

ANÁLISE DE MERCÚRIO EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA E EM AMOSTRAS DE CABELO DE POPULAÇÕES DA REGIÃO DA SERRA DO NAVIO (ESTADO DO AMAPÁ) PELO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Marília G. M. Catharino, Marina B. A. Vasconcellos, Gérson Paletti, Mitiko Saiki e Déborah I. T. Fávoro

IPEN - Supervisão de Radioquímica
Caixa Postal 11049
05422 - 970, São Paulo, SP, Brasil
e - mail: marilia@net.ipen.br

RESUMO

Como consequência de atividades garimpeiras que empregam o mercúrio, o risco de pessoas se contaminarem é muito grande. A análise de mercúrio em cabelos, por suas características, é bastante adequada para a avaliação dessa contaminação. Um método que tem sido bastante utilizado é a análise por ativação com nêutrons instrumental, devido à sua alta sensibilidade e exatidão. A análise de mercúrio está sendo realizada em amostras de cabelo de populações sob suspeita de contaminação por mercúrio, nas regiões da Serra do Navio, Tartarugalzinho e Vila Nova no Estado do Amapá. Os materiais de referência IAEA - 085 e IAEA - 086, que estão em processo de certificação, também foram analisados. Os valores encontrados para os teores de mercúrio nessas regiões estão entre 0,21 - 18,84 ppm. Esses valores foram comparados com os valores obtidos para uma população controle, já anteriormente analisada, e que apresentou médias para o mercúrio em torno de 1 ppm. Os altos valores encontrados no Estado do Amapá podem indicar risco de contaminação mercurial nessa região.

INTRODUÇÃO

A análise por ativação com nêutrons instrumental vem sendo usada para análise de elementos - traço em cabelos humanos devido ao risco notório de contaminação ambiental por mercúrio, como consequência de atividades industriais e principalmente de atividades garimpeiras, notadamente na Região Amazônica.

O mercúrio é uma substância empregada por garimpeiros para separar o ouro de outros metais, mas estes garimpeiros não são as únicas vítimas do uso indiscriminado de mercúrio. Estima-se que grandes quantidades de mercúrio são evaporadas ao ar após essa extração ou lançadas aos rios, afetando a qualidade das águas, causando sérios problemas de contaminação no meio ambiente.

O mercúrio se acumula no fígado, nos rins e no cérebro e pode afetar o funcionamento desses órgãos. Em caso de intoxicação aguda, ele pode desencadear perturbações neurológicas, um aumento na secreção da saliva, problemas visuais e depressões.

O cabelo, ao longo de seu crescimento, fixa os sais minerais e as substâncias ativas presentes no organismo. Essas substâncias chegam ao bulbo capilar através de vasos sanguíneos que o irrigam[1].

Além disso, a análise dos cabelos reflete a presença de muitos elementos por um período mais longo, enquanto que o sangue e a urina refletem concentrações transitórias[2].

No presente trabalho, o método de análise por ativação com nêutrons instrumental está sendo aplicado à determinação de mercúrio nos materiais de referência de cabelo IAEA - 085 e IAEA - 086 e em amostras de cabelos de populações residentes nas regiões da Serra do Navio, Tartarugalzinho e Vila Nova no Estado do Amapá, onde são realizadas atividades garimpeiras.

A análise por ativação é um método para determinar os constituintes de uma amostra utilizando - se certas propriedades nucleares dos isótopos dos elementos a serem determinados na amostra. O método consiste em tornar radioativos os isótopos do elemento a determinar por meio da captura de uma partícula ativadora e em seguida medir a atividade destes isótopos, geralmente em um espectrômetro de raios gama[3].

A principal vantagem do método é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade, precisão e exatidão.

Com a determinação da concentração de mercúrio através do método de análise por ativação neutrônica é possível o monitoramento do meio ambiente exposto a poluentes, assim como para a avaliação de envenenamento

por metais pesados. Também podem ser usados para a elaboração de programas nutricionais, e podem ser relacionados à saúde humana ou doenças[4].

MATERIAL E MÉTODO

Material certificado. Os materiais certificados utilizados para a análise foram IAEA - 085 e IAEA - 086 que estão em processo de certificação, tendo sido analisados pelo Departamento de Química Nuclear do Jozef Stefan Institute, de Ljubljana, Eslovênia, que é o laboratório padrão para o Programa Coordenado de Pesquisas da AIEA. Os valores obtidos nesse laboratório foram respectivamente para o IAEA 085 e 086 iguais a $25,7 \pm 0,7$ ppm e $0,61 \pm 0,02$ ppm de Hg.

Preparação das amostras de cabelos. As amostras são coletadas e lavadas de acordo com o procedimento recomendado pela AIEA[5].

A coleta é feita com tesouras de aço inox, limpas com álcool p.a., retirando - se o cabelo da área occipital, bem próximo ao escalpo.

Após a coleta, os cabelos são picados, até obterem - se segmentos de cerca de 0,5 mm de comprimento.

A seguir, lava - se o cabelo com acetona p.a., agitando - se por 10 minutos, três vezes com água destilada, também sob agitação, e finalmente com acetona novamente. Deixa - se secar à temperatura ambiente.

Cerca de 100 a 200 mg das amostras de cabelo secas são pesadas em envelopes de polietileno previamente lavados com HNO_3 diluído p.a. .

Análise de mercúrio total por AANI. As amostras de cabelo e o material certificado são irradiados no reator nuclear IEA - R1, sob um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de $2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, por períodos de 30min. a 1 hora.

Juntamente com as amostras e o material certificado, são irradiados padrões de nitrato de mercúrio pipetados sobre tiras de papel de filtro Whatman nº 40 previamente impregnadas com solução de tioacetamida. A tioacetamida é utilizada para evitar perdas do mercúrio durante a irradiação. Após um período de decaimento de cerca de 70 horas, as amostras e padrões são medidos em um espectrômetro de raios gama, constituído de um detector de germânio GMX 20195 da EG&G Ortec, acoplado a um módulo ADCAM 918A Multichannel Bufler e eletrônica associada.

Para a análise de mercúrio, mede - se a radioatividade gama do radioisótopo ^{197}Hg , com meia - vida de 64.1 horas e energias da radiação gama de 69 e 77 KeV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de mercúrio nos materiais de referência pelo método de análise por ativação com nêutrons estão apresentados a seguir nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Material de Referência da IAEA - 085

Material de referência	Concentração de Hg (ppm)
IAEA - 085	$28,83 \pm 1,45$
	$26,53 \pm 1,73$
	$26,31 \pm 0,58$
	$24,37 \pm 3,07$
	$24,69 \pm 3,05$
	$26,66 \pm 0,66$
	$25,48 \pm 2,11$
	$21,90 \pm 3,29$
	$27,06 \pm 5,70$
	$26,75 \pm 1,42$
	$28,21 \pm 3,64$
	$26,24 \pm 2,20$
	$30,58 \pm 3,43$
	$25,39 \pm 2,84$
	$23,70 \pm 2,62$
	$29,80 \pm 0,60$
$29,39 \pm 0,60$	
$25,08 \pm 0,60$	
$29,48 \pm 0,60$	
$30,06 \pm 0,60$	

Tabela 2 - Material de Referência da IAEA - 086

Material de referência	Concentração de Hg (ppm)
IAEA - 086	$0,55 \pm 0,07$
	$0,62 \pm 0,07$
	$0,77 \pm 0,07$
	$0,64 \pm 0,07$
	$0,74 \pm 0,11$
	$0,61 \pm 0,06$
	$0,60 \pm 0,04$
	$0,66 \pm 0,02$
	$0,66 \pm 0,1$
	$0,72 \pm 0,12$
	$0,67 \pm 0,02$

Os resultados obtidos para a determinação de mercúrio nos materiais certificados IAEA - 085 e IAEA - 086, conforme apresentado nas tabelas acima, foram satisfatórios, tendo - se obtido erros relativos, respectivamente, de 4,36% e 8,2% e desvios padrões relativos de 8,76% e 9,1%. Esses valores podem ser considerados como adequados no que diz respeito à análise de elementos na faixa de ppm, demonstrando a aplicabilidade do método de análise por ativação com nêutrons instrumental para mercúrio, nas condições experimentais adotadas.

As tabelas à seguir apresentam os resultados das análises de mercúrio em amostras de cabelo coletadas nas regiões da Serra do Navio, Vila Nova e Tartarugalzinho, no Estado do Amapá.

Tabela 3 - Região da Serra do Navio

Código da amostra	Sexo	Idade	Ocupação	Concentração de Hg (ppm)
A1	M	50	Marceneiro	3,51 ± 0,18
A2	M	36	Ajud. / Prefeitura	5,15 ± 0,26
A3	F	42	Dona de casa	3,43 ± 0,17
A5	F	14	Estudante	0,64 ± 0,03
A6	F	14	Estudante	0,45 ± 0,03
A7	M	17	Estudante	1,25 ± 0,08
A8	F	25	Dona de casa	2,25 ± 0,15
A9	F	48	Dona de casa	2,84 ± 0,19
A10	F	14	Estudante	0,88 ± 0,08
A11	F	22	Professora	0,81 ± 0,07
A12	F	28	Dona de casa	1,48 ± 0,13
A13	F	36	Dona de casa	1,16 ± 0,15
A14 ^a	—	—	—	—
A15	M	50	Garimpeiro	6,93 ± 0,87
A16 ^a	—	—	—	—
A17	M	38	Operador	0,64 ± 0,08
A18	M	35	Saneamento (?)	1,17 ± 0,14
A19	M	70	Agric./Garimp.	7,51 ± 0,93
A20	F	33	Dona de casa	5,33 ± 0,66
A21	M	15	Estudante	0,21 ± 0,03
A22	F	22	Dona de casa	6,13 ± 0,52
A23	F	44	Dona de casa	1,51 ± 0,15
A24	M	68	Garimpeiro	8,75 ± 0,90
A25	F	53	Dona de casa	6,68 ± 0,66

a. quantidade insuficiente da amostra para análise

Tabela 4 - Região de Vila Nova

Código da amostra	Sexo	Idade	Ocupação	Concentração de Hg (ppm)
AVN1	M	47	Garimpeiro	5,24 ± 0,43
AVN2	M	25	Garimpeiro	2,61 ± 0,22
AVN3	M	27	Garimpeiro	8,62 ± 0,71
AVN4	M	39	Com./Garim.	4,21 ± 0,35
AVN5	M	39	Garimpeiro	6,43 ± 0,65

Tabela 5 - Região do Tartarugalzinho

Código da amostra	Sexo	Idade	Ocupação	Concentração de Hg (ppm)
A1T	M	21	Madeireiro	6,87 ± 2,32
A2T	F	40	Copeira de hospital	2,68 ± 0,91
A3T	F	21	Servente de hospital	18,84 ± 6,37
A4T	M	51	Prefeito, garimpo	4,23 ± 1,43
A5T	F	26	Auxiliar de enfermagem	1,19 ± 0,40

Os valores obtidos para as análises de mercúrio em amostras de cabelo das regiões da Serra do Navio, Tartarugalzinho e Vila Nova apresentados nas tabelas 3, 4 e 5 respectivamente estiveram numa faixa de 0,21 - 8,75 ; 1,19 - 18,84 e 2,61 - 8,62 ppm com média de 3,12 ; 6,76 e 5,02 ppm respectivamente.

As tabelas 6 e 7 apresentadas abaixo mostram um resumo dos resultados obtidos para os materiais de referência IAEA - 085 e IAEA - 086 e para as populações do Estado do Amapá, respectivamente.

Tabela 6 - Materiais de Referência IAEA-085 e IAEA-086.

Material de Referência	\bar{x}	s	Erro relativo	Desvio padrão relativo
IAEA-085	26,82	2,35	4,36%	8,76%
IAEA-086	0,66	0,06	8,2%	9,1%

Tabela 7 - Populações do Estado do Amapá

Região	\bar{x}	s	\bar{x}_g	sg	Mediana	Faixa
Serra do Navio	3,12	2,69	2,00	2,86	1,88	0,21-8,75
Vila Nova	5,42	2,27	5,02	1,57	5,32	2,61-8,62
Tartarugalzinho	6,76	7,07	4,45	2,81	4,78	1,19-18,84

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para os teores de mercúrio nas amostras de cabelo coletadas nas regiões da Serra do Navio, Tartarugalzinho e Vila Nova foram comparados com os obtidos para uma população controle, conforme o trabalho de Vasconcellos[4], e que apresentou médias para o mercúrio em torno de 1 ppm. Para essas populações do Estado do Amapá estão sendo encontrados em diversos casos teores de mercúrio várias ordens de grandeza superiores aos da população controle, o que pode indicar risco de contaminação mercurial.

REFERÊNCIAS

- [1] NOVA CIÊNCIA. Um novo delator. São Paulo, n.23, nov - dez 1994.
- [2] SAIKI, M. **Análise de Cabelo: Aplicações nas Áreas da Saúde e da Contaminação Ambiental.** IPEN - CNEN/SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Boletim de informações, (95) 10, 1992.

[3] LIMA, F.W.; ABRÃO, A.; PAGANO, C. **Análises por Ativação Levadas a Efeito com o Reator de Piscina do Instituto de Energia Atômica.** Anais da Assoc. Bras. de Química, (18) 211-213, 1959.

[4] VASCONCELLOS, M. B. A.; SAIKI, M.; PALETTI, G.; PINHEIRO, R. M. M. **Determination of Mercury in Head Hair of Brazilian Populational Groups by Neutron Activation Analysis.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, 179 (2) 369-376, 1994.

[5] Reference methods for Marine Pollution Studies, 46, October, 1987, AIEA.

AGRADECIMENTOS

AIEA, CNPQ, FINEP, FAPESP

ABSTRACT

Mercury analysis of human head hair has been of much concern in connection with mercury contamination deriving from gold exploration activities. Neutron activation analysis has been applied as a highly sensitive and accurate method. Total mercury is being determined in hair samples from populations from the regions of Serra do Navio, Tartarugalzinho and Vila Nova, in the Amapá State, Brazil. The reference materials IAEA - 085 and IAEA - 086 were also analysed. The range of total - mercury analysis is 0,21 - 18,84 ppm. These results show a possible contamination, comparing to a control group analysed.