



DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL EM PEIXES FRESCOS EM ALGUNS DOS PRINCIPAIS RIOS DE RORAIMA POR GERAÇÃO DE VAPOR FRIO E ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA (CV AFS)

CHEMICAL ANALYSIS OF MERCURY IN FRESH FISH IN SOME OF THE MAIN RIVERS OF RORAIMA BY THE ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRY METHOD (AFS)

DOI: <https://doi.org/10.24979/ambiente.v16i1.1170>

Gabrielly Vieira Mesquita - Universidade Estadual de Roraima/UEER (<https://orcid.org/0009-0009-7323-8822>)

Sylvio Romerio Briglia Ferreira - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade/ICMBio (<https://orcid.org/0000-0001-6410-0543>)

Victor Georges Santos Elgamal - Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC (<https://orcid.org/0009-0006-6046-5901>)

Tatiane de Andrade Maranhão - Universidade Federal de Santa Catarina/UFSC (<https://orcid.org/0000-0002-6564-2691>)

Evangelista Ferreira de Lima - Universidade Estadual de Roraima/UEER (<https://orcid.org/0009-0006-9586-8321>)

Ivanise Maria Rizzatti - Universidade Federal de Roraima/UFRR (<https://orcid.org/0000-0002-0982-2698>)

Resumo: Roraima tem uma alta demanda de consumo de peixes e uma das grandes preocupações é a bioacumulação do mercúrio (Hg) em peixes que são usados para consumo humano, devido ao seu potencial tóxico. Esse artigo teve como objetivo analisar teores de Hg em amostras de peixes frescos coletados em rios localizados no estado de Roraima, utilizando a técnica Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS), sendo coletadas 44 amostras de peixes, de espécies variadas. As amostras foram coletadas nos rios Uraricoera, Branco (em três pontos distintos) e Mucajaí (em dois pontos). A partir das análises feitas através desse estudo, os valores obtidos de Hg nas amostras coletadas, possuíam uma quantidade elevada de Hg nas amostras. Observou-se que algumas amostras apresentaram valores aproximados dos limites permitidos pelo Ministério da Saúde, que estabelece o valor de 500 ng g⁻¹ de Hg permitido para peixes não predadores e até 1000 ng g⁻¹ em peixes predadores. Apesar dos teores estarem dentro dos limites estabelecidos e permitidos pelo Ministério da Saúde, é necessário que seja feito monitoramento constante para avaliar o impacto da mineração sobre a saúde humana.

Palavras-chave: AFS. Peixes frescos. Mercúrio. Roraima.

Abstract: Roraima has a high demand for fish consumption and one of the major concerns is the bioaccumulation of mercury (Hg) in fish that are used for human consumption, due to its toxic potential. This article aimed to analyze Hg levels in fresh fish samples collected in rivers located in the state of Roraima, using the Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS) technique, with 44 fish samples of different species being collected. The samples were collected in the Uraricoera, Branco (at three different points) and Mucajaí (at two points) rivers. It is noted that some samples gave approximate values of the limits allowed by the Ministry of Health, which establishes the value of 500 ng g⁻¹ of Hg allowed for non-predatory fish and even 1000 ng g⁻¹ in predatory fish. Although the contents are within the limits established and allowed by the Ministry of Health, it is necessary to carry out constant monitoring to assess the impact of mining on human health.

Keywords: AFS. Fresh fish. Mercury. Roraima.

INTRODUÇÃO

A História do Brasil tem íntima relação com a busca e o aproveitamento dos seus recursos minerais, que sempre contribuíram com importantes insumos para a economia nacional, fazendo parte da ocupação territorial e da história nacional (FARIAS, 2002).

A imigração para o Norte foi induzida por diversos fatores: a construção de estradas, a abertura de novas fronteiras agrícolas e os surtos de mineração, foram alguns desses fatores (GOMES; VERGOLINO, 1997).

A atividade garimpeira na Amazônia foi intensificada na década de 70 e causou grande impacto econômico, social e ambiental nas regiões em que estavam instaladas e próximas a elas (MAURICE-BOURGOIN *et. al.*, 1999). A economia amazônica teve uma alavancada, por investimentos em capital físico: novas rodovias, ferrovias, fábricas, recursos minerais postos em exploração, áreas abertas para a agricultura e a pecuária, além do crescimento demográfico muito rápido devido a imigração (GOMES; VERGOLINO, 1997).

O Estado foi o grande responsável, também, pelo desbravamento mineral da região, embora os aspectos bizarros do processo (Serra Pelada ou os garimpos clandestinos) sejam obras da iniciativa privada (GOMES; VERGOLINO, 1997).

Na década de 90 cerca de 20% da população Yanomami morreu em decorrência das muitas epidemias que grassaram pela área (além da malária, gripe, sarampo, coqueluche, hepatite e tuberculose), a rede hidrográfica foi poluída, a fuga da caça e o desmatamento indiscriminado comprometeram a sobrevivência física e cultural das aldeias (HERMANO, 2012).

A Constituição Federal de 1988, em seu artigo 231, diz que terras indígenas são:

(...) por eles habitada em caráter permanente, as utilizadas para suas atividades produtivas, as imprescindíveis à preservação dos recursos ambientais necessários a seu bem-estar e à sua reprodução física e cultural, segundo usos, costumes e tradições.

De acordo com Faleiro e Lopes (2010) a atividade de mineração, assim como qualquer outra tem seus pontos negativos e positivos, gerando

impactos na área social e ambiental. Tem que ser feita nos parâmetros legais, fazendo com que tenha uma exploração sustentável dos recursos naturais e garantindo o mínimo de impacto possível para a vida da fauna e flora e da saúde dos trabalhadores.

No Brasil, os principais impactos ambientais oriundos da mineração são classificados em quatro categorias: poluição da água, poluição do ar, poluição sonora, e subsidência do terreno (FARIAS, 2002).

O descarte das minerações feito de forma irresponsável e incorreta resulta em uma série de riscos para o meio ambiente. Muitos rejeitos deixados sem nenhum gerenciamento, que resulta em uma migração de metais pesados para o meio ambiente, contaminando o solo e subsolo, conseqüentemente poluindo a água e diminuindo a diversidade ecológica, destruindo os nutrientes e a paisagem ecológica e uma série de danos causados pelos rejeitos e mal descarte de substâncias tóxicas (FARIAS, 2002).

Atualmente, diversos estudos estão sendo feitos referentes aos impactos ambientais. Entretanto, quando se é observado a realidade da região do norte do país, encontra-se um menor desenvolvimento de pesquisas e menor fiscalização em diversas áreas.

Durante a década de 80 e 90, foram feitos os primeiros estudos na região Norte do país, para detecção de Hg na população de Roraima, onde foi realizado um estudo em ação conjunta entre técnicos da Faculdade de Medicina da Universidade de Kumamoto, do Japão, e membros da então Comissão Procriação do Parque Indígena Yanomami, detectou-se Hg nos padrões toleráveis pelo organismo (CAHETÉ, 1995).

Sing *et. al.* (2003) determinaram o teor de mercúrio orgânico no sangue de indígenas Yanomami que moravam próximos aos rios minerados e não minerados, e em piranhas capturadas no rio Catrimani entre os anos de 1994 e 1995. Os autores detectaram níveis de Hg entre 0 a 62,6 g L⁻¹, com níveis médios em cada aldeia entre 21,2 g L⁻¹ e 43,1 g L⁻¹, entre todos os indígenas pesquisados. Já os níveis de Hg encontrados nas piranhas capturadas no Rio Catrimani variaram entre 235 a 1084 ppb. Sendo que nove das 13 piranhas analisadas apresentaram níveis de Hg que excediam os limites de 500 ppb, estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde e

o Ministério da Saúde do Brasil (SING *et. al.*, 2003).

Um estudo mais recente, analisou Hg total em 75 espécies de peixes distribuídos em 20 espécies diferentes compreendendo quatro níveis tróficos (ou seja, herbívoro, onívoro, detritívoro e carnívoro), coletados em quatro localidades da Bacia do Rio Branco. Os níveis de Hg total variaram de 0 a 3,159 $\mu\text{g g}^{-1}$. A concentração média em espécies não-carnívoras ($n = 32$) foi de 0,116 $\mu\text{g g}^{-1}$, e entre os peixes carnívoros ($n = 43$), foi de 0,869 $\mu\text{g g}^{-1}$ (VASCONCELOS *et. al.*, 2022).

As emissões de Hg para o meio ambiente podem ser naturais, decorrente de transformações naturais, da crosta terrestre, de vulcões e da evaporação de corpos d'água ou antropogênicas, que é quando ocorre interferência da atividade humana, que provoca um desequilíbrio ambiental, principalmente do descarte inadequado de resíduos industriais (MINISTERIO DA SAUDE, 2017).

O Hg é um elemento químico que pode ser classificado como metal pesado, cumulativo na maioria dos organismos, principalmente se estiver na sua forma química inorgânica e orgânica, o metilmercúrio $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$. Seu ciclo biogeoquímico envolve processos que ocorrem no solo, na água e na atmosfera (TINÔCO *et. al.*, 2010).

Considerando que o Hg é muito utilizado nos garimpos e que apresenta toxicidade muito alta para os seres vivos, agências de diversos países estudam seus efeitos e estabeleceram valores permitidos de mercúrio total em diversas matrizes, como alimentos, bebidas, brinquedos e produtos infantis, água potável, águas salinas, águas salobras, efluentes, dentre outras (VASCONCELOS, 2016).

Segundo Oliveira *et. al.* (2014) a presença de metais pesados, mesmo que em baixas concentrações, pode acarretar problemas ambientais a longo prazo. Assim, os seres vivos que estão no topo da cadeia alimentar, dentre eles o homem, acumulam altos teores de metilmercúrio à medida que se alimentam de outros seres que já estão contaminados, ocorrendo assim o processo de bioacumulação de Hg no organismo, podendo vir a desenvolver graves problemas de saúde.

Segundo Barbosa *et. al.* (2007) e Costa *et. al.* (2013) na Amazônia tem-se uma diversidade de

espécies naturais, tanto na fauna quanto na flora aquática, das mais importantes do mundo. Esse potencial favorece o desenvolvimento econômico dos Estados e municípios, como é o caso da pesca, que garante o alimento, emprego e renda para a população. Sendo a pesca o alicerce da economia na região amazônica, esta não só se destaca, em relação às demais regiões brasileiras, pela riqueza de espécies exploradas, mas também, pela quantidade de pescado capturado anualmente.

A produção de pesca extrativa continental em 2010 foi de 249.600,2 t. A região Norte novamente se manteve como o maior produtor desta modalidade, com 137.144,5 t, sendo responsável por 55% da captura total (BRASIL, 2010). De acordo com Lopes e Santos (2017), a piscicultura desenvolvida no estado de Roraima, em 2017, abastecia o mercado interno e também o estado do Amazonas, exportando em torno de 91% dos peixes aqui produzidos.

O Brasil abriga 4.507 espécies de peixes, sendo 3.131 de água doce (incluindo 17 raias) e 1.376 em águas marinhas, segundo o ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (2014). O número corresponde a cerca de 1/5 do total mundial, se considerada a estimativa de 24 mil.

Segundo Santo Antonio Energia (2016), a diversidade ocorre por conta de algumas das principais características do território brasileiro. Com relação à água doce: grande concentração de água doce (12% do total existente nos rios do planeta); o mais complexo sistema hidrológico do mundo; a maior bacia hidrográfica do mundo (a bacia Amazônica)

O peixe contribui para o equilíbrio do ecossistema local, além do seu forte potencial econômico, o peixe é um alimento com grande valor nutricional, com um valor biológico superior comparado a outras fontes de origem animal, tem elevada qualidade de proteína, sendo fonte de lipídios, ácidos graxos, ômega-3, vitaminas e sais minerais (COSTA *et. al.*, 2013; SANTO ANTONIO ENERGIA, 2016).

No Brasil, o Ministério da Saúde (2013) estabelece o valor de 0,5 mg kg^{-1} de Hg permitido para peixes não predadores, que equivale a 500 ng g^{-1} , já em peixes predadores esse valor é até 1 mg kg^{-1} , ou seja, 1000 ng g^{-1} .

As concentrações mais altas de Hg e suas espécies geralmente são encontradas em peixes carnívoros e em outros predadores aquáticos. A Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ, 2016) constatou contaminação por Hg entre indígenas Yanomami, através de um estudo feito com amostras de cabelo e unha dos indígenas, onde foi identificado mercúrio em quantidades maiores que as permitidas pelo Ministério da Saúde.

Para a detecção de Hg, a técnica de espectrometria de fluorescência atômica (AFS) é uma interessante alternativa devido a sua elevada sensibilidade. A AFS envolve a absorção da radiação incidente, a radiação de ativação dos átomos do estado fundamental do analito e medição da radiação emitida do estado excitado à medida que este átomo dissipa seu excesso de energia. Como a luz emitida é omnidirecional, o detector pode ser colocado em qualquer ângulo em relação ao eixo da radiação incidente, tipicamente a detecção é realizada perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido com relação ao sinal de valor zero, e não como uma pequena variação de um sinal intenso, como no caso da espectrometria de absorção atômica (AAS). Assim radiação incidente não absorvida da fonte que é altamente direcional não interfere no processo de detecção (MARSHALL, 1997).

Segundo Cai (2000) a AFS é uma técnica muito sensível e seletiva para a determinação de um analito de importância ambiental e biomédica. O equipamento é capaz de detectar elementos como mercúrio, arsênico, selênio, bismuto, antimônio, telúrio, chumbo e cádmio. Por ser uma técnica muito sensível tem valores muito precisos. Normalmente a geração de vapor frio (CV) é acoplada ao AFS sendo usada como estratégia para separação de matriz.

Segundo Micaroni 2000:

Para a determinação de mercúrio total, tanto por CVAAS quanto por CVAFS, os compostos de mercúrio são normalmente convertidos a íons Hg^{2+} com uma mistura de $HClO_4/HNO_3$, por exemplo, ou com os mais diversos tipos de agentes oxidantes. Posteriormente, o Hg^{2+} é reduzido a Hg^0 , através do uso de $NaBH_4$ ou $SnCl_2$, podendo então ser pré-concentrado (ou não) em coluna de ouro. Devido a grande diferença de toxicidade dos diversos compostos de mercúrio, uma identificação positiva de compostos específicos é sempre mais interessante. No entanto, deve-se ter em mente que até mesmo a pré-concentração de uma amostra gasosa ou uma filtração de amostra líquida são definições operacionais que podem alterar o

equilíbrio entre as diversas espécies de mercúrio presentes, causando determinações errôneas durante a especiação (p. 490-493).

AFS tornou-se uma das ferramentas analíticas mais importantes para análise de oligoelementos em amostras ambientais, como mercúrio, devido a suas vantagens sobre outros métodos em termos de linearidade e níveis de detecção (CAI, 2000).

A validação é essencial para definir se métodos desenvolvidos estão completamente adequados aos objetivos a que se destinam, a fim de se obter resultados confiáveis que possam ser satisfatoriamente interpretados. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação na matriz e adição padrão (BRITO et. al., 2003; RIBANI, 2004).

Material de referência certificado (CRM) é acompanhado por certificado que informa os valores das concentrações e respectivas incertezas, certificados por procedimento que estabelece rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores são expressos (GOES, 2005).

A partir do referencial teórico consultado, a presente pesquisa teve como objetivo identificar teores de mercúrio em peixes coletados em alguns rios do Estado de Roraima, através da técnica analítica de espectrometria de fluorescência atômica, assim como verificar os teores de mercúrio em amostras frescas de filé e de vísceras dos peixes coletados e comparar os valores com os permitidos pelo Ministério da Saúde.

MATERIAIS E METODOS

COLETA E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização dessa pesquisa, os peixes do estudo foram obtidos diretamente com os pescadores que praticam a pesca nos seguintes rios do Estado de Roraima: Rio Uraricoera, Rio Branco (em três pontos distintos), Rio Mucajaí (em dois pontos). Os peixes foram coletados no período de inverno que começa geralmente no mês de abril e termina em agosto e coincide com o período de piracema. Segundo a portaria IBAMA N° 48, de 5 de novembro de 2007 o período de piracema no estado de Roraima é entre 1 de março até 30 de junho. As coletas foram realizadas no mês de junho de 2019. Na tabela 1 são

apresentados os pontos de coleta, que foram identificados por letras. As análises foram feitas nas amostras do filé e nas vísceras dos peixes.

Tabela 1: Identificação dos locais de coletas dos peixes em Junho/2019.

Identificação	Municípios	Rios
A	Caracarái	Rio Branco
B	Mucajaí	Mucajaí
C	Caracarái	Rio Branco
D	Boa Vista	Rio Branco
E	Amajari	Uraricoera
F	Alto Alegre	Mucajaí

Fonte: Os autores.

Após a coleta, os peixes foram levados para o laboratório da Universidade Estadual de Roraima - UERR, onde foram identificados segundo as orientações de Santos (2009) nas suas referidas espécies e afins. Os peixes foram, pesados, medidos e registrados por meio de fotos. A tabela 2 apresenta as amostras de peixes coletadas no Rio Branco, no município de Caracarái, nomeado com a letra A, já identificadas e com suas outras características. E a Figura 1, ilustra as amostras das quatro espécies de peixes coletadas no Rio “A”.

Tabela 2: Identificação das quatro espécies de peixes coletadas no Rio Branco, em Caracarái, nomeado Rio “A”.

Amostras	Nome popular	Nome científico	Hábito alimentar	Peso (g)	Comprimento (cm)
A1	Bodó	<i>Hypostomus sp.</i>	Detritívoro	70	16
A2	Bodó	<i>Hypostomus sp.</i>	Detritívoro	60	15,5
A3	Bodó	<i>Hypostomus sp.</i>	Detritívoro	40	13,5
A4	Piau	<i>Leporinus sp.</i>	Onívoro	90	16,7
A5	Bicuda	<i>Boulengerella Maculata</i>	Piscívoros	110	27
A6	Branquinha-cabeça-lisa	<i>Psectrogaster amazonica</i>	Detritívoro	60	14,5
A7	Branquinha-cabeça-lisa	<i>Psectrogaster amazonica</i>	Detritívoro	55	13,8
A8	Branquinha-cabeça-lisa	<i>Psectrogaster amazonica</i>	Detritívoro	55	14

Fonte: Os autores.

Figura 1: Amostras das quatro espécies de peixes (A1 – Bodó; A4 – Piau; A5 – Bicuda, e A6 – Branquinha-cabeça-lisa) coletados no Rio “A”.



Fonte: Os autores.

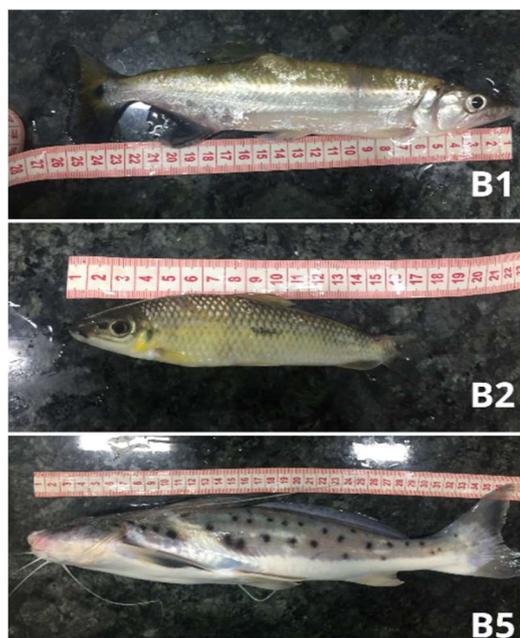
A tabela 3 apresenta as amostras de peixes coletadas no Rio Mucajaí, no município de Mucajaí, nomeado com a letra B, já identificadas e com suas outras características. A Figura 2, representa as amostras das três espécies coletadas no Rio B.

Tabela 3: Identificação das três espécies de peixes coletadas no Rio Mucajaí, no município de Mucajaí, nomeado Rio “B”.

Amostras	Nome popular	Nome científico	Hábito alimentar	Peso (g)	Comprimento (cm)
B1	Dente-de-Cão	<i>Acestrorhynchus falcistrois</i>	Piscívoro	120	23,5
B2	Aracu-Cabeça-Gorda	<i>Leporinus sp.</i>	Onívoro	50	16,3
B3	Piracatinga	<i>Calophysus macropterus</i>	Carnívoro	435	34,7
B4	Piracatinga	<i>Calophysus macropterus</i>	Carnívoro	870	41,5
B5	Piracatinga	<i>Calophysus macropterus</i>	Carnívoro	565	36,4

Fonte: Os autores.

Figura 2: Amostras das três espécies de peixes (B1 – Dente-de-cão; B2 – Aracu-Cabeça-Gorda e B3 – Piracatinga) coletadas no Rio “B”.



Fonte: Os autores.

A tabela 4 apresenta as amostras de peixes coletadas no Rio Branco, no município de Caracarái, nomeado com a letra C, já identificadas (Figura 3) e com suas outras características.

Tabela 4: Identificação das oito espécies de peixes coletadas no Rio Branco, no município de Caracarái, nomeado Rio “C”.

Amostras	Nome popular	Nome científico	Hábito alimentar	Peso (g)	Comprimento (cm)
C1	Mandubé	<i>Ageneiosus</i>	Carnívoro	260	30,5
C2	Peixe cachorro	<i>Hydrolycus scomberoides</i>	Piscívoro	300	28,5
C3	Cangati	<i>Trachycorystes galeatus</i>	Carnívoro	260	20,3
C4	Bico de pato	<i>Sorubim lima</i>	Carnívoro	80	24
C6	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri.</i>	Onívoro	205	17
C7	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri.</i>	Onívoro	170	18
C8	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri.</i>	Onívoro	170	17,5
C9	Piranha branca	<i>Serrasalmus eigenmani</i>	Onívoro	65	12
C10	Mapará	<i>Hypophthalmus edentatus</i>	Planctívoro	330	39
C11	Pacu	<i>Mylossoma sp</i>	Onívoro	60	12
C12	Pacu	<i>Mylossoma sp</i>	Onívoro	45	11,5

Fonte: Os autores.

Figura 3: Amostras das oito espécies de peixes (C1 – Mandubé; C2 – Peixe cachorro; C3 – Cangati; C4 – Bico de pato; C7 – Piranha Caju; C9 – Piranha branca; C10 – Mapará e C11 – Pacu) coletadas no Rio C.



Fonte: Os autores.

A tabela 5 apresenta as amostras de peixes coletadas no Rio Branco, no município de Boa Vista, nomeado com a letra D, já identificadas e com suas outras características. A Figura 4, representa as amostras do Rio D.

Tabela 5: Identificação das três espécies de peixes coletadas no Rio Branco, no município de Boa Vista, nomeado Rio “D”.

Amostras	Nome popular	Nome científico	Hábito alimentar	Peso (g)	Comprimento (cm)
D1	Pacu-Branco	<i>Myloplus sp.</i>	Onívoro	80	12
D2	Pacu-Branco	<i>Myloplus sp.</i>	Onívoro	30	10,5
D3	Piau-Três-Pintas	<i>Leporinus friderici</i>	Onívoro	30	12,5
D4	Cubiu	<i>Anodus elongatus</i>	Planctófago	25	13,5
D5	Cubiu	<i>Anodus sp.</i>	Planctófago	25	12
D6	Cubiu	<i>Hemiodus cf. argenteus</i>	Planctófago	35	13
D7	Cubiu	<i>Anodus sp.</i>	Planctófago	20	11,5

Fonte: Os autores.

Figura 4: Amostras das três espécies de peixes (D2 – Pacu-Branco; D3 – Piau-Três-Pintas e D4 – Cubiu) coletadas no Rio “D”.



Fonte: Os autores.

A tabela 6 apresenta as amostras de peixes coletadas no Rio Uraricoera, no município de Amajari, nomeado com a letra E, já identificadas e com suas outras características. A Figura 5, representa as amostras do Rio E.

Tabela 6: Identificação das três espécies de peixes coletadas no Rio Uraricoera, no município de Amajari, nomeado Rio “E”.

Amostras	Nome popular	Nome científico	Hábito alimentar	Peso (g)	Comprimento (cm)
E1	Piranha preta	<i>Serrasalmus rhombus</i>	Onívoro	805	30,5
E2	Piranha amarela	<i>Serrasalmus spilopleura</i>	Piscívoro	645	29
E3	Pacu	<i>Myloplus torquatus</i>	Herbívoro	365	21
E4	Pacu	<i>Myloplus torquatus</i>	Herbívoro	375	22
E5	Pacu	<i>Myloplus torquatus</i>	Herbívoro	415	23

Fonte: Os autores.

Figura 5: Amostras das três espécies de peixes (E1 – Piranha preta; E2 – Piranha amarela e E5 – Pacu) coletadas no Rio “E”.



Fonte: Os autores.

A tabela 7 apresenta as amostras de peixes coletadas no Rio Mucajaí, no município de Alto Alegre, nomeado com a letra F, já identificadas e com suas outras características. A Figura 6, representa as amostras do Rio “F”.

Tabela 7: Identificação das duas espécies de peixes coletadas no Rio Mucajaí, no município de Alto Alegre, nomeado Rio “F”.

Amostras	Nome popular	Nome científico	Habito alimentar	Peso (g)	Comprimento (cm)
F1	Peixe cachorro	<i>Hydrolycus scomberoides</i>	Piscívoro	245	28
F2	Peixe cachorro	<i>Hydrolycus scomberoides</i>	Piscívoro	270	29
F3	Peixe cachorro	<i>Hydrolycus scomberoides</i>	Piscívoro	290	30
F4	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri</i>	Onívoro	170	16,5
F5	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri</i>	Onívoro	140	16,5
F6	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri</i>	Onívoro	115	15
F7	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri</i>	Onívoro	95	15,5
F8	Piranha Caju	<i>Pygocentrus nattereri</i>	Onívoro	75	14,8

Fonte: Os autores.

Figura 6: Amostras das duas espécies de peixes (F1 – Peixe cachorro e F5 – Piranha caju) coletadas no Rio “F”.



Fonte: Os autores.

TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Após a coleta e identificação dos peixes, foram retiradas amostras das vísceras limpas, juntamente com os rins para a análise. As amostras foram colocadas em um recipiente de plástico que foi fechado e levado para refrigeração imediata para conservação das amostras e evitar possíveis contaminações. As amostras foram conservadas em freezer e levadas congeladas para serem analisadas no Laboratório de Espectrometria Atômica e de Massa da Universidade Federal de Santa Catarina – LEMA/LARES/UFSC.

No laboratório de química analítica LEMA/LARES da UFSC, essas amostras foram descongeladas, trituradas, maceradas e colocadas em tubos Falcon novos para evitar possíveis contaminações. Esse processo foi feito separadamente para cada amostra.

INSTRUMENTAÇÃO

Para determinação por espectrometria de fluorescência atômica foi utilizado um espectrômetro de fluorescência atômica *Mercur Duo* (Analytik Jena, Jena, Alemanha). Para o processo de digestão das amostras foi utilizado o bloco digestor, com sistema fechado, com frascos de *teflon* e tampas rosqueáveis, em todas as pesagens uma balança analítica foi utilizada.

REAGENTES, PADRÕES E AMOSTRAS

Todos os reagentes utilizados possuem grau de pureza analítico. A água foi deionizada em sistema Milli-Q a uma resistividade de 18,2 M Ω cm. O destilador de quartzo foi utilizado na purificação por dupla destilação do ácido nítrico 65% e ácido clorídrico 37%. O cloreto estânico foi utilizado para a geração de vapor por CV AFS. O permanganato de potássio é utilizado no processo para a estabilização do Hg²⁺ no método, o cloridrato de hidroxilamina serviu para eliminar o excesso de permanganato de potássio. O padrão aquoso de 1000 mg L⁻¹ Hg foi utilizado como solução estoque para as curvas de calibração que teve faixa de concentração de 50 a 1000 ng L⁻¹ em meio 1% v/v HNO₃, um branco de mesma concentração ácida foi considerado na calibração. Também foi utilizado o material de referência certificado DORM-3 (*Fish Protein Certified Reference Material for Trace Metals*) e a amostra do estudo, as vísceras e o filé do peixe, que veio do estado de Roraima para o estudo e determinações.

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Primeiro foram pesados 0,1000 g de cada amostra e 0,1000 g da DORM 3, diretamente nos frascos de *teflon*, foi adicionado 3ml de HNO₃ bidestilado 65% v/v e 2ml de H₂O₂ 35% v/v. Assim, as amostras foram para o bloco digestor por 1 hora e 30 minutos e depois ficaram resfriando naturalmente por 2 horas. Após o resfriamento a amostra foi transferida para frascos tipo Falcon e avolumada para 50mL e em seguida foi mantida refrigerada até a análise.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram analisadas 44 amostras de filé e 29 amostras de vísceras, todas as amostras foram feitas em duplicatas de preparo, nas mais de 15 espécies diferentes que foram coletadas em cinco pontos distintos do estado de Roraima.

O número de amostras variou em relação aos pontos de coleta. As concentrações de mercúrio total encontradas nos peixes também variaram muito dependendo da região e tamanho dos peixes, além do hábito alimentar também influenciar.

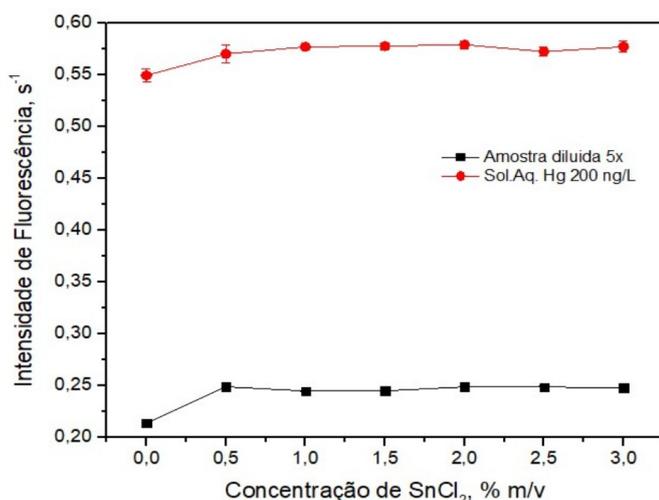
Como a técnica de Florescência atômica é extremamente sensível, com uma faixa de calibração da ordem de ng L^{-1} , as amostras precisam ser totalmente líquidas para não danificar ou entupir o equipamento, por isso se faz necessária a técnica de digestão das amostras.

No instrumento existem três vias de transporte, uma para o ácido (HCl), outra para o agente redutor (SnCl_2) e a última para a amostra. Assim foram feitas as otimizações para avaliar a concentração que melhor cabia para formação do vapor de Hg, antes de iniciar as análises das amostras o cloreto estanoso passou por um borbulhamento de ar comprimido com Argônio por 20 minutos.

A Figura 7 apresenta a otimização do agente redutor o cloreto estanoso (SnCl_2). O cloreto estanoso precisa de HCl para solubilizar então em cada concentração de SnCl_2 estudada a concentração de 2% v/v HCl foi utilizada no preparo da solução de agente redutor.

Pode-se perceber que a partir de 0,5% m/v de SnCl_2 , tanto a amostra como a solução aquosa apresentam mesmo comportamento de estabilidade em toda faixa de concentração estudada. Considerando garantir que haja quantidade de agente redutor adequada para amostras diversas a concentração de 2,0% m/v de SnCl_2 solubilizado com 2% v/v HCl foi considerada a condição ótima.

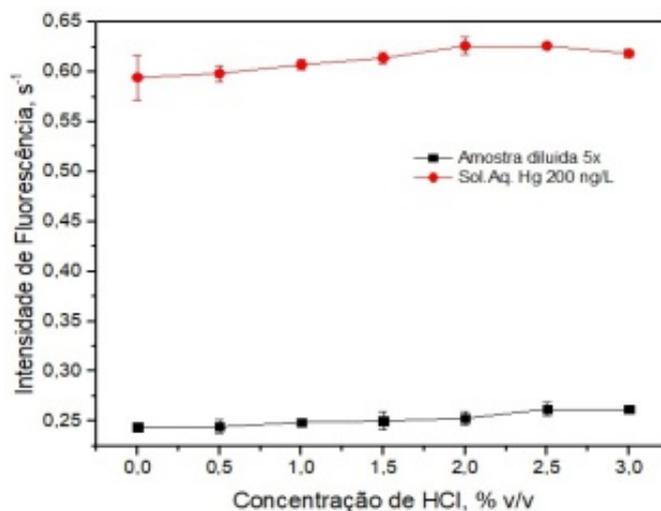
Figura 7: Otimização da concentração de SnCl_2 , realizada considerando uma (---) solução aquosa Hg 200 ng L^{-1} e (■) amostra de tecido de peixe digerida diluída.



Fonte: Os autores.

Realizou-se também a otimização da concentração de HCl, que tem como função promover a formação do vapor atômico de Hg (Figura 8).

Figura 8: Otimização da concentração de HCl reacional realizada considerando uma (---) solução aquosa Hg 200 ng L^{-1} e (■) amostra de tecido de peixe digerida diluída.



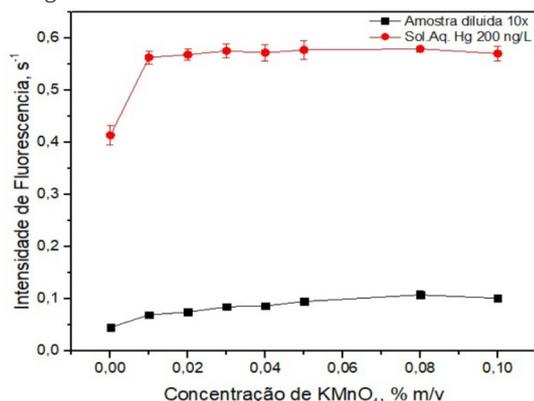
Fonte: Os autores.

Para a geração de vapor é de fundamental importância que o meio seja ácido, para fornecer H^+ para o íon mercúrio, e gerar o vapor atômico. Pode-se perceber com os resultados da Figura 8 que há um perfil crescente até 2,0% v/v HCl, acima desta concentração, percebe-se uma tendência a estabilidade para ambos, amostra e solução aquosa. A condição de 2,5% v/v HCl, foi selecionada como ótima no método proposto.

A otimização do agente oxidante para garantir a estabilidade do Hg^{2+} antes da reação com o agente redutor para a formação do vapor atômico (Figura 9). Pode-se perceber que a mínima concentração de KMnO_4 já proporciona um aumento da intensidade de sinal, tanto a amostra como a solução aquosa apresentam mesmo comportamento de estabilidade em toda faixa de concentração estudada. Considerando garantir que haja quantidade de agente oxidante adequada para amostras diversas, a concentração de 0,08% m/v de KMnO_4 foi considerada a condição ótima.

Considerando as otimizações os parâmetros reacionais de geração de vapor frio: (0,08% m/v de KMnO_4 ; 2,50% v/v de HCl reacional e 2,0% m/v de SnCl_2 + 2,0% v/v HCl) os parâmetros de mérito da metodologia proposta foram obtidos e encontra-se mostradas na Tabela 8.

Figura 9: Otimização de $KMnO_4$, realizada considerando uma (---) solução aquosa Hg 200 $ng L^{-1}$ e (---) amostra de tecido de peixe digerida diluída.



Fonte: Os autores.

Tabela 8: Parâmetros de mérito obtidos para a metodologia otimizada para a determinação de Hg em amostra de peixe por AFS.

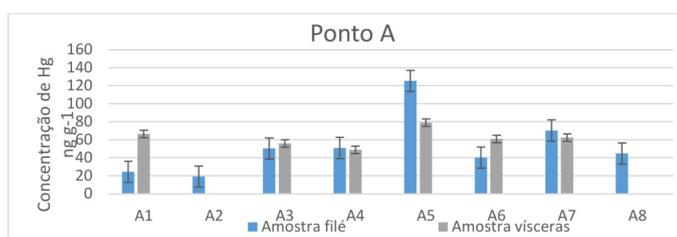
Faixa de calibração ($ng L^{-1}$)	0 – 1000
Coefficiente angular s ($L \mu g^{-1}$)	0.0026
R	0,9999
LOQ ($ng g^{-1}$)	3
LOD ($ng g^{-1}$)	1
RSD	11%

Fonte: Os autores.

Logo em seguida foram feitas as análises das amostras de filé e vísceras, através da técnica de espectrometria de fluorescência atômica. Nos gráficos a seguir estão apresentadas as concentrações encontradas em cada ponto de coleta.

O maior peixe e mais pesado (A5) do local A, apresentou o maior nível de concentração de mercúrio de 125 $ng g^{-1}$, comparado aos outros peixes coletados no mesmo local, expostos no gráfico 1.

Gráfico 1: Ponto de coleta “A”.

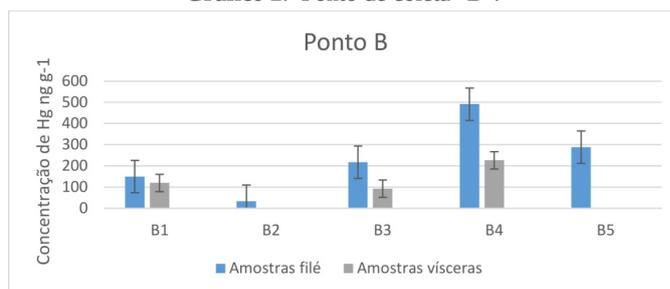


Fonte: Os autores.

No local B (gráfico 2), de cinco amostras de filé, apenas uma ficou abaixo da concentração de 119 $ng g^{-1}$, que foi a amostra B2 com 33 $ng g^{-1}$ de Hg, que também era a única amostra com peso menor que 100g. Podemos observar, por exemplo, que a Piracatinga que é um peixe carnívoro teve uma concentração de 500 $ng g^{-1}$ de Hg no filé, sendo permitido até 1000 $ng g^{-1}$, ou seja, um valor muito alto, levando em consideração que o Hg é um

elemento bioacumulável.

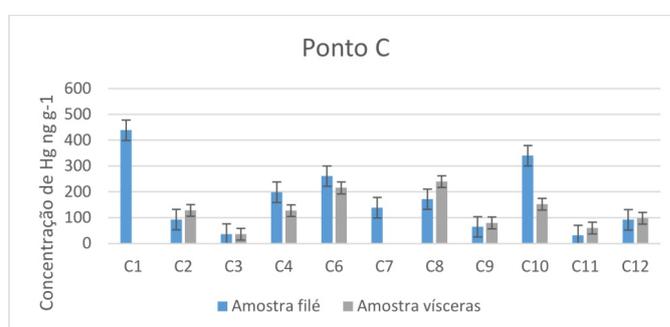
Gráfico 2: Ponto de coleta “B”.



Fonte: Os autores.

No local C (gráfico 3), de 11 amostras de filé, cinco ficaram abaixo da concentração de 100 $ng g^{-1}$. Observou-se que a amostra C1, estava com uma concentração de 438 $ng g^{-1}$, sendo um peixe carnívoro, é aceitável esse valor, mesmo sendo uma concentração muito alta.

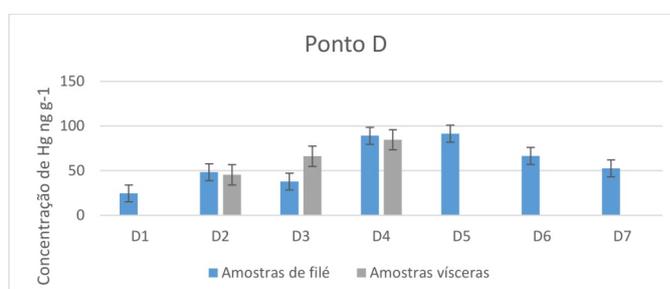
Gráfico 3: Ponto de coleta “C”.



Fonte: Os autores.

As amostras tanto de filé quanto as vísceras do local D (gráfico 4), não apresentaram concentrações maiores que 100 $ng g^{-1}$ de Hg, um dos fatores que pode ter influenciado é que ainda eram animais em fase de crescimento e não adultos. Nos parâmetros do ministério da saúde o nível de Hg em um peixe não predador seria de 500 $ng g^{-1}$ a amostra C10 de filé chega bem próximo com uma concentração de 340 $ng g^{-1}$.

Gráfico 4: Ponto de coleta “D”.



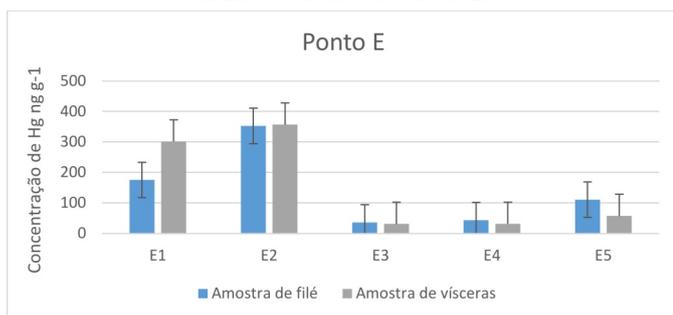
Fonte: Os autores.

No ponto E (gráfico 5), os animais eram todos adultos e as maiores concentrações nas amostras de

filé foram nos peixes E1 (175,74 ng g⁻¹) e E2 (352,78 ng g⁻¹), sendo animais predadores, as concentrações estão em níveis aceitáveis.

As amostras de vísceras dos peixes E1 (301,22 ng g⁻¹) e E2 (356,69 ng g⁻¹) apresentaram uma concentração maior em relação às amostras de filé das mesmas amostras, conforme observado nas informações apresentadas acima. Nas amostras E1 e E5 a concentração de Hg duplicou em relação às amostras de filé.

Gráfico 5: Ponto de coleta “E”.



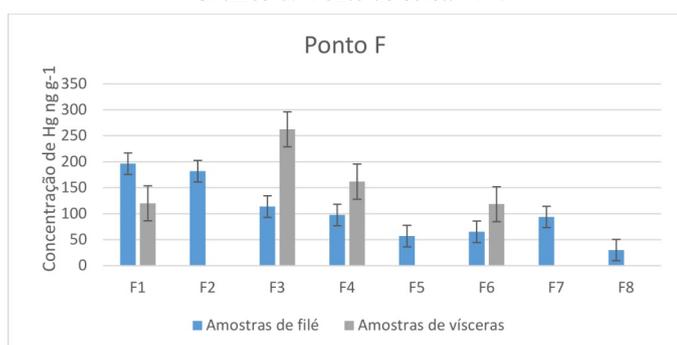
Fonte: Os autores.

Na localização do ponto F (gráfico 6), tivemos amostras adultas e não adultas, com concentrações que variam de 30 ng g⁻¹ até 196 ng g⁻¹ de Hg em amostras de filé. Todas as concentrações de Hg nas amostras de vísceras foram maiores que 115 ng g⁻¹. Em exceção da amostra das vísceras de F1, as demais concentrações de Hg nas vísceras duplicaram nas demais amostras nesse ponto de coleta.

De 30 amostras de vísceras, em 12 delas a concentração de Hg foi maior que nas amostras de filé.

Levando em consideração os dois maiores teores de Hg em cada local de coleta, de 12 amostras, quatro eram com hábitos alimentares piscívoros, três carnívoros, dois onívoros, dois planctívoro e um detritívoro, ou seja, onde os níveis de Hg estão mais elevados, 83% são de peixes predadores.

Gráfico 6: Ponto de coleta “F”.



Fonte: Os autores.

Os peixes com maiores incidências de mercúrio, em mais de 50% das amostras tiveram mais de 100 ng g⁻¹ de mercúrio nas amostras, foram nos rios dos pontos B (Rio Mucajaí), C (Rio Branco), F (Rio Mucajaí). Observa-se que de três pontos, dois são no Rio Mucajaí. Devido à falta de levantamento de dados de consumo de peixes no estado de Roraima, não temos como afirmar quais as espécies são mais consumidas e comparar esses dados com os teores altos ou baixos de mercúrio.

CONCLUSÃO

Com base no que foi exposto nesse trabalho, pode-se compreender que a contaminação por mercúrio no meio ambiente ainda é um fato preocupante, constatou-se que os maiores níveis de contaminação por mercúrio em peixes coletados no estado de Roraima, para fins de análise desse trabalho, foram encontrados em peixes já adultos.

Deve-se levar em consideração que o mercúrio presente no ecossistema é advindo não somente da mineração (garimpo) nas terras amazônicas, mas também de mercúrio que estão no solo de origem natural, deposição de mercúrio de origem antrópica ou até mesmo de transporte atmosférico.

Mesmo algumas concentrações sendo bem altas e preocupantes pelo fato de o mercúrio ser um elemento bioacumulável, e que no estado de Roraima os peixes de rios fazem parte da alimentação da população constantemente, o teor de mercúrio encontrado nas amostras está dentro dos parâmetros de valores permitidos pelo Ministério da Saúde, que estabelece o valor de 500 ng g⁻¹ de Hg permitido para peixes não predadores, e em peixes predadores esse valor é até 1000 ng g⁻¹.

Em relação as concentrações nos pontos de coletas, pode-se identificar que os pontos de coleta B e C apresentaram as maiores concentrações de Hg nas amostras de filé.

Os resultados indicam uma certa negligência por parte do governo estadual e federal quanto às situações da saúde pública e do meio ambiente. É preciso aplicar fiscalizações severas e mais efetivas, a fim de garantir que não haja invasão de terras e degradação do meio ambiente.

Como uma política de boas práticas o governo teria que fazer um monitoramento das espécies de

peixes, principalmente as espécies predadoras, que é uma prática de fundamental importância para se ter uma base de dados sobre a exposição dos seres humanos ao mercúrio através da alimentação. O mais apropriado seriam estudos com um maior número de coletas, em outros locais nas mesmas regiões, por ano, através de análises não somente de peixes, mas também de sedimento e água. Destaca-se ainda que essas análises foram realizadas no período atual mais intenso do garimpo em terras indígenas de Roraima.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, J.A.; SANTANA, A.C.; SILVA, I.M.; BOTELHO, M.N.; CONDURÚ NETO, J.M.H. Características comportamentais do consumidor de peixe no mercado de Belém. Boletim Técnico Científico Cepnor. Pará- Belém. 2007.

BRASIL. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Brasília, DF: Centro Gráfico, 1988. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicaocompilado.htm>. Acesso em: 23 fevereiro 2023.

BRASIL. 2010 MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA (MAPA). Boletim estatístico da pesca e aquicultura: Brasil 2010. Brasília: MPA, 2010. 29p.

BRITO et, al., Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Curitiba. 2003.

CAHETÉ, F.L.S. A extração do ouro na Amazônia e suas implicações para o meio ambiente. Pará, 1995.

CAI, Y. Atomic Fluorescence in Environmental Analysis. Florida International University, Miami, USA, 2000.

COSTA, T.V.; SILVA, R.R.S.; SOUZA, J.L.; BATALHA, O.S.; HOSHIBA, M.A. Aspectos do consumo e comércio de pescado em Parintins. Boletim do Instituto de Pesca. Amazonas, 2013.

FALEIRO, F. F.; LOPES, L. M. Aspectos da mineração e impactos da exploração de quartzito em Pirenópolis-GO. Goiânia, 2010.

FARIAS, C. E. G. Mineração e meio ambiente no Brasil. Relatório Preparado para o CGEE PNUD. Outubro de 2002.

FIOCRUZ. Fundação Oswaldo Cruz. Avaliação da exposição ambiental ao mercúrio proveniente da atividade garimpeira de ouro na terra indígena Yanomami, Roraima, Amazônia, Brasil. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2016.

GOES M.A.C. de. Materiais de referência certificados (MRCs) - fator indispensável à rastreabilidade de medições. Rio de Janeiro – RJ, 2005.

GOMES, G. M.; VERGOLINO, J. R.. Trinta e Cinco Anos de Crescimento Econômico na Amazônia (1960/1995). Brasília, dezembro de 1997.

HERMANO, B. M. CONTATO E SUAS CONSEQUÊNCIAS: O CASO YANOMAMI. 10 SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOCIEDADE E FRONTEIRAS, Roraima, 2012.

IBAMA. Portaria nº 48- Período de defeso. 5 de novembro de 2007, Brasil.

ICMBio – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Avaliação nacional do risco de extinção da fauna brasileira. Brasil, 2014.

LOPES, P. L.; SANTOS G. M. Fish Commercialization in the Fairs of Boa Vista, Roraima, Brazil. American Journal of Business and Society Vol. 5, No. 2, p. 3641, 2017.

MARSHALL, W. D., Chapter 5 Atomic absorption, emission and fluorescence spectrometry: Principles and applications, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Vol. 18, p.141-178, 1997.

MAURICE-BOURGOIN, L. *et. al.* Mercury Pollution in the Upper Beni River. Amazonian Basin: Bolivia *Ambio*, 1999.

MICARONI, R. C. da C.M.; BUENO, M. I. M.S.; JARDIM, W. de F. Compostos de mercúrio revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. Departamento de Química Analítica- Instituto de Química - UNICAMP - Campinas – SP, 2000.

MINISTERIO DA SAUDE. Contaminantes químicos, Mercúrio. Brasil, 2017

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Regulamento Técnico Mercosul Sobre Limites Máximos De Contaminantes Inorgânicos Em Alimentos. Acesso: > <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/>

rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd< . Brasil, 2013.

OLIVEIRA, A. de F. M. *et. al.* Teores de metais pesados em cambissolo irrigado com água residuária doméstica e água de poço. *Rev. Ambient. Água* vol.9, RN, Brasil 2014.

RIBANI, M. *et. al.*; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quimica nova*. São Paulo, 2004.

SANTO ANTONIO ENERGIA. Peixes do Rio Madeira. Cartilha. Rondônia. 2016.

SANTOS, G. M. Peixes comerciais de Manaus. Geraldo Mendes dos Santos, Efrem J. G. Ferreira, Jansen A. S. Zuanon. 2a ed. revisada – Manaus: INPA, 2009.

SING KA, HRYHORCZUK D, SAFFIRIO G, SINKS T, PASCHAL DC, SORENSEN J, CHEN EH. Organic mercury levels among the Yanomama of the Brazilian Amazon Basin. *Ambio*. Nov;32(7):434-9, 2003. doi: 10.1579/0044-7447-32.7.434. Disponível em: [https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/14703900/#:~:text=Blood%20organic%20mercury%20levels%20among,microg%20L\(%2D1\)\)](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/14703900/#:~:text=Blood%20organic%20mercury%20levels%20among,microg%20L(%2D1))). Acesso em 15 de fevereiro de 2023.

TINÔCO, A. A. P. *et. al.* Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto, MG. Minas Gerais, 2010.

VASCONCELOS, R. R. P. Desenvolvimento e validação de metodologias analíticas para quantificação de mercúrio total e metilmercúrio em água utilizando a técnica de fluorescência atômica do vapor frio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2016. Dissertação de mestrado, 17 p.

VASCONCELLOS, A.C.S.; FERREIRA, S.R.B.; DE SOUSA, C.C.; DE OLIVEIRA, M.W.; DE OLIVEIRA LIMA, M.; BASTA, P.C. Health Risk Assessment Attributed to Consumption of Fish Contaminated with Mercury in the Rio Branco Basin, Roraima, Amazon, Brazil. *Toxics*, 10, 2022, 516. <https://doi.org/10.3390/toxics10090516>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2305-6304/10/9/516>