

DETERMINAÇÃO DE Hg E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS DE PEIXES E PLANTAS DA REGIÃO AMAZÔNICA, POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS.

Déborah I.T.Fávaro*, Marina.B.A.Vasconcellos*, Anne Helene Fostier**.

*IPEN/CNEN-SP
Supervisão de Radioquímica
Caixa Postal 11049
05422-970, S.Paulo,, SP, Brasil
e-mail: defavaro@ih0.ipen.br

**CENA/USP
Laboratório de Química Analítica
Av. Centenário 303
13418-260, Piracicaba,SP, Brasil
e-mail: fostier@pira.cena.usp.br

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a região da Serra do Navio, no estado do Amapá, onde ocorrem numerosas atividades ligadas ao garimpo de ouro e onde a utilização de Hg é intensa. Como parte do monitoramento dessa região amostras de peixes e plantas foram coletadas e analisadas por análise por ativação neutrônica(AAN). Por meio dessa técnica foi possível a determinação da concentração dos seguintes elementos: As, Ca, Co, Cr, Fe, Hg, Rb, Sb, Se e Zn em peixes e Ca, Co, Cr, Fe, Hg, La, Na, Rb, Sb, Sc, Se e Zn em plantas. Os teores de Hg em peixes variaram de 0,64 a 1,11 ppm (acima do limite de 0,5 ppm estabelecido para consumo humano) e nas plantas de 0,083 a 0,15 ppm. Esses resultados foram comparados com aqueles obtidos para Hg por espectrometria de absorção atômica por geração de vapor frio e foram bastante concordantes. A precisão e a exatidão do método de AAN foram verificadas por meio da análise de materiais de referência.

INTRODUÇÃO

Cerca de 1500 a 3000 toneladas de mercúrio foram lançadas na Amazonia legal nos últimos 15 anos pela atividade garimpeira, com taxas de lançamento anual médio variando de 40 a 130 toneladas, resultando em contaminação generalizada de águas, sedimentos e biota regionais⁽¹⁾

A principal entrada de mercúrio para a Amazônia é via atmosfera pela queima do amálgama durante o processo de separação do ouro. O restante é lançado diretamente em rios e solos durante as diferentes fases de extração do ouro. Diversos estudos realizados até o momento sugerem que os fatores de emissão de Hg pela atividade garimpeira deve variar entre 1,3 e 2,0 kg de Hg emitidos para o ambiente por kg de ouro produzido⁽¹⁾.

A contaminação de peixes tem sido motivo de estudo de vários pesquisadores em vários rios da Amazônia. Foram encontradas altas concentrações de Hg em peixes, em sítios localizados em grandes rios da Amazônia tais como Rio Madeira, onde concentrações de

Hg de até 2,7 µg/g ,em peixes carnívoros, foram encontrados^[2,3].

No distrito da mineração de Carajás, ao norte do estado do Pará, as concentrações de Hg variaram de 0,01 a 2,19 µg/g em 8 espécies de peixes analisados⁽⁴⁾. Essas concentrações altas refletem a grande descarga de Hg para o ambiente devido as atividades garimpeiras. Por outro lado, na região de Poconé/Barão de Melgaco (MT), onde ocorre intensa mineração de ouro preferencialmente em solos, as concentrações de Hg em peixes são muito mais baixas do que aquelas encontradas na região Amazônica. A partir dos dados de concentração de Hg em peixes, verificou-se que os carnívoros são os que apresentam as mais altas concentrações.

A principal via de entrada não-ocupacional de Hg em seres humanos é através do consumo de peixes contaminados, daí então a importancia desse estudo.

A região estudada no presente trabalho foi a Serra do Navio, Vale do Rio Vila Nova, no estado do Amapá, onde no seio de um ambiente de floresta equatorial, ocorrem numerosos meios aluviais/eluviais de exploração de ouro e onde a utilização do mercúrio é intensa . Nessa região também é possível se encontrar zonas florestais

microcomputador IBM PS/2, contendo uma placa ACE 8K ORTEC e eletrônica associada. Foram realizadas duas séries de contagem, a primeira cerca de 5 dias após a irradiação, quando foram determinados os elementos As, Ca, Hg, La, Na e Sb. A segunda contagem foi feita cerca de 15 dias após a irradiação, para a determinação dos elementos Cr, Co, Fe, Rb, Sc, Se e Zn. Os tempos de contagem foram da ordem de 2 horas na primeira série e de 12 horas na segunda série. Os radioisótopos utilizados na análise e suas características nucleares se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 - Características nucleares dos radioisótopos utilizados [6].

elemento	Radioisótopo	Energia(keV)	Meia-Vida
As	⁷⁶ As	559	26,32h
Ca	⁴⁷ Ca	159; 1296	4,54d
Co	⁶⁰ Co	1173; 1332	5,27a
Cr	⁵⁷ Cr	320	27,7d
Fe	⁵⁹ Fe	1099; 1291	44,5d
Hg	¹⁹⁷ Hg	68; 77	64,1h
La	¹⁴⁰ La	487; 1596	40,27h
Na	²⁴ Na	1368	14,96h
Rb	⁸⁶ Rb	1076	18,66d
Sb	¹²² Sb	564; 692	2,70d
Sc	⁴⁶ Sc	889; 1120	83,8d
Se	⁷⁵ Se	264; 400	119,77d
Zn	⁶⁵ Zn	1115	243,9d

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na análise dos materiais de referência, correspondentes a uma média de 2 determinações, estão nas Tabelas 2 e 3, assim como os valores certificados para a concentração dos elementos analisados. Pode-se observar que os resultados foram concordantes com os valores recomendados, com erros relativos variando de 0 a 12%, e desvio entre as réplicas inferiores a 10%, demonstrando a exatidão e a precisão do método exceto os resultados obtidos para o Hg, que foram superiores a 10% devido a baixa concentração desse elemento nesses materiais.

Na Tabela 4, encontram-se os resultados obtidos para as concentrações dos elementos As, Ca, Co, Cr, Fe, Na, La, Rb, Sb, Sc, Se e Zn nas amostras de plantas e peixes. Pode-se dizer que o método apresenta boas possibilidades para a análise desses elementos nessas amostras, podendo ser muito útil no estabelecimento da composição elementar das mesmas. Os desvios padrões obtidos variaram de 2 a 16% nas análises das plantas, com exceção dos elementos La e Sc que apresentaram valores acima de 20%. No caso das análises dos peixes os desvios padrões foram inferiores a 16%, com exceção dos elementos Cr e Sb (superiores a 20%).

Na Tabela 5 encontram-se os resultados obtidos para Hg por AANI e por AAS nas amostras de plantas e peixes.

Os resultados para Hg por AANI são bastante concordantes com aqueles obtidos por AAS. A AANI apresenta a vantagem de não precisar da dissolução das amostras para a determinação da concentração de Hg. Essa característica se torna bastante importante no caso de amostras de difícil digestão. Os níveis de concentração de Hg em peixes estiveram, em ambos os casos, acima do limite permissível para consumo humano que é de 0,5 ppm (peso úmido).

Resultados de Hg em peixes em rios da Amazônia considerados não contaminados variaram de 0,07 a 0,17 ppm⁽¹⁾, bem inferiores aos valores encontrados no presente trabalho (0,64 e 1,11 ppm) em duas espécies carnívoras.

CONCLUSÃO

O método de análise por ativação neutrônica apresenta boa sensibilidade, precisão e exatidão para a determinação dos elementos As, Ca, Co, Cr, Fe, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Zn e Hg em amostras de plantas e de peixes, por meio de uma análise puramente instrumental.

Tabela 2. Resultados obtidos na certificação dos padrões sintéticos com o material de referência Mussel Tissue (BCR CRM-278) (Resultados em µg/g).

elemento	Este trabalho	valor certificado [7]	Desvio padrão relativo (%)	Erro relativo (%)
As	5,8 ± 0,2	5,9 ± 0,2	3,4	4,8
Cr	0,73 ± 0,01	0,80 ± 0,08	1,4	8,8
Fe	145 ± 10	133 ± 4	6,9	9,0
Hg	0,20 ± 0,02	0,188 ± 0,07	10,0	6,3
Se	1,60 ± 0,08	1,66 ± 0,04	5,0	3,6
Zn	74 ± 2	76 ± 2	2,7	2,6

Tabela 3 - Resultados obtidos na certificação dos padrões sintéticos com os materiais de referência Pine Niddles(NIST 1575) e Citrus Leaves(NIST 1572) (Resultados em µg/g)
Pine Niddles

elemento	Este Trabalho	Valor certificado [8]	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
As	0,21 ± 0,02	0,21 ± 0,04	9,5	0
Ca(%)	0,36 ± 0,02	0,41 ± 0,02	5,6	12,2
Cr	2,48 ± 0,05	2,6 ± 0,2	2,0	4,5
Fe	188 ± 7	200 ± 10	3,7	6,0
Hg	0,12 ± 0,03	0,15 ± 0,05	25,0	20,0
Rb	10,8 ± 0,3	11,7 ± 0,1	2,8	7,7
Sb(ng/g)	190 ± 13	(200)		

Elemento	Este trabalho	Valor Certificado[8]	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
As	3,02±0,02	3,1 ± 0,3	0,7	2,6
Ca(%)	3,21±0,18	3,15 ± 0,1	5,6	1,9
Cr	0,74±0,05	0,8 ± 0,2	6,8	7,5
Fe	90 ± 2	90 ± 10	2,2	0
Hg	0,07±0,01	0,08 ± 0,02	14,3	12,5
Na	156 ± 16	160 ± 20	10,3	2,5
Rb	4,8 ± 0,3	4,84 ± 0,06	6,3	0,8
Sb(ng/g)	46 ± 3	(40)		
Zn	28,3 ± 0,3	29 ± 2	1,1	2,4

Tabela 4. Resultados obtidos nas análises das plantas e peixes por análise por ativação com nêutrons instrumental (Resultados em µg/g)

elemento	PLAP01	PLAP02	PIRARUCU	PIRANHA
As	n.d.	n.d.	2,2 + 0,3	n.d.
Ca	6501+155	4766+355	948 + 98	1567+250
Co	0,17+0,02	0,70+0,06	n.d.	0,08+0,01
Cr	0,09+0,01	0,06+0,01	0,46+0,1	0,88+0,05
Fe	43 + 3	48 + 5	11,1 + 0,8	19 + 5
La	0,13+0,01	0,04+0,01	n.d.	n.d.
Na	28 + 2	819 + 3	n.d.	n.d.
Rb	9,9 + 0,3	11 + 2	n.d.	70,3 + 0,4
Sb(ng/g)	9,7 + 0,8	8,9 + 0,5	54 + 11	59 + 15
Sc(ng/g)	4,8 + 0,8	7 + 1	n.d.	n.d.
Se	0,7 + 0,2	0,20+0,03	2,8 + 0,1	2,0 + 0,2
Zn	14,9 + 0,8	10 + 1	18,2 + 0,9	22 + 2

n.d.- não determinado

resultados das plantas - média de 4 determinações
resultados dos peixes - média de 2 determinações

Tabela 5 - Resultados obtidos para o elemento Hg nas análises das plantas e peixes por análise por ativação com nêutrons instrumental e por espectrometria de absorção atômica (Resultados em µg/g)

amostras	AANI	AAS
PLAP01	0,083 + 0,005 (4)	0,081 + 0,015
PLAP02	0,15 + 0,02 (4)	0,16 + 0,02
PIRARUCU(fresco)	0,64 + 0,06 (2)	0,56 + 0,05
PIRARUCU(liofilizado)	2,85 + 0,3 (2)	2,94 + 0,07
PIRANHA(fresco)	1,11 + 0,03 (2)	1,03 + 0,08
PIRANHA(liofilizada)	4,80 + 0,03 (2)	4,98 + 0,01

(-) - número de determinações

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FINEP/PADCT o suporte financeiro para a realização deste trabalho.

[1] LACERDA, L.D. e PFEIFFER, W.C. Mercury from Gold Mining in the Amazon Environment - An overview. *Química Nova* 15(2): 155-160, 1992.

[2] MARTINELLI, L.A.; FERREIRA, J.R.; FORSBERG, B.R.; VICTORIA, M. Mercury contamination in the Amazon : A gold rush consequence. *Ambio* 17:252 -254, 1988.

[3] MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; SOUZA, C.M.M. ; REUTHER, R. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. *Ambio* 19:11 -15, 1990.

[4] FERNANDES, F.; GUIMARÃES, A.F.; BIDONE, E.D. Monitoramento do mercúrio na área do Projeto Carajás. *Bios* 2: 37-44, 1990.

[5] SALBU, B.; STEINNES, E. Applications of Nuclear Analytical Techniques in Environmental Research. *Analyst* 117 : 243-249, 1992.

[6] IAEA-TECDOC 564. Practical Aspects of operating a Neutron Activation Analysis Laboratory, Viena, 1990.

[7] COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE - BCR . *Certified Reference Material 278 Mussel Tissue*, 1988.

[8] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. *Certificate of Analysis Standard Reference Material 1572 Citrus Leaves, 1982 e 1575 Pine Needles* , 1976 .

ABSTRACT

In the present work the region of Serra do Navio, Amapá State, was chosen to assess the Hg contamination due to gold mining activities. As part of monitoring of this region fishes and plants were collected and analysed by instrumental neutron activation analysis(INAA). Through this method it was possible to determine the concentration of the elements : As, Ca, Cr, Co, Fe, Hg, Rb, Sb, Se and Zn in fishes and Ca, Co, Cr, Fe, Hg, La, Na, Rb, Sb, Sc, Se and Zn in plants. Mercury concentrations found in fishes ranged from 0.64 to 1.11 µg/g and from 0.083 to 0.15 µg/g in plants. These results were compared with those obtained by the atomic absorption technique and they agreed well. The accuracy and precision of the INAA method were checked by means of analyses of reference materials.