consumo de 400 g de pescado semanalmente com concentração de 0,5 mg/kg é adotado como valor de referência do limite máximo permitido pelo Ministério da Saúde do Brasil para ingestão do alimento (Brasil 1975).

No Brasil muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de avaliar o impacto do mercúrio sobre a saúde humana e o nível de exposição de populações assentadas nas margens de rios que compõem a Bacia Amazônica. Basta falar que foram aplicados vários programas de monitoramento de mercúrio realizados por cerca de 30 institutos de pesquisa de várias partes do mundo. Um total de 8333 amostras de sedimentos, água e material biológico foram coletadas e analisadas. Uma boa parte dessas amostras são procedentes de comunidades ribeirinhas do Rio Tapajós, computando-se 4447 amostras de cabelo, peixe, água e sedimento (Trindade & Barbosa 2002). Em muitos destes estudos os

teores de mercúrio no peixe, cabelo e sangue da população humana foram determinados.

O pescado constitui o alimento básico e a principal fonte de proteínas para os moradores das comunidades indígenas. A determinação de mercúrio no peixe e em amostras de cabelo tem sido útil para estimar o nível de exposição ao metilmercúrio das populações humanas. A determinação de mercúrio total no cabelo é considerada o método mais apropriado para monitorar a taxa de entrada de metilmercúrio nos seres humanos (WHO/IPCS 1990) e isto tem sido realizado em populações ribeirinhas amazônicas (e.g. Brabo et al. 1999, Pinheiro et al., 2000, Santos et al., 2000). De modo análogo, é amplamente aceito que o cabelo é o melhor indicador para avaliar a contaminação em populações expostas ao metilmercúrio. A concentração de mercúrio no cabelo pode ser significativamente correlacionada com a concentração do metal no sangue. A concentração de mercúrio no sangue fornece informação sobre a quantidade do metal carregada no corpo. Deste modo, é possível estimar indiretamente a carga de mercúrio no corpo a partir do teor no cabelo. A determinação de mercúrio no cabelo permite também inferir a carga de mercúrio no corpo no passado recente, sabendo a velocidade de crescimento do cabelo (WHO/IPCS 1990). A razão entre as concentrações no cabelo e no sangue é de 250:1. Isso torna este indicador ideal para fins de monitoramento (Akagi et al., 1995). De forma geral, o metilmercúrio corresponde a 80 a 100 % do mercúrio total contido em amostras de cabelo (Pinheiro et al., 2000).

A partir da determinação da concentração de mercúrio em várias espécies de peixes consumidos pelas populações ribeirinhas, muitas vezes foi constatado que as concentrações estavam acima do valor considerado como seguro para o consumo humano (Pinheiro et al., 2000 apud Agaki et al., 1995, Agaki et al. 1996, Rodrigues et al., 1994). Da mesma forma, o cabelo de habitantes de várias comunidades ribeirinhas mostrou valores de concentração de mercúrio total acima do limite de tolerância biológica, de 10 µg/g, estabelecido pelo International Programme of Chemical Safety (e. g. Akagi & Naganuma 2000, Pinheiro et al., 2000) e de 6 µg/g, que é considerado o limite máximo de segurança.

Contrariamente, em outros estudos, não foi observado que as concentrações de mercúrio no pescado estivessem acima do limiar considerado como perigoso para o consumo (e.g. Santos et al., 2000). No entanto, a exposição contínua ao mercúrio pela via alimentar, mesmo considerando as baixas concentrações do metal encontradas nos peixes, permitem supor que no

decorrer do tempo esta situação se agrave, principalmente em comunidades cuja deita não é diversificada e se constitui principalmente de pescado (Brabo et al., 1999).

A frequência de consumo e a quantidade diária ingerida são componentes essenciais na avaliação do risco de contaminação por mercúrio, junto com as determinações das concentrações no alimento e no cabelo, aliadas a exames clínicos e neurológicos na população.

Os valores do teor de mercúrio total encontrados em 11 espécies de peixes analisadas em 17 estudos em diferentes locais da região amazônica são resumidos em Kitahara et al., (2000). De um modo geral as espécies carnívoras apresentam um maior teor de mercúrio que as não carnívoras (Maurice-Bourgoin et al., 2000; Bidone et al., 1997). Elevada e/ou extrema contaminação pode ser observada para as espécies onívoras mandi, tilápia e lambari e também para as carnívoras traíra, tucunaré e dourado, obviamente dependendo do local de captura (Kitahara et al., 2000; Castilhos et al., 1998).

Alguns dos trabalhos de avaliação de risco para a saúde abordaram grupos vulneráveis como mulheres grávidas, com crianças de colo e as próprias crianças (Hacon et al., 2000; Barbosa et al., 1998, Dorea et al., 2003). Muitas vezes verificou-se que uma percentagem elevada das mulheres tinham concentrações de mercúrio no cabelo superiores a 10 ppm. Análises por segmentos do cabelo também têm sido feitas. Em Barbosa et al., (1998), demonstrou-se que durante a gravidez a concentração no cabelo diminuiu até aproximadamente 20 %, o que indica a extensão da transferência do metilmercúrio através da placenta até o feto.

É comum a procura de correlações entre os valores de concentrações em diferentes amostras biológicas humanas e de peixes. Em alguns casos as correspondências as correlações encontradas são boas. Em Barbosa et al. (1998) foi correlacionado o teor de mercúrio no cabelo das mães com o nas crianças lactentes (com menos de 2 anos), mostrando-se uma correlação estatisticamente significativa para mulheres e crianças das comunidades ribeirinhas.

Em Akagi & Naganuma (2000) os níveis de metilmercúrio e mercúrio total no cabelo estão fortemente correlacionados com os níveis de metilmercúrio e mercúrio total no sangue. A relação entre as concentrações de mercúrio total e metilmercúrio no sangue e no cabelo foi de 1 para 242. Esse valor é próximo de 250, valor estabelecido a partir do estudo de várias populações expostas a níveis constantes de metilmercúrio.

Estudos de especiação de mercúrio no cabelo também tem sido realizados. Comprovou-se (e.g. Akagi & Naganuma 2000) que os níveis de metilmercúrio no cabelo foram aproximadamente iguais aos de mercúrio total no caso de pessoas não envolvidas em atividades de mineração. No caso de mineradores tanto em atividade como aposentados e comerciantes de ouro, o metilmercúrio alcançou apenas cerca de 13,6 % do mercúrio total. Esse resultado sugere que a determinação unicamente de mercúrio total no cabelo não é suficiente para avaliar a exposição ao metilmercúrio de humanos em áreas como as de extração de ouro, que são continuamente contaminadas com mercúrio inorgânico. Adicionalmente, a especiação do mercúrio no cabelo possivelmente depende do composto ao que se está exposto.

Comparações entre as concentrações no cabelo de moradores de comunidades ribeirinhas do Rio Tapajós e no cabelo de oriundos da região metropolitana de Belém, PA, foram efetuadas. Diferenças significativas nas concentrações médias foram verificadas, sugerindo maior exposição das populações ribeirinhas ao metal e seus compostos (Pinheiro et al., 2000).

Um estudo feito ao longo do Rio Madeira em 70 comunidades, incluindo um total de 1050 lares, determinou o número máximo de refeições de pescado que um indivíduo normal e uma mulher grávida podem fazer por semana sem ocorrer prejuízo à saúde dos adultos e do feto. Este trabalho foi feito com o objetivo de diminuir o impacto da contaminação por mercúrio na saúde humana. As informações logo foram publicadas aos habitantes das comunidades (Boischio & Henshel 2000a).

A partir de estudos de avaliação de risco para a saúde dos moradores de varias populações indígenas e ribeirinhas de rios da bacia Amazônica por meio da determinação da concentração de mercúrio no cabelo e no sangue constatou-se que: (1) os habitantes que não estão diretamente relacionados com trabalhos de mineração e de queima (populações indígenas e ribeirinhas que tem no peixe uma importante fonte de proteínas) geralmente apresentaram valores médios dos teores de metilmercúrio no cabelo e no sangue maiores que os valores correspondentes de indivíduos que trabalhavam em sítios de mineração e queimadores; (2) Existe uma relação direta entre a concentração de mercúrio nos peixes que são consumidos, a frequência de consumo de pescade o tipo de pescado (se é carnívoro ou não) com o teor de mercúrio no cabelo e no sangue dos indivíduos examinados (WHO/IPCS 1990).

A frequência com que as populações comem pescado é determinada pelo número de opções protéicas de uma determinada comunidade. Comunidades

mais pobres, como grupos indígenas e populações ribeirinhas, que estão relativamente isoladas, têm no peixe a principal fonte de proteínas, enquanto comunidades com maior poder econômico possuem mais opções e não consomem quantidades tão elevadas de peixe. O aspecto econômico e social, juntamente com o fato de ser o peixe a mais importante rota de entrada do metilmercúrio no homem, explica porque os garimpeiros e queimadores, embora expostos aos vapores de mercúrio, têm menores concentrações de mercúrio no cabelo que as populações indígenas pobres que não mineram ouro. Como os garimpeiros têm melhores condições econômicas, eles têm maior capacidade de escolha de produtos alimentícios fornecedores de proteínas. Soma-se o fato de que grande parte deles são de origem nordestina e não amazônica. Nas populações ribeirinhas da Amazônia o pescado está mais presente na sua cultura culinária.

Através de vários trabalhos na área, conclui-se que a exposição humana ao mercúrio através da ingestão de peixes da região, pode constituir risco potencial para o aparecimento de sintomas e sinais da intoxicação mercurial. Assim, é indispensável o monitoramento das concentrações das espécies químicas inorgânicas e orgânica desse metal, associado às avaliações clínico-epidemiológicas e às medidas de prevenção e controle, visando minimizar ou evitar o aparecimento da doença de Minamata nas comunidades expostas a esse risco (Pinheiro et al., 2000).

2.6. Estudos da Bioacumulação de Mercúrio

Na seção 2.5 foi assinalado que em grande parte dos estudos sobre contaminação de mercúrio em peixes, se determinam as concentrações do metal em várias espécies de peixes e se realiza uma avaliação do risco potencial para a saúde das populações consumidoras desses peixes, tanto a partir da comparação das concentrações de mercúrio determinadas com o valor considerado limite no peixe, quanto utilizando-se metodologias de avaliação de risco à saúde humana (Bidone et al., 1997; Castilhos et al., 1998).

Um modelo de compartimento único preconizado pela WHO (1990), para estimar a concentração de mercúrio no cabelo e no sangue, a partir de dados do teor de mercúrio em peixes e da quantidade média diária de pescado ingerida por uma pessoa, foi aplicado por Bidone et al., (1997). Os valores de

concentração de mercúrio no cabelo e no sangue estimados a partir deste modelo mostraram-se semelhantes aos valores de concentração de mercúrio no sangue e no cabelo observados em indivíduos de algumas populações.

Castilhos et al., (2002) propuseram a utilização de um modelo dose-resposta para estimar a incorporação diária de mercúrio por tucunarés do rio Tapajós, e diferenciar a magnitude de contaminação mercurial em avaliações espaciais e temporais.

Essas taxas de captura de mercúrio reportadas são valores fixos para cada dia da vida do peixe, o que não é totalmente verdadeiro, pois dependem da quantidade de alimento ingerida por dia, e da concentração de mercúrio no alimento, valores estes que se modificam no decorrer da vida do peixe.

Apesar das incertezas inerentes ao emprego de estimativas, todos os parâmetros acima mencionados descrevem o processo da bioacumulação/biomagnificação de mercúrio em peixes, permitindo a melhor compreensão deste. Além disto, estas estimativas são ferramentas úteis para avaliar os níveis de exposição ao mercúrio da biota aquática, em especial dos peixes, e os conseqüentes riscos à saúde humana, permitindo a comparação em escala espacial e temporal.

A combinação de modelos de balanço de massa do mercúrio no peixe (MMBM) com os modelos bioenergéticos tem sido amplamente usada para estudar a acumulação de mercúrio em peixes de lagos e rios de climas temperados (Norstrom et al., 1976, Rodgers 1994, Post 1996, Trudel & Rasmussen 2001). Em geral, a acumulação de mercúrio em peixes tem sido descrita com sucesso por estes modelos. Contudo, esse sucesso pode ser artificial. A boa representação da realidade pelo modelo geralmente tem sido alcançada ajustando-se parâmetros do modelo como, por exemplo, a eficiência de absorção do mercúrio do alimento e a taxa de eliminação do mercúrio pelo peixe, até atingir uma boa correlação entre os valores observados e os vaticinados pela modelagem. Assim, estes trabalhos não representam um verdadeiro teste da precisão dos modelos de balanço de massa para o mercúrio, mas uma adequada calibração dos modelos (Trudel & Rasmussen op. Cit.).

Nos modelos de balanço de massa, o peixe é considerado um compartimento onde o mercúrio está distribuído homogeneamente. Estes modelos consideram dois modos de entrada do mercúrio no peixe. O mercúrio é capturado diretamente da água quando é absorvido pelas brânquias junto com o oxigênio, no intercâmbio de gases do processo de respiração. O mercúrio também é absorvido no trato gastrointestinal a partir do alimento consumido pelo

peixe contendo o metal. O mercúrio abandona o animal por meio de mecanismos de eliminação naturais e durante a desova, pois no material de reprodução existe uma determinada concentração de mercúrio. O mercúrio também sofre um processo de diluição à medida que o peixe aumenta seu tamanho. Quando o fluxo total de mercúrio da entrada supera o da saída, o metal é acumulado (Trudel & Rasmussen 2001).

Os modelos de balanço de massa requerem dados de concentração de mercúrio na água e no alimento, de eficiência de absorção do mercúrio da água e do alimento, da taxa de eliminação de mercúrio pelo peixe e das taxas de alimentação e de respiração. Muitas vezes é considerado que a entrada de mercúrio pelo alimento é muito maior que a componente capturada no processo de intercâmbio de gases da respiração, chegando-se a considerar seu aporte desprezível (Porcella 1994). Estes modelos são especialmente sensíveis à concentração de mercúrio no alimento, à eficiência de absorção a partir do alimento, à taxa de eliminação de mercúrio e à taxa de consumo de alimento.

Para a determinação da taxa de consumo de alimento podem ser usados vários métodos como os modelos bioenergéticos, particularmente o de Wisconsin, os modelos de balanço de massa para o ^{137}Cs e para o Hg aplicado ao peixe estudado e o método baseado no conteúdo estomacal. Este último é o método mais tradicional para determinar as taxas de consumo de alimento.

O método do estudo do conteúdo estomacal é bem mais laborioso que os métodos de balanço de massa para o ^{137}Cs e o Hg. Ambos oferecem taxas de consumo de alimento similares (Trudel et al. 2000 apud Forseth et al., 1992).

O modelo de Trudel de balanço de massa para o mercúrio foi aplicado (Trudel & Rasmussen op. Cit.) para estimar a concentração de mercúrio em peixes combinado com taxas de consumo de alimento determinadas a partir do modelo bioenergético de Wisconsin e do modelo de balanço de massa para o ^{137}Cs . As taxas de consumo de alimento usando o modelo bioenergético foram calculadas a partir de valores de metabolismo ativo determinados em experimentos de laboratório e a partir de valores de metabolismo ativo determinados diretamente no habitat natural. O trabalho comprovou que o MMBM quando combinado com taxas de consumo de alimento determinadas usando o método do ^{137}Cs prediz com precisão a acumulação de mercúrio em peixes. A análise desenvolvida sugere que o modelo bioenergético utilizando taxas de metabolismo ativo determinadas em laboratório pode ser não apropriado para estimar taxas de consumo de alimentos de peixes em seu habitat natural. Isto se deve ao fato de que o valor do metabolismo ativo obtido

em condições de laboratório não reflete o metabolismo ativo dos peixes na vida selvagem. O modelo bioenergético utilizando valores de metabolismo ativo adquiridos em experimentos de laboratório pode não estimar com exatidão a taxa de consumo de alimento. Logo, sempre que os valores de metabolismo ativo obtidos através de experimentos de campo não estiverem disponíveis, as predições obtidas com o modelo de balanço de massa acoplado ao modelo bioenergético com dados de laboratório devem ser interpretadas cautelosamente (Trudel & Rasmussen 2001). No estudo também foi demonstrado que a concentração de mercúrio no peixe predita com o MMBM é fortemente influenciada pela forma escolhida para modelar o consumo de energia no metabolismo ativo.

2.7. Bioenergética

O termo Bioenergética se refere à descrição do modo como os animais dispõem da energia que adquirem por meio do alimento. Essencialmente, os modelos bioenergéticos são equações de balanço de massa (energia) nas quais a energia contida no alimento consumido se expressa como o somatório de vários termos, cada um representando um dos destinos em que se divide a energia total (metabolismo, produtos de eliminação e crescimento), Figura 1.

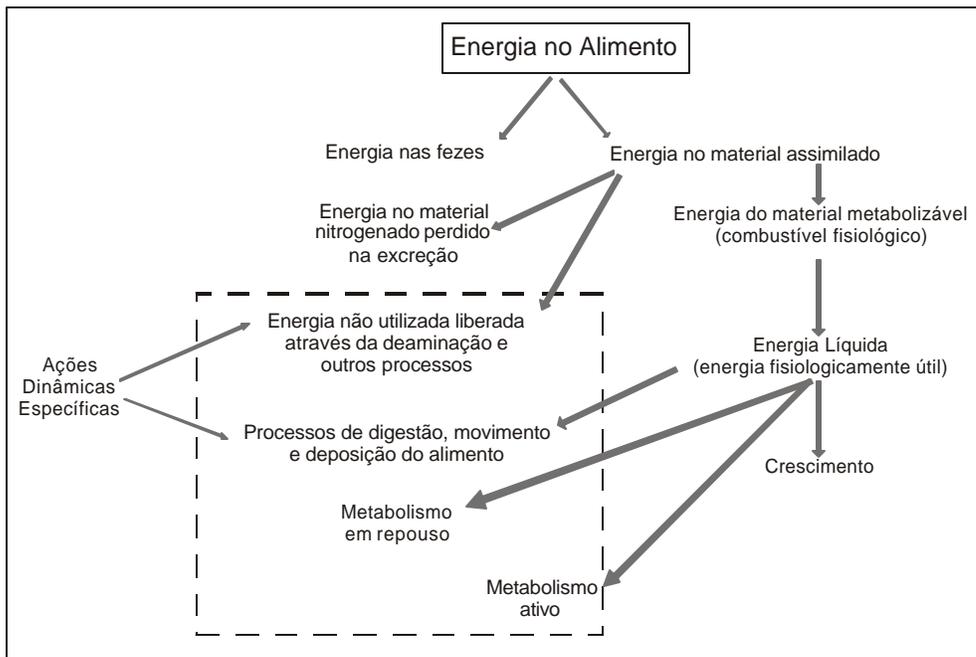


Figura 1. Diagrama que representa a alocação da energia que entra no peixe contida no alimento.

Assim, a energia contida no alimento consumido pelo animal é igual à energia química que não é assimilada pelo organismo por não ter sido absorvida no intestino e que passa às fezes (ejestada), mais a energia química que entra na corrente sanguínea contida nas substâncias que foram absorvida no intestino e que é empregada pelo animal no metabolismo ou fica acumulada nos tecidos do corpo, como por exemplo, tecido de órgãos, gordura, e músculos, etc., (crescimento somático) e nas gônadas (crescimento das gônadas), mais a que é assimilada, mas não é usada pelo organismo nem no metabolismo nem no crescimento e que sai excretada na urina (excreção).

De forma quantitativa Winberg (1960) relacionou estes processos através de uma equação simples e que serve de base na modelagem bioenergética e que parte da premissa que o alimento que é assimilado pelo peixe é usado para o metabolismo e para o crescimento. Essa equação descreve como é que é repartida a energia contida no alimento que é consumido, C .

$$C = G + R + W$$

onde G é o crescimento somático e das gônadas, R é o custo total do metabolismo, e W é a energia contida nos produtos de eliminação (ejeção e excreção).

Cada termo da equação pode ser expresso em função de outras variáveis e parâmetros de correlação. A equação pode ser mais ou menos complexa em dependência do número de variáveis e parâmetros que sejam incluídos em função de descrever os termos originais. Variáveis como peso e temperatura são freqüentemente usadas.

Embora a equação possa ser resolvida para todos os termos que a compõem, quando é conhecido ou têm sido estimados os outros que a integra, geralmente ela é usada para calcular a taxa de consumo de alimento ou a de crescimento do organismo.

2.8. Modelo Bioenergético de Wisconsin

O modelo bioenergético de maior aceitação e uso até hoje é conhecido como modelo de Wisconsin (Ney 1993). Ele foi criado e desenvolvido por um conjunto de pesquisadores da Universidade de Wisconsin-Madison liderados pelo biólogo norte-americano James Frederick Kitchell. Em uma das primeiras publicações do modelo, em 1977 se pode perceber o grande número de aplicações que este modelo apresenta. A partir do modelo bioenergético de Wisconsin foi possível simular o crescimento da perca amarela e do picão-verde em função do peso corporal do peixe, do nível de atividade, do nível de consumo de alimento, da qualidade do alimento e da temperatura da água; assim como determinar a influência de alguns parâmetros sobre o crescimento que caracterizam o consumo de alimento, a atividade e a excreção, mediante uma análise de sensibilidade.

O modelo foi aperfeiçoado por Hewett e Johnson, que no ano 1992 fizeram uma versão conhecida como Fish Bioenergetics Model 2, mais atualizada que a anterior e que podia ser usada a partir de um microcomputador. Uma última versão foi produzida em 1997, conhecida como Bioenergetic Model 3 a qual foi adaptada ao “Windows”.

Basicamente, o modelo bioenergético de Wisconsin utiliza a equação de balanço de energia que foi postulada por Winberg em 1960.

O surgimento do computador e sua rápida evolução tem permitido a implementação destes modelos, os que são considerados flexíveis, pois as variáveis independentes podem ser facilmente modificadas possibilitando conhecer a resposta do indivíduo de uma espécie ou de toda a população perante diferentes condições biológicas ou físicas. Por exemplo, como pode o número de indivíduos de uma população de predadores afetar a densidade de uma população de presas e vice-versa, ou como a variação da temperatura do meio pode influenciar a taxa de crescimento de uma espécie.

A partir de um modelo de trabalho pode-se avaliar a influência de várias condições ecológicas sobre o crescimento ou o consumo de alimento do peixe (Kitchell et al., 1977).

Os modelos bioenergéticos têm-se tornado mais elaborados desde que os modeladores têm se esforçado em obter respostas fisiológicas e comportamentos mais realistas das condições dinâmicas. No entanto um aumento no número de parâmetros e variáveis de entrada aumenta a possibilidade de se cometer erros nos valores dos parâmetros de saída (Ney 1993).

2.9. Aplicações dos Modelos Bioenergéticos

Desde o seu surgimento e posterior desenvolvimento, os modelos bioenergéticos têm sido utilizados como ferramenta no estudo de ecossistemas, de redes alimentares e no gerenciamento do cultivo de peixes em cativeiro.

Dentre as aplicações mais importantes pode-se incluir:

- (1) Estudos de gerenciamento pesqueiro, através das estimativas da intensidade e dinâmica da interação predador - presa, i.e, do impacto que as populações de predadores exercem sobre as populações de

- peixes ou invertebrados que constituem seu alimento (e.g. Lantry & Stewart 1993);
- (2) No estudo de ciclos de elementos considerados nutrientes nas cadeias alimentares aquáticas de estruturas tróficas variadas, (e.g. Kraft 1993);
 - (3) Em cálculos aproximados dos requerimentos de alimento para um indivíduo de uma espécie, uma população e uma comunidade de peixes inteira, assim como da taxa de crescimento de peixes de vida selvagem em diferentes cenários (Goyke & Brandt 1993);
 - (4) Na predição do valor da concentração em peixes de contaminantes como PCB, DDE, metilmercúrio e no estudo da bioacumulação (e.g. Trudel & Rasmussen 2001).
 - (5) No manejo do cultivo de peixes quantificando a demanda trófica do predador, e relacionando-a com a demanda de fornecimento de alimento (e.g. Hansen et al., 1990).

2.10.

Parâmetros do Modelo Bioenergético de Wisconsin

O modelo bioenergético é parametrizado a partir da seleção das estimativas fisiológicas do consumo ou crescimento, respiração, ejeção e excreção, que logo serão utilizados na equação de balanço de energia ou massa.

Os valores necessários para os parâmetros fisiológicos são comumente determinados a partir de estudos empíricos de laboratório e caracterizam um indivíduo típico de uma espécie (Kitchell et al. 1977). Quando algum dos parâmetros não está disponível, utilizam-se dados da literatura relativos a espécies próximas (Ney 1990, 1993) fato que tem sido criticado, pois pode levar a predições não exatas. Estes valores aproximados, contudo, poderiam ser adequados para parâmetros menos sensíveis (Hansen et al., 1993).

A equação que originalmente Winberg postulou requer a entrada de seis componentes. Sendo o metabolismo em repouso expresso em função do peso em uma relação alométrica e também dependente da temperatura, o número total de parâmetros de entrada chega a ser nove. A versão básica do modelo de Wisconsin tem 15 parâmetros de entrada (Kitchell et al., 1977). Versões mais recentes do modelo de Wisconsin incorporam parâmetros da velocidade de nado (Steward & Binkowski 1986). Com a inclusão das variáveis externas, como

composição da dieta e do predador assim como a densidade energética da presa, o número de parâmetros de entrada pode ascender a mais de 30 para um peixe com diferentes dietas na sua vida (Ney 1993).

Embora esses modelos, que incluem dados de alimentação, possam oferecer estimativas mais acuradas dos valores de energia que entram no peixe e dos valores das várias formas de uso dela, obter todos os parâmetros com boa correlação é uma tarefa difícil.

O fato de que o número de parâmetros fisiológicos num modelo bioenergético comum pode ser alto (entre 12 e mais de 30; Ney 1990), obtendo-se cada um deles a partir de uma medição, a qual tem uma estimativa de erro (Bartell et al., 1986), tem levado a afirmar que o modelo é complexo demais (Ney, 1990,1993) e propenso a erros nos parâmetros de saída (Boisclair & Leggett 1989d).

Quando se deseja adicionar um novo parâmetro, uma boa alternativa consiste em avaliar se o ganho em resolução justifica as incertezas em exatidão e a inclusão do novo parâmetro. A análise de sensibilidade pode ser feita através de diferentes procedimentos estatísticos para identificar quais são os parâmetros cujos erros afetarão em maior ou menor grau os valores de saída do modelo. Bartell et al., (1986) a partir da utilização do método de perturbação individual de parâmetros e da técnica de análise de erros conseguiu demonstrar que considerar a excreção e ejeção dependentes da temperatura e do peso não era justificado, pois a temperatura e o peso têm um efeito pequeno sobre os valores de saída do modelo.

Neste sentido, a análise de sensibilidade pode e deve ser utilizada não só para justificar a proliferação no número de parâmetros senão para a simplificação dos modelos existentes que podem ser desnecessariamente complexos (Ney 1993). Também a análise de sensibilidade pode indicar quais partes do modelo precisam de uma maior experimentação.

Certos parâmetros bioenergéticos são mais sensíveis a erros que outros, de modo que certas entradas de erros não influenciam na magnificação dos erros associados com os parâmetros de saída. Dentre dos parâmetros bioenergéticos que produzem uma maior variação nas variáveis de saída dos modelos, estão o coeficiente e expoente que relacionam o consumo máximo de alimento com a temperatura e o coeficiente e expoente das relações alométricas entre o consumo máximo e o peso, e entre a respiração em repouso e o peso (Bartell et al., 1986).

Por outra parte, os modelos mais elaborados (com um maior número de parâmetros), não necessariamente proporcionam respostas satisfatórias. Modelos simples resultam da eliminação ou combinação de parâmetros, e podem-se mostrar adequados para descrever padrões temporais e a magnitude do crescimento e do consumo de alimento em estratégias alternativas de gerenciamento pesqueiro (Ney 1993).

Os modelos com poucos parâmetros facilitam os cálculos, têm menos potencial de erros pela menor quantidade de dados de entrada. No obstante, para que estes modelos sejam bem sucedidos deve-se conseguir uma boa exatidão, mesmo utilizando um número menor de parâmetros bioenergéticos. Ademais, estes modelos simples necessariamente incluem suposições a respeito da bioenergética do peixe que, se não são feitas corretamente, podem resultar em valores de saída com grandes erros. Um exemplo de modelo individual simples é descrito por Ney (1993), e foi desenhado por Winberg (1960).

2.11. Críticas do Modelo Bioenergético de Wisconsin

Embora os modelos bioenergéticos alcançassem sucesso notável como ferramentas de prognóstico, receberam também várias críticas. Em algumas, é comentado que eles não têm o suficiente número de detalhes para produzir resultados suficientemente confiáveis para que pudessem ser aplicados em situações de campo como as já mencionadas, e em outras se consideravam que são muito complexos para serem considerados uma ferramenta útil em piscicultura.

A tendência a tornar os modelos bioenergéticos mais elaborados não tem procedido com a segurança de uma boa precisão, o que foi chamado por Ney (1993) de “crescimento com dor”.

Representação não exata do termo do custo do metabolismo ativo, extrapolação das funções alométricas, o uso de parâmetros de outras espécies, estimativas inadequadas de parâmetros externos, uso de parâmetros que ignoram a dinâmica das relações e as variações entre indivíduos, constituem as principais fontes de erros encontradas nos estudos em que se implementa o modelo bioenergético de Wisconsin são.

Apesar do modelo bioenergético ter grande aceitação seu sucesso é limitado como conseqüência da falta de conhecimento de muitos aspectos

fisiológicos do peixe e do comportamento dele, assim como a dificuldade de uma amostragem representativa, o que faz com que em vários estudos não se obtenha os valores dos parâmetros de saída esperados ou representativos da realidade. Apesar disso, esse tipo de estudo não invalida os modelos bioenergéticos como ferramenta para a determinação das taxas de consumo e de crescimento, pelo contrário os modelos são úteis na investigação de questões importantes relacionadas com estas variáveis. Os modelos bioenergéticos melhorarão em exatidão na medida em que aumente a habilidade de estimar os parâmetros fisiológicos que regulam o crescimento e de nossa capacidade de diminuir os erros das variáveis dos dados de entrada do modelo. Os estudos com avaliações mais rigorosas levarão pelo caminho do aperfeiçoamento aos modelos bioenergéticos e por isso devem ser fomentados.

2.12. Hábitos Alimentares das Espécies do Gênero *Cichla*

Conhecer os hábitos alimentares dos peixes é um desafio para os ecologistas, principalmente nas regiões tropicais, onde a ictiofauna é muito diversificada.

Os dados de hábito alimentar são especialmente demandados pelos modelos, e pouco conhecidos de forma geral para as espécies (Ney 1993).

As grandes bacias de drenagem sul-americanas albergam o mais diverso conjunto de peixes de água doce do planeta (aproximadamente 2400 espécies descritas). Apesar disso esta ictiofauna está constituída por espécies que são fundamentalmente da ordem Characiformes, Siluriformes, e os Ciclídeos (da ordem Perciformes), abrangendo aproximadamente 93 % de todas as espécies (Lowe McConnell 1999).

É conhecido que o hábito alimentar dos peixes vai depender da razão demanda de alimento/fornecimento de recursos, a qual pode estar influenciada pela sazonalidade e o habitat heterogêneo no clima tropical (Jepsen et al., 1997).

Quando se fala em sazonalidade em climas tropicais, está se considerando os câmbios fisionômicos cíclicos associados com a oscilação do nível das águas da bacia em questão. O regime hidrológico é a mais importante força motriz dos sistemas do rio Amazonas e as terras adjacentes que ficam alagadas durante a época de chuva (Junk et al., 1989)

Mudanças na qualidade do habitat e na disponibilidade dos recursos associados com variações sazonais podem influir fortemente no desempenho das espécies que habitam os rios tropicais (Lowe McConnell 1999).

Os padrões de alimentação de nove piscívoros da América do Sul diferem mais durante o período das chuvas e de maior densidade de peixes nos terrenos inundados e riachos das planícies venezuelanas (Winemiller 1989).

No entanto, alguns peixes mantêm um padrão de alimentação bastante similar na época de chuva e de seca, como é o caso do dourado africano *Hydrocynus* spp e da perca *Hepsetus odoe* no rio Zambezi (Winemiller & Kelso-Winemiller 1994).

As respostas dos piscívoros tropicais a mudanças sazonais na densidade da população das espécies que servem de alimento parece não seguir uma tendência geral, existindo, contudo, pouca informação disponível a esse respeito (Jepsen et al., 1997).

As espécies de *Cichla* (*C. temensis*, *C. orinocensis*, *C. intermedia*) usam diferentes habitats aquáticos em resposta às variações sazonais do nível das águas. A mudança de habitat parece estar influenciada pela ameaça de predação, pela seleção de um local para a procriação e pela distribuição das presas para a alimentação (Jepsen et al., 1997).

O nível de consumo de alimento também pode estar associado com o nível da água. Em época de chuva tende a aumentar a atividade de alimentação para a *C. intermedia* e *C. temensis* em comparação com os meses de seca (Jepsen et al. 1997).

Resultado similar foi obtido por Winemiller et al., (1997) para as mesmas três espécies simpátricas de *Cichla* que habitam o rio Cinaruco na Venezuela, quando se comprovou a elevada incidência de estômagos vazios durante a seca. De modo semelhante, em estudos desenvolvidos com *Cichla monoculus* na Amazônia, a determinação da dieta do tucunaré através da análise do conteúdo estomacal tem sido dificultada pelo elevado número de exemplares com o estômago vazio presentes nas amostras (Comunicação pessoal Dr. Efreim Ferreira⁴).

O tamanho das presas consumidas também pode ser influenciado pela fase hidrológica. De acordo com Jepsen et al., (1997), durante a descida das águas do rio Cinaruco, na Venezuela, espécies de *Cichla* consumiram as

⁴ Especialista em Ecologia de peixes do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia INPA.

maiores presas dentre aquelas disponíveis no ambiente. Quando a água atingiu seu nível mais baixo, o tamanho médio das presas consumidas e daquelas disponíveis no ambiente foi semelhante. Durante o período de subida das águas, as espécies de *Cichla* consumiram presas significativamente menores dentre as disponíveis no ambiente. Neste período, a principal presa consumida pelo tucunaré foi o peixe migratório detritívoro *Semaprochilodus kneri*, principal fonte anual de energia para o predador.

A partir da análise do conteúdo estomacal de um peixe pode-se identificar quais as presas consumidas e, portanto conhecer seus hábitos alimentares. Muitas vezes este trabalho é dificultado pelo avançado estado de digestão do alimento, o que conspira contra o correto reconhecimento das espécies ingeridas.

O estudo do conteúdo estomacal de três espécies de tucunaré sugeriu que estes peixes tem certa preferência por espécies de caracídeos de pequeno porte, alimentando-se também de silurídeos e perciformes (ciclídeos) (Winemiller et al., 1997).

No entanto, em estudos feitos por Novoa et al., (1989) e Gil et al., (1993) no reservatório Guri foi constatado que as espécies *C. temensis* e *C. orinosensis* consomem mais ciclídeos que caracídeos. Este resultado está relacionado com as densidades populacionais relativas de cada uma das espécies nos sistemas aquáticos estudados. No reservatório Guri as densidades populacionais das espécies de ciclídeos eram maiores, e por isso *Cichla* se alimentava mais destes do que dos characídeos. Tal observação sugere que, dentre as espécies que servem de alimento a *Cichla* spp., estes predadores consumirão principalmente aquelas que estejam em maior abundância num determinado período de tempo, hábito oportunista igualmente apontado por Jepsen et al., (1997).