



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ENCADEAMENTO GEOQUÍMICO ENTRE SEDIMENTOS (SOLOS) E
CULTIVARES EM PRAIAS, ALÉM DE CABELO HUMANO DE
RIBEIRINHOS, AO LONGO DE RIOS DA BACIA DO PURUS NO
ESTADO DO ACRE E A SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL.**

**Dissertação apresentada por:
MILTA MARIANE DA MATA MARTINS**

**BELÉM
2005**



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ENCADEAMENTO GEOQUÍMICO ENTRE SEDIMENTOS (SOLOS)
E CULTIVARES EM PRAIAS, ALÉM DE CABELO HUMANO DE
RIBEIRINHOS, AO LONGO DE RIOS DA BACIA DO PURUS NO
ESTADO DO ACRE E A SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

MILTA MARIANE DA MATA MARTINS

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **10 / 06 / 2005**

Comitê de Tese:

MARCONDES LIMA DA COSTA (Orientador)

LUIZ DRUDE DE LACERDA

WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA

Belém

A Deus que sempre esteve a meu lado, à minha princesinha (Amanda) que desde o meu ventre já me passava força, alegria, companheirismo e amor para prosseguir nas horas de desânimo.

AGRADECIMENTOS

Registro aqui os meus sinceros agradecimentos as pessoas e instituições que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

- Agradecimentos muito especiais aos meus pais (Socorro e Nazareno), irmão (Vitor), filha (Amanda), companheiro (Francisco) e tios (Cid e Nonato) pelo apoio incondicional e estímulo permanente que nunca me faltaram com sua compreensão, amor e confiança por acreditarem em meus reais valores.
- Ao professor Dr. Marcondes Lima da Costa por sua paciência, orientação, pelas críticas e sugestões para o melhor desenvolvimento desse trabalho.
- À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo
- Ao Centro de Geociências e ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA pela utilização de sua infra-estrutura.
- Aos amigos do Grupo de Mineralogia de Geoquímica Aplicada-GMGA (Socorro, Érica, Aliane, Marciléia, Luiza, Patrícia, Alciney, Marcão, Marlis, Evandro, Ercilene, Luis Carlos, Rego, Berredo, Prof. Oscar, Thaís, Prof. Rômulo, Risete, Rosi, Kleber) pelo apoio contínuo, amizade, incentivo e espírito de companheirismo.
- Ao meu grande amigo Henrique Diniz Farias de Almeida pelo seus ensinamentos que valeram para minha vida profissional e pessoal e principalmente pela sua amizade e pelo bom humor que passou sempre pensamentos positivos nos momentos mais difíceis.
- Aos amigos do mestrado: Fabíola, Aderson, Daniele, Fábio Henrique, Fhabio, Francisco, Marcele, Denis, e Fernanda pela amizade, companheirismo, pelas conversas agradáveis, descontraídas e animadas.
- Ao Instituto Evandro Chagas-IEC por ceder o espaço laboratorial e amigos (Edílson Brabo, Kleber, Bruno, Pedro, Fabrício, Adriano, Lene, João, Rosivaldo e Edna) pelo auxílio no desenvolvimento da etapa de laboratório e amizade.

- Aos funcionários do Centro de Geociências da UFPA, da secretaria de Pós-Graduação pela atenção recebida.

Finalmente, a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para conclusão desta dissertação de mestrado.

SUMÁRIO

	Pág.
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1- INTRODUÇÃO	5
1.1- FORMAÇÃO HISTÓRICA	5
1.2- PROBLEMÁTICA	8
1.3- OBJETIVOS	10
1.3.1- Geral	10
1.3.2- Específicos	10
2- CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	11
2.1- LOCALIZAÇÃO	11
2.2- GEOLOGIA REGIONAL	12
2.3- ASPECTOS FISIOGRAFICOS	14
2.3.1- Clima	14
2.3.2- Vegetação	14
2.3.3- Solo	15
2.3.4- Relevo	16
2.3.5- Hidrografia	16
3- INTERAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS ENTRE SUBSTRATO - CULTIVAR	18
4- CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ELEMENTOS	22
4.1- MERCÚRIO	22
4.1.1- Propriedades físico-químicas	23
4.1.2- Hg na natureza	24
4.1.3- Toxicidade do Hg	25
4.1.4- Hg na Amazônia	26
4.1.5- Hg no organismo	26

	Pág.
4.2- ARSÊNIO	28
4.2.1- Propriedades físico-químicas	28
4.2.2- As na natureza.....	29
4.2.3- Toxicidade do As.....	29
4.2.4- As no organismo	30
4.3- SELÊNIO	30
4.3.1- Propriedades físico-químicas	31
4.3.2- Se na natureza	31
4.3.3- Se no organismo	32
4.4- CHUMBO	33
4.5- ZINCO	34
4.6- CRÔMIO.....	35
4.7- COBRE	35
5- MATERIAIS E MÉTODOS	37
5.1- TRABALHO DE CAMPO	37
5.1.1- Pré-campo	37
5.1.2- Campo	37
5.1.3- Amostragem	39
5.2- TÉCNICAS DE LABORATÓRIO	42
5.2.1- Preparação das amostras	42
5.2.2- Preparação dos materiais para análises químicas no Instituto Evandro Chagas - IEC	42
5.2.3- Determinação de Hg total	43
5.2.4- Determinação de As total	44
5.2.5- Determinação de Se total em sedimentos e cultivares	45
5.2.6- Composição química total: elementos maiores e traço de sedimentos e cultivares	47
5.2.7- Composição química parcial: elementos maiores e traço em folhas de milho	47

	Pág.
6- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
6.1- SEDIMENTOS PRAIANOS (SUBSTRATO DOS CULTIVARES)	50
6.1.1- Aspectos granulométricos	50
6.1.2- Aspectos mineralógicos	52
6.1.3- Composição química	58
6.1.3.1- Elementos maiores	58
6.1.3.2- Elementos traço	63
6.1.3.3- Hg, As e Se nos sedimentos	67
6.2- AS CULTIVARES	71
6.2.1- Feijão caupi (<i>Vigna unguiculata</i> (L) Walp)	71
6.2.1.1- Composição química das folhas e sementes	71
6.2.2- Milho (<i>Zea – mays</i>)	77
6.2.2.1- Composição química das folhas de milho	77
6.2.3- Hg, As e Se nas cultivares (folhas e sementes de feijão e folhas de milho)	81
6.2.4- Hg em Cabelo de humano	88
7- INTERAÇÃO SEDIMENTO (SOLO) – CULTIVAR	90
7.1- COEFICIENTE DE ABSORÇÃO BIOLÓGICA – CAB	98
7.1.1- Ca, K, Fe e Na	98
7.1.2- Elementos-traço	100
8- Hg NO SUBSTRATO-CULTIVAR-HOMEM	102
9- CONCLUSÕES	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS	Pág.
Figura 1- Barranco do rio Iaco, a montante de Sena Madureira – AC, cultivado por feijão caupi com detalhe ao fundo mostrando habitação típica de população ribeirinha.....	6
Figura 2- Plantio de feijão caupi em barrancos à margem esquerda do rio Caeté, nas proximidades da BR-364 – AC.....	7
Figura 3- Rio Caeté no período de cheia (próximo a BR-364), mostrando a influência dos sedimentos em suspensão.....	8
Figura 4- Barranco com cultivo de milho e feijão às margens do rio Iaco (a montante de Sena Madureira - AC).....	9
Figura 5- Mapa de localização do estado do Acre, com indicação dos rios Acre, Iaco, Caeté e Purus, motivo dos estudos deste trabalho.....	11
Figura 6- Praia (barra em pontal) expondo no período de estiagem os terraços aluvionares e barrancos na margem direita do rio Iaco a jusante de Sena Madureira – AC	13
Figura 7- Mapa de amostragem destacando as estações de coleta da área SELAC01 e SELAC02	38
Figura 8- Cultivo de feijão caupi em sedimentos recentes depositados em barrancos na margem esquerda do rio Acre próximo a Brasília – AC	39
Figura 9- Cultivo de milho e feijão em barrancos na margem esquerda Rio Iaco próximo a Sena Madureira-AC	39
Figura 10- Cultivo de feijão caupi em barranco à margem direita do rio Iaco, próximo a Sena Madureira – AC	40
Figura 11- Cultivo de feijão e milho em praia (barra em pontal) à margem direita do Rio Iaco, a jusante de Sena Madureira – AC	40
Figura 12- Coleta de cabelo realizada por técnicos do IEC nas cidades próximas ao rio Acre-AC	41

	Pág.
Figura 13- Ilustração do equipamento de EAA-VF/IEC, juntamente com desenho esquemático do princípio de funcionamento	44
Figura 14- Ilustração do equipamento de EAA-GH, juntamente com desenho esquemático do princípio de funcionamento	46
Figura 15- Fluxograma dos procedimentos para tratamento e análises das amostras coletadas	49
Figura 16- Distribuição granulométrica ao longo do rio Acre.....	50
Figura 17- Distribuição granulométrica ao longo dos rios Iaco, Caeté e Purus	51
Figura 18- Minerais identificados por difração de raios-x em sedimentos recentes do rio Acre entre as cidades de Assis Brasil (AS) a Porto Acre (PA), confirmando a presença de quartzo, albita, K- feldspatos e argilominerais	53
Figura 19- Minerais identificados por difração de raios-x em lâminas orientadas, glicoladas e aquecidas de sedimentos recentes do rio Acre entre as cidades de Assis Brasil (AS) e Xapuri (XA), confirmando a presença de esmectita, illita e caulinita	54
Figura 20- Minerais identificados por difração de raios-x de lâminas orientadas, glicoladas e aquecidas de sedimentos recentes do rio Acre entre as cidades de Rio Branco (RB) e Porto Acre (PA), confirmando a presença de esmectita, illita e caulinita	55
Figura 21- Minerais identificados por difração de raios-X de sedimentos recentes dos rios Iaco, Caeté e Purus entre as cidades de Sena Madureira (SM) e Manuel Urbano (MU) no estado do Acre, confirmando a presença de quartzo, albita, K-feldspatos e argilominerais	56

Figura 22- Minerais identificados por difração de raios-X de lâminas orientadas, glicoladas e aquecidas de sedimentos recentes dos rios Iaco na cidade de Sena Madureira (SM) e Purus na cidade de Manuel Urbano (MU) no estado do Acre	57
Figura 23- Normalização das concentrações dos elementos Ca, Fe, K, Na, P, Mg, Mn, Ti e Al encontrados nas praias estudadas em relação à crosta terrestre superior – CSU segundo dados de Wedepohl (1995)	61
Figura 24 - Distribuição de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , Na_2O , MgO e CaO nos sedimentos dos rios da bacia do Purus	62
Figura 25- Normalização dos elementos Ba, Zn, Co, Cr, Cu e Pb dos sedimentos dos rios da bacia do rio Purus contra crosta terrestre superior, com dados de Wedepohl (1995)	65
Figura 26- Distribuição das concentrações dos elementos Ba, Zn, Co, Cr, Cu e Pb em sedimentos de praia amostrados ao longo do rio Acre, Iaco, Caeté e Purus	66
Figura 27- Distribuição geográfica das concentrações de Hg, As e Se em sedimentos de praias e barrancos ao longo dos rios Acre, Purus e afluentes	70
Figura 28- Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K e Na em folhas de feijão amostrado ao longo dos rios Acre, Purus e afluentes	73
Figura 29- Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K e Na em sementes de feijão amostrado nos rios Acre, Iaco e Caeté	74
Figura 30- Distribuição das concentrações de Ba, Zn, Co e Cr em folhas de feijão	76
Figura 31- Distribuição das concentrações de Zn, Mo e Co em sementes de feijão	77
Figura 32- Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K, P, Mg, Mn e Ti em folhas de milho	78

	Pág.
Figura 33- Distribuição das concentrações de Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb em folhas de milho	80
Figura 34- Distribuição geográfica das concentrações de Hg e As em folhas de feijão cultivadas em praias e barrancos do Acre	85
Figura 35- Distribuição geográfica das concentrações de Hg e As em sementes de feijão	86
Figura 36- Distribuição geográfica das concentrações de Hg e As em folhas de milho	87
Figura 37- Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K e Na em amostras de sedimentos, folhas e sementes de feijão e folhas de milho cultivadas em praias e barrancos dos rios do Acre	91
Figura 38- Distribuição das concentrações dos elementos-traço em sedimentos de praias e barrancos dos rios do Acre	92
Figura 39- Distribuição das concentrações dos elementos-traço em folhas e sementes de feijão cultivadas em praias e barrancos dos rios do Acre	93
Figura 40- Distribuição das concentrações dos elementos-traço em folhas de milho cultivadas em praias e barrancos dos rios do Acre	94
Figura 41- Distribuição das concentrações de Hg, As e Se em sedimentos e cultivadas em praias e barrancos dos rios do Acre	95
Figura 42- Distribuição das concentrações de Hg em sedimentos, cultivares e cabelos de humanos em praias e barrancos dos rios do Acre ..	96
Figura 43- Distribuição das concentrações de Hg em sedimentos e cultivares plantados em praias e barrancos dos rios do Acre ...	97
Figura 44- Distribuição das concentrações de Hg em sedimentos, cultivares e cabelos de humanos em praias e barrancos dos rios do Acre .	103
Figura 45- Ilustração de plantação de feijão e milho em praia e barranco dos rios do Acre mostrando a ordem de transferência dos elementos para os cultivares	107

TABELAS	Pág.
Tabela 1- Quantidade de material coletado nas diferentes sub-áreas	41
Tabela 2- Métodos analíticos utilizados nas diversas análises químicas	48
Tabela 3- Concentração de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, TiO ₂ , Na ₂ O, MgO, CaO, P ₂ O ₅ e MnO nos sedimentos da bacia do rio Purus	60
Tabela 4- Concentrações dos elementos Ba, Zn, Cu, Cr, Pb, Co e Mo em sedimentos do Acre	64
Tabela 5- Concentrações de Hg, As, Se em amostras totais de sedimentos de praia (barras em pontal)	68
Tabela 6- Concentrações totais de Ca, Fe, K e Na em folhas e sementes de feijão	72
Tabela 7- Concentração dos elementos Ba, Zn, Mo, Co e Cr em folhas e sementes de feijão	75
Tabela 8- Concentrações dos elementos Ca, Fe, K, Na, P, Mg, Mn e Ti em folhas de milho	78
Tabela 9- Concentrações dos elementos Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb em folhas de milho	79
Tabela 10- Concentrações de Hg, As e Se em amostras de cultivares do Acre comparadas com os dados da literatura	83
Tabela 11- Concentração de Hg em cabelos de humanos nas cidades do vale do rio Acre, Iaco e Purus	89
Tabela 12- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Ca, K, Fe e Na dos cultivares de praias do Acre	98
Tabela 13- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Ba, Zn, Cu, Ca, Pb, Co, Mo, Hg e As dos cultivares de praias do Acre	100

RESUMO

O estado do Acre, situado no sudoeste da Região Amazônica é atravessado por duas grandes e importantes bacias hidrográficas da região, Purus e Juruá. São rios de água branca com vales em U nos altos cursos e com grandes planícies de inundação nos baixos e médios cursos. Durante o período de estiagem (vazante) as águas desses rios baixam expondo praias (barra em pontal) e barrancos. A população ribeirinha se beneficia destas, desenvolvendo agricultura de subsistência, cultivando milho (*Zea mays*) e feijão (*Vigna unguiculata* (L) Walp), e completando sua dieta alimentar com peixes, carne de caça e animais domésticos. O presente trabalho procurou investigar a alta fertilidade dessas praias e principalmente a inter-relação entre seus sedimentos (solos) e os cultivares e ainda com os seus ribeirinhos (via cabelo). Para isto relacionou os principais rios que constituem a bacia do Purus. Abrange as áreas à montante e à jusante das cidades de Sena Madureira (rios Iaco e Caeté), Manuel Urbano (rio Purus) e as cidades situadas no vale do rio Acre (Assis Brasil, Brasiléia, Xapuri, Rio Branco e Porto Acre). Foram assim estabelecidas 16 estações de estudo com a coleta de sedimentos de praia, folhas e sementes de feijão e folhas de milho. As amostras de sedimentos foram analisadas por difração de raios-X (DRX) para determinação mineral, para caracterização química (elementos maiores e traço) e por ICP-MS. Nas cultivares foram determinados Ca, Fe, K, Na, Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu, Pb, Hg, As e Se por água régia + ICP-MS e ativação neutrônica com o objetivo de determinar as concentrações desses elementos bem como sua transferência sedimento (solo) - cultivar.

Os sedimentos das praias estudadas são essencialmente finos, constituídos de quartzo, grãos de argilominerais (esmectita, illita e menos freqüente caulinita) e feldspatos (K-feldspatos e albita). A composição química destaca-se pelas concentrações altas de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , além K_2O , Na_2O , CaO . Essas concentrações e a dos elementos-traço estão abaixo da crosta terrestre superior (exceto Si_2O), porém acima daquelas de sedimentos de praias, mas comparável com sedimentos de rios de alta fertilidade e água branca.

Os resultados químicos obtidos para as cultivares mostram que as folhas de feijão são mais ricas em Ca e as sementes de feijão em K. Bário, Zn, Mo, Co e Cr

concentram-se mais nas folhas do que nas sementes de feijão, com exceção do Mo que se concentrou mais nas sementes. Entre Hg, As e Se apenas As mostrou significativa concentração nas cultivares, especialmente nas folhas de feijão (média de 338,3 ppb) e 10 vezes superior as sementes. Mercúrio não apresentou variação entre semente (7,7 ppb) e folha de feijão (7,1 ppb). Selênio está abaixo do limite de detecção (<20 ppb).

As folhas de milho (abertura: água régia + ICP-MS) estão mais ricas em K (média 1,97 %), além de Ca (média 0,38 %).

A inter-relação sedimentos (solo) – cultivar pode ser vista através do coeficiente de absorção biológica (CAB) que mostra a seguinte ordem decrescente de absorção: Ca > K > Na > Zn > Ba > Co > Cr > Hg > As; sementes de feijão Na > K > Ca > Zn > Co > Hg > As e folhas de milho K > Ca > Cr > Zn > Cu > Hg > As. Essa ordem de transferência pode estar representando as próprias necessidades do cultivar ou mesmo a biodisponibilidade desses elementos no ambiente praiano. Os altos valores de CABs encontrados para esses elementos nas cultivares refletem os valores relativamente elevados de (K, Ca, Mg, Zn, Ba e Cr) nos sedimentos e barrancos dos rios do Acre, refletindo assim sua alta fertilidade.

Os baixos valores de Hg nos sedimentos (solos), que também são muito baixos nas cultivares, da mesma forma que os valores altos de K, Mg, Ca, Zn e Ba transferidos para os cultivares, mostram a eficiência e forte relação química dos cultivares com a química dos solos. Também mostram que os sedimentos de praias do Acre não apontam anomalias geoquímicas naturais e nem de origem antropogênica, não podendo se enquadrar como impactados.

Os altos valores de Hg encontrados em cabelos humanos em Manuel Urbano e em parte Sena Madureira não podem ser explicados pelo consumo de sementes de feijão e milho. Uma nova fonte na dieta deve ser explorada, como aquela à base de peixes carnívoros e carne de caça.

O presente estudo confirma também o conhecimento empírico das populações que habitam os rios do Acre sobre as propriedades das praias para agricultura de subsistência.

ABSTRACT

The state of Acre is located in southwestern Amazonia and are found two bigger important hydrographic basins (Purus and Juruá). The rivers have white water and they show U- shaped valleys in the upper regions and with great floodplains in the lower areas. The water of these rivers is low during the dry season displaying beaches (point bars) and duffs. This situation benefits the population of the region who uses these areas for subsistence agriculture, cultivating mostly maize (*Zea mays*) and beans (*Vigna unguiculata* (L) Walp), and complementing the diet with fish and meat of both domestic and wild animals. This work attempts to investigate the high fertility of these beaches and mainly the correlation between the sediments (soils) and crops and between sediments and the riparian (hair samples). The main rivers which constitute the Purus basin were included in the study as the towns of Sena Madureira (Iaco and Caeté Rivers), Manuel Urbano (Purus River) and those near Acre river valley (Assis Brazil, Brasília, Xapuri, Rio Branco and Porto Acre), where beach sediments, beans leaves and seeds, and maize leaves have been studied in 16 stations. The sediments were analyzed by X-Ray Diffraction (X-RD) for mineral identification and by MS-ICP. In attempt to verify the concentrations of elements (major and trace elements) such as Ca, Fe, K, Na, Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu, Pb, Hg, As and Se and their distribution between sediment (soil) and the crops chemical composition analyses were carried out by “água régia” plus MS-ICP and neutron activation methods.

The sediments of the beaches are essentially fine with main mineralogy consisting of quartz, clay minerals (smectite, illite and less frequent kaolinite) and feldspars (K-feldspars and albite). The chemical composition shows high concentrations of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃, besides K₂O, Na₂O, CaO. The concentrations found are below of the average of earth's upper crust (except SiO₂), however, they are higher than those of beach sediments, and they are similar to those of high fertility sediments and white water rivers.

The chemical results for the crops show that the bean leaves show enrichment in Ca and in K the beans seeds. Ba, Zn, Co and Cr are more concentrated in the leaves than in the bean seeds, while Mo is more concentrated in the seeds. As shows

significant concentrations in the crops, especially in bean leaves (average of 338,3 ppb) and this is 10 times higher than in the seeds. Mercury does not show variation between bean seed (7,7ppb) and leaf (7,1ppb). Selenium is below the detection limit (20ppb).

The maize leaves show enrichment in K (average 1,97%), and Ca (average 0,38%).

The correlation between sediments (soil) and crops is analysed by coefficient of biological absorption (CBA) that shows decreasing orders of absorption: for beans leaves (Ca > K > Na > Zn > Ba > Co > Cr > Hg > As); beans seeds (Na > K > Ca > Zn > Co > Hg > As); and maize leaves (K > Ca > Cr > Zn > Cu > Hg > As). The distributions may represent the needs of the crops or even the bioavailability of these elements in the beach environment. The high values of coefficients of biological absorption for these elements in the crops reflect the relatively high values of K, Ca, Mg, Zn, Ba and Cr in the sediments and diffs of the rivers of state of Acre, thus proving their high fertility.

The low values of Hg in the sediments (soil) that are also very low in crops and the high values of K, Mg, Ca, Zn and Ba transferred to the crops show the efficiency and strong chemical relation with the soil chemistry. They also show that the beach sediments of stae of Acre do not present geochemistry anomalies of neither natural nor human origin, so we can't say that there is an environment impact.

The high values of Hg found in human hair in Manuel Urbano and in part of Sena Madureira cannot be explained by the consumption of bean seeds and maize. A new source should be investigated as a possibility being the carnivorous or fish diets of population.

The present study also confirms the empirical knowledge about the beaches properties for subsistence agriculture that the populations that live near the Acre rivers have known for a long time.

1- INTRODUÇÃO

1.1- FORMAÇÃO HISTÓRICA

“Estávamos em meio da guerra do Paraguai – 1867 -, quando a Bolívia, pela voz do seu presidente MELGAREJO, insiste em resolver a questão dos limites. O Brasil dá plenos poderes a Lopes Neto que habilmente obtém, a 27 de março de 1867, o Tratado de Ayacucho. É o Acre assim focalizado pela primeira vez” (IBGE, 1944).

A ocupação humana das terras acreanas ocorreu primeiramente pelos rios, localizando-se em suas margens a maioria das sedes municipais do Estado; “os rios estavam ali e traziam de tudo. Do homem à mercadoria, do alimento às esperanças, às notícias de um mundo longe que reclamava muita borracha” (Tocantins, 1979).

O processo de incorporação do Acre ao Brasil decorreu do desbravamento proporcionado por grandes levas de nordestinos, instigado pelo ouro negro, o látex, e fugindo da seca, que o povoaram e o fizeram produtivo, repetindo a proeza dos bandeirantes de São Paulo, que partiram em expedições para o interior nos séculos XVI e XVII. No caso do Acre, foram as secas nordestinas e o apelo econômico da borracha - produto que no final do século XIX alcançava preços altos nos mercados internacionais - que motivaram a movimentação de massas humanas oriundas do Nordeste para aquela remota região amazônica. Datam de 1877 os primeiros marcos de civilização efetiva ocorrida no Acre, com a chegada dos imigrantes nordestinos que iniciaram a abertura de seringais. Até então, o Acre era habitado apenas por índios, uma vez que a expansão luso-brasileira ocorrida na Amazônia durante o período colonial, não o havia alcançado. A partir dessa época, no entanto, a região tornou-se ativa frente pioneira, que avançou pelas vias hidrográficas: rio Acre, Purus e o Juruá (FGV,2003).

O território do Acre pertencia à Bolívia até o início do século XX, embora desde o final do século XIX a maioria da sua população fosse formada por brasileiros que exploravam os seringais e não obedeciam à autoridade boliviana, formando, na prática, um território independente e exigindo a sua anexação ao Brasil.

No final do século XIX, em pleno ápice da produção do látex, habitantes das terras acreanas e nordestinos entraram novamente em choque com os bolivianos, culminando com a assinatura do Tratado de Petrópolis em 17 de novembro de 1903, o

qual determinava que o Brasil devia pagar ao governo boliviano “uma indenização de 2 milhões de libras esterlinas” (IBGE, 1944) onde o Brasil tomava posse da região, a qual seria elevada à categoria de Estado em 1962 (Tocantins, 1979).

Problemas de fronteira também existiram com o Peru, que reivindicava a propriedade de todo o território do Acre e mais uma extensa área no estado do Amazonas, tendo tentado estabelecer delegações administrativas e militares na região do Alto-Juruá entre os anos de 1898 e 1902, e do Alto-Purus entre 1900 e 1903. Os brasileiros, no entanto, com seus próprios recursos, forçaram os peruanos a abandonar o Alto-Purus em setembro de 1903. Com base nos títulos brasileiros e nos estudos das comissões mistas que pesquisaram as zonas do Alto-Purus e do Alto-Juruá, o Barão do Rio Branco, Ministro das Relações Exteriores na época, propôs ao governo do Peru o acerto de limites firmado a 8 de setembro de 1909. Com esse ato completou-se a integração política do Acre à comunidade brasileira (Tocantins, 1979).



Figura 1- Barranco do rio Iaco, à montante de Sena Madureira - AC, cultivado por feijão caupi com detalhe ao fundo mostrando habitação típica de população ribeirinha.

Anos depois, com a queda do preço da *hévea*, os seringueiros, de maioria nordestina, puderam observar a exuberância da terra em que viviam e a partir daí começaram os cultivos nas praias no período de estiagem (IBGE, 1944).

Hoje em toda parte se vêem roçados que produzem no mínimo para o próprio consumo da população que habita às margens dos rios.

Os migrantes nordestinos introduziram além de sua cultura, muito de suas experiências agrícolas tais como o cultivo do feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L) Walp.) (Figura 1 e 2), também conhecido como feijão de praia, feijão de rama e feijão de corda, além do que é plantado nas praias e barrancos de rios do Acre (Marinho *et al.*, 2001).



Figura 2- Plantio de feijão caupi em barrancos à margem esquerda do rio Caeté, nas proximidades da BR-364 - AC.

1.2- PROBLEMÁTICA

Os rios da Amazônia, de modo geral, possuem no período chuvoso elevada energia e como consequência carregam grande carga de material que é transportada ou depositada no seu leito em planícies de inundação, originando a formação de grandes bancos de sedimentos (Figura 3). No período de estiagem estes são expostos, onde a população se beneficia em geral para o lazer.



Figura 3- Rio Caeté no período de cheia (próximo a BR-364), mostrando a influência dos sedimentos em suspensão.

No estado do Acre além de utilizar as praias para o lazer, a população ribeirinha se beneficia destas para o desenvolvimento de agricultura de subsistência, cultivando feijão caupi (*Vigna unguiculada* (L) Walp) e milho (*Zea Mays*) nelas e nos barrancos adjacentes (Figura 4). Praias e barrancos são compostos por sedimentos sílticos argilosos escuros e de alta fertilidade (Costa, 1991), fato já conhecido pelos seringueiros desde a exploração da borracha na década de 40 (IBGE, 1944).



Figura 4- Barranco com cultivo de milho e feijão às margens do rio Iaco (à montante de Sena Madureira - AC).

A partir de informações de que no Acre os moradores locais apresentavam teores elevados de Hg conforme os mineralogramas da Secretaria de Saúde do Acre, houve então a necessidade de se investigar a fonte desse metal em diferentes compartimentos ambientais (solo, sedimento e vegetal) e material biológica (tecido capilar e sangue) na população de Rio Branco (Faial, 2003).

Pesquisas desenvolvidas por Santos *et al.* (2002a) e Brabo *et al.* (2003), nesses materiais, mostraram que os peixes carnívoros apresentavam teores significativos de Hg ($1,287 \mu\text{g.g}^{-1}$), indicando ser esta a possível fonte de contaminação humana pelo metal Hg. Porém, dados de entrevistas epidemiológicas realizadas na população da área pesquisada, mostraram que os habitantes apresentam baixa ingestão de pescados, surgindo assim a necessidade de se investigar outras possíveis fontes de Hg, visto que não se conhecem fontes antropogênicas ou naturais que esclareçam essa elevada concentração desse elemento. Nesse contexto, visando estudar outras fontes

de impacto ambiental fora desenvolvido o projeto Selenmeras. Este projeto, também, objetiva estudar o comportamento geoquímico não só do elemento Hg, bem como, Se, As e outros metais nos sedimentos quaternários do Acre e nas matrizes de cultivares e cabelos humanos, avaliando a interrelação entre estes materiais e identificando as possíveis fontes de contaminação.

Sabendo-se que a população ribeirinha consome cultivares produzidos em praias e/ou barrancos, faz-se necessário pesquisar se este material também não teria alguma contribuição que esclareça o teor elevado de Hg na população, fornecendo subsídios para conhecer o comportamento deste metal e outros elementos propostos para este estudo.

1.3- OBJETIVOS

1.3.1- Geral

- Estudar a interrelação e a possibilidade de transferência dos elementos (Se, Hg e As) e outros (Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb) do sedimento (solo)/cultivar/homem em praias (barra em pontal) e/ou barrancos situados às margens dos rios Acre, Iaco, Caeté e Purus, a fim de verificar um possível impacto a saúde humana e ao meio ambiente.

1.3.2- Específicos

- Determinar as concentrações dos elementos Se, Hg, As e outros (Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb) em sedimentos (substratos), cultivares (feijão e milho) e no homem (cabelo-região occipital) que vive na região;
- Avaliar a interrelação entre sedimento (solo), cultivares e ser humano, ou seja, entender o comportamento dos referidos metais na cadeia alimentar e sua contribuição para a saúde humana e ao ambiente.

2- CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1- LOCALIZAÇÃO

A área de estudo está situada na extrema porção sudoeste da região Amazônica, nos contrafortes andinos, entre as coordenadas de latitude $7^{\circ}07'S$ - $11^{\circ}08'S$ e longitudes $66^{\circ}30'W$ - $74^{\circ}W$ (Figura 5). Possui extensão territorial aproximadamente de $153.149,9 \text{ km}^2$ e limita-se com a Bolívia (sudeste) e o Peru (oeste e sul), além do Amazonas (norte) e Rondônia (leste). O estado localiza-se no 5º fuso horário a Greenwich, duas horas mais cedo em relação à Brasília.

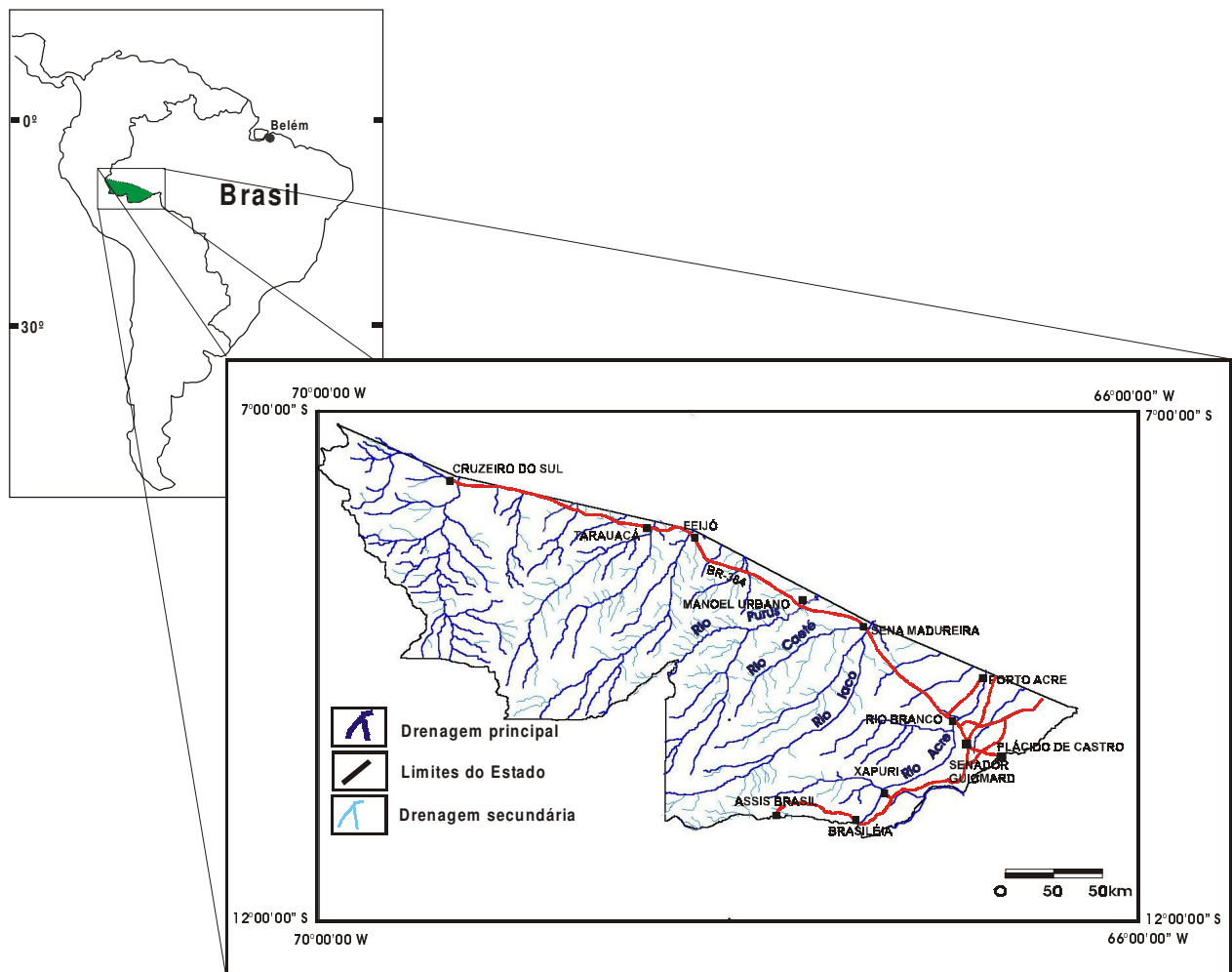


Figura 5- Mapa de localização do estado do Acre, com indicação dos rios Acre, Iaco, Caeté e Purus, motivo dos estudos deste trabalho.

2.2- GEOLOGIA REGIONAL

A região de estudo em quase toda a sua extensão é constituída de sedimentos plio-pleistocênicos da Formação Solimões (Silva *et al.*, 1976), e por depósitos holocênicos. A Formação Solimões, que aflora também nos barrancos dos rios, é constituída de sedimentos argilosos com concreções carbonáticas e gipsíferas, siltitos e arenitos finos com estratificações cruzadas. Ocasionalmente apresenta materiais carbonizados, contendo pirita e acúmulo de fósseis vertebrados e invertebrados (RADAMBRASIL, 1976). Estruturas de bioturbação são também freqüentes (Hoorn, 1993).

A Formação Solimões foi depositada em resposta a movimentos tectônicos que soergueram os Andes e como consequência inverteram o sentido da rede de drenagem, que passa a fluir para leste criando um ambiente tipicamente continental. (RADAMBRASIL, 1976). Foi assim, que depositaram-se espessos pacotes argilo-arenosos em ambiente fluvio-lacustre, que Latrubesse *et al.* (1994) consideram como leques fluviais gigantes, cujas cabeceiras estariam localizadas nos Andes.

Os sedimentos holocênicos acompanham as faixas fluviais atuais formando terraços, e depositados sobre as rochas da Formação Solimões. O contato é feito através de um conglomerado basal rico em restos ósseos de fauna antes mencionada (Costa, 2002). A drenagem atual está representada pelas bacias hidrográficas dos rios Purus e Juruá, que atravessam todo o estado do Acre, e seus vales são altamente meandantes. Os Barrancos e as praias são feições comuns características no estado do Acre. Os primeiros são esculpidos tanto em sedimentos holocênicos como da Formação Solimões e podendo expor na base e/ou em níveis isolados muitos fragmentos ósseos fósseis da fauna miocênica, os quais ocorrem em forma de lentes ou caoticamente distribuídos em sedimentos finos (Costa, 2002).

As praias por sua vez, representam estágio de deposição dos últimos anos no leito do rio e são expostos durante a vazante. São constituídos por sedimentos finos, com predominância de areia fina e silte, formados de quartzo, feldspatos e argilominerais com menos de 1% de minerais pesados. Em sua maioria formam depósitos de dimensões inferiores a dois hectares, com formas convexas,

condicionadas às margens dos meandros em continuidade lateral aos barrancos ou não. Geralmente são cobertos e parcialmente removidos a cada período de enchente, o que dá uma impressão de renovação, sua porção siltosa é a mais utilizada para pratica agrícola (Figura 6).



Figura 6- Praia (barra em pontal) expondo no período de estiagem os terraços aluvionares e barrancos na margem direita do rio Iaco à jusante de Sena Madureira - AC.

2.3- ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

2.3.1- Clima

O estado do Acre apresenta clima tipicamente tropical, quente e úmido com temperatura média anual de 24,5°C e índice pluviométrico anual, variando geograficamente de 1600 mm a 3.000 mm (ACRE, 2000). A umidade do ar varia de 80 a 95%.

Pode se distinguir duas estações ou períodos: período de estiagem, denominado verão, que ocorre entre junho a agosto e o período chuvoso, o inverno, caracterizado por precipitações intensas, normalmente de setembro a maio.

No período de maio a setembro costuma ocorrer um fenômeno conhecido pela população local como “friagem”, em decorrência de quedas esporádicas de temperatura, alcançando valores entre 10 a 15°C. Fenômeno este causado pela invasão da Massa Polar Atlântica, com origem no Atlântico Sul, que penetra para o norte através das terras baixas da Patagônia, Pampa e do vale do Paraguai, transpondo o baixo divisor das águas entre este vale e a bacia Amazônica, chegando assim até o território Acreano.

2.3.2- Vegetação

A vegetação acreana é formada por floresta latifoliada perene, a “Hiléia”, como resposta ao clima quente e úmido, com altas precipitações.

Os solos acreanos formados a partir de rochas sedimentares, abrigam uma vegetação natural composta basicamente de florestas: Tropical Densa e Tropical Aberta, que se sobressai por sua característica florística, constituindo um grande valor econômico para o Estado. Variações locais de clima e, sobretudo, mudanças topográficas e de solo são responsáveis pelo desenvolvimento de tipos diferentes de florestas e até mesmo de vegetação não florestal, que em manchas de tamanho variado, se espalham pelo Estado (ACRE, 2000).

A **tropical densa** ocorre sobre sedimentos terciários, mais precisamente em interflúvios tabulares, nos dissecados em cristas, colinas e terrenos submontanos com maior umidade relativa e maior precipitação, caracterizada por árvores que variam de 30 a 50 m de altura, onde ocorre a *Hevea brasiliensis*, espécie produtora do melhor e mais farto látex. No seu conjunto são observadas outras espécies de valor econômico, como: castanheira, aguane, balsame cedro, cumarú de cheiro, mardum vegetal, etc.

A tropical aberta ocorre principalmente em terras baixas do terciário e nos aluviões quaternários e são constituídas de palmeiras bambus e cipós. A floresta aberta de palmeira ocorre em terras baixas de arenitos terciários sobre tudo nas superfícies dissecadas. Por outro lado, floresta aberta de bambus ocorre em áreas de terras baixas do arenito terciário e arenito cretáceo da Serra do Divisor, enquanto que a floresta aberta de cipó é melhor observada nas encostas de relevo residual e aluviões quaternários (ACRE, 2000).

2.3.3- Solo

ACRE (2000) re-descreve as classes de solos feitas pelo RADAMBRASIL (1976), interpretando a quase totalidade dos anteriormente classificados como Podzólicos, Argilossolos, Alissolos, Luvissolos e Nitossolos, a partir do Zoneamento Ecológico-Econômico do Acre – ZEE/AC em 1999. Segundo ACRE (2000) as classes que tem maior ocorrência no Estado são os Argilossolos amarelos e vermelhos, Cambissolos, Gleissolos e Latossolos amarelos.

Os Argilossolos amarelos e vermelhos são os de maior expressão areal, ocorrendo desde o limite sudoeste até a extremidade noroeste do Estado, na região de Cruzeiro do Sul. Os cambissolos eutróficos, que são mais férteis, localizam-se na parte central do Estado entre os rios Iaco e Tarauacá.

Os gleissolos apresentam um bom potencial para agricultura, ocorrem em faixas estreitas acompanhando as planícies de inundação dos principais rios que drenam o estado do Acre. Enquanto que os latossolos têm sua ocorrência no extremo sudeste do Estado nos municípios de Rio Branco e das cidades de Senador Guimard e Capixaba.

2.3.4- Relevo

De acordo com ACRE (2000), o relevo principal corresponde a uma plataforma regular que desce suavemente em cotas da ordem de 300m nas fronteiras, para pouco mais de 100m nos limites com o estado do Amazonas. No extremo ocidental situa-se o ponto culminante do Estado, a Serra do Divisor, uma ramificação da serra peruana de Contamana com altitude máxima de 600m.

O relevo se apresenta bastante uniforme, não possuindo disparidades topográficas. Tendo como base esta uniformidade e a não presença de grandes desníveis altimétricos. As principais unidades morfoestruturais são: a Planície Amazônica, representada pelos terraços fluviais, que são patamares esculpidos pelos rios com declive voltado para o leito fluvial, geralmente comportando meandros colmatados ou em processo de colmatção (meandros abandonados), áreas aplainadas resultantes da acumulação fluvial periódica ou permanentemente alagadas e Planalto Rebaixado da Amazônia representado por: colinas - relevo de topo pouco convexo; cristas - relevo de topo contínuo e aguçado e interflúvios tabulares – relevo de topo aplainado (ACRE 2000).

2.3.5- Hidrografia

A hidrografia da área se apresenta bastante complexa com sua drenagem está bem distribuída. É constituída pelas sub-bacias do rio Juruá e do rio Purus, que são afluentes pela margem direita do rio Solimões. Uma das características destes rios é o paralelismo entre si e as mudanças de direção dos seus cursos devido aos mesmos terem seus leitos implantados sobre falhas e fraturas geológicas e o alto padrão meandrante (ACRE 2000).

O rio Purus tem como principais afluentes dentro do estado do Acre o rio Acre e o Iaco, enquanto o Juruá, os rios Envira, Tarauacá e Moa.

O **rio Purus** apresenta uma extensão de cerca de 3.400 Km, navegável da foz à desembocadura do rio Iaco, com origem no Alto do Fitzcarrald, no Peru. Na época das

cheias, atinge a cidade de Manuel Urbano. É também um rio bastante sinuoso rico em praias e barrancos de areias. Sua sinuosidade ou seu alto padrão meandrante já era observado e comentado no livro *Hidrografia do Amazonas e seus afluentes* por Augusto Otaviano Pinto, onde o mesmo descreve “Comparando a planta do Purus, levantada por W. Chandless com a que foi levantada 40 anos depois, pela Comissão Misto Brasileiro Peruano, verifica-se que este rio variou consideravelmente as suas incontáveis voltas, já dilatando-as, já encurtando-as, já destruindo-as, ou encurvando antigos estirões em praias recentíssimas” (IBGE, 1944).

O **rio Juruá** nasce na Serra da Contamana, apresentando uma extensão de 3.350 Km². É navegável da foz até a cidade de Cruzeiro do Sul e em época de cheias, também, é navegável até à Foz do Breu. É um rio fortemente meandrante com largas planícies de inundação e vários meandros abandonados. O seu curso das nascentes até a cidade de Cruzeiro do Sul tem direção norte-sul e daí até o seu encontro com o rio Solimões muda de direção para sudoeste-nordeste.

Os **rios Acre e Iaco** são afluentes do rio Purus, o primeiro navegável da foz até a cidade de Rio Branco, e o segundo, navegável da foz até a localidade do seringal Amapá, no município de Sena Madureira, tendo como afluentes os rios Caeté e Macauã. São rios entalhados em vale profundo, tipo V, meandrantess, com muitos barrancos altos. No período de cheia, a navegação no rio Acre atinge as cidades de Xapuri, Brasiléia e Assis Brasil.

O **rio Caeté** é afluente do rio Iaco pela margem esquerda, com vale em V e com muitos barrancos, sendo mais facilmente navegável, por barcos de pequeno porte, no período de cheia.

Em geral, os rios acreanos apresentam padrão de drenagem do tipo dendritico com direção geral sudoeste-nordeste, todos pertencentes à bacia hidrográfica do rio Solimões.

3- INTERAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS ENTRE SUBSTRATO - CULTIVAR

Na natureza, a transferência de elementos químicos em um sistema solo-planta é um processo importante governado por inúmeros fatores naturais ou antrópicos. Os fatores controladores da mobilidade e disponibilidade dos elementos em geral são de origem geológica, biológica e climática (Kabata - Pendias, 2004).

Solos são os mais importantes produtos da alteração química de rochas (Faure, 1991). Embora estas alterações químicas destruam as rochas e seus minerais, estas contribuem positivamente para existência de vida sobre a Terra.

A composição química e mineralógica dos solos depende de parâmetros ambientais (temperatura, clima, vegetação, pH, entre outros) e pelo intemperismo que atua modificando a composição química e mineralógica das rochas fontes. Assim, novos minerais se formam procurando o equilíbrio com o novo ambiente, por conseguinte elementos químicos formadores dos minerais pré-existentes são liberados, entre os quais se destacam os macros e micronutrientes das plantas (K, P, Ca, Mg, Br, Fe, Mn, Cu, Zn e Co), além de outros elementos que estejam presentes nesse ambiente (Faure, 1991).

O ambiente tropical é caracterizado climaticamente por chuvas pesadas sazonais, podendo exceder mais de 5000mm por ano em alguns casos, com períodos longos de estiagem e temperaturas elevadas promovendo alterações químicas intensas e produzindo, dependendo do tempo de atuação, solos empobrecidos em nutrientes, como o K que é um dos elementos químicos essenciais para as plantas (Fyfe *et al.*, 1983).

Em regiões tropicais, a biodisponibilidade dos nutrientes pode ser extremamente baixa, fato que terá implicações principalmente em plantas, animais e saúde humana (Dissanayake e Chandrajith, 1999). Neste ambiente de profunda lixiviação, só os elementos menos móveis como Fe, Mn, Al, Zn, Hf e os terras raras são retidos na forma de óxidos primários e secundários. Já os elementos móveis, particularmente os álcalis, alcalinos terrosos, halógenos e os elementos com pH alto, acumulam-se na base dos perfis de alteração acompanhados por ânios e oxiânios de elementos como B, Se, Mo,

V e U (Plant *et al.*, 1996). Por tanto, apenas plantas com raízes que atingem grandes profundidades se beneficiam dos nutrientes que se acumulam nesta posição do perfil.

A adsorção dos referidos metais pelas plantas a partir do solo é geralmente o primeiro passo para o transporte dos mesmos na cadeia alimentar. Desta maneira, a ação da matéria orgânica em solos empobrecidos em elementos nutricionais, tem grande importância como fixadora e fornecedora de metais incluindo os nutrientes.

A presença de matéria orgânica, de argilominerais, principalmente os de alta capacidade de troca iônica (CTC), oxi-hidróxidos secundários de Fe, Mn, responde pela maior ou menor disponibilidade de elementos necessários a vida das plantas.

Segundo Melo *et al.* (2004), as concentrações normais de metais pesados em plantas que se desenvolvem em diversos solos não poluídos apresentam grande variação para cada elemento. A mobilidade de metais em plantas é governada por diversos fatores como pH, estado de oxi-redução, competição de cátions, hidrólise, polimerização e formação de sais insolúveis: fosfatos, oxalatos, etc (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Os metais são incorporados as plantas através das raízes, que retiram do solo os nutrientes, sendo transportados junto com a seiva bruta pelo xilema e distribuído por toda a planta, chegando as folhas, ao sistema de transporte e produção do pólen e assim por diante. Assim, o transporte dos elementos à longa distância (da raiz às folhas, por exemplo) faz-se através do xilema e a redistribuição de um local onde o elemento se acumula para outro (de uma folha velha para uma folha nova, por exemplo), faz-se através do floema.

De modo geral, a incorporação primeiramente de elementos traços pelas plantas deve-se ao intemperismo, erupções vulcânicas, queima de combustíveis fósseis, processamentos industriais de minérios e metais, lixiviação dos rejeitos urbanos, da excreção de animais e seres humanos e da decomposição da vegetação e dos organismos mortos (Förstner & Wittman, 1983; Lasheen, 1987 *apud* Espinoza, 1994¹).

Em alguns sistemas metal-planta, o metal tende a se acumular nas raízes, enquanto que em outros o mesmo pode se acumular em outros órgãos como caule, folha ou fruto. Em cultivo de feijão, por exemplo, o Cd costuma acumular-se no sistema radicular. O sistema de transporte de íons dentro dos tecidos e órgãos das plantas

¹ LASHEEN, M. R. 1987. The distribution of trace metals in aswan High Dam reservoir and River Nile ecosystem. In: HUTCHINSON, T. C. & Sons on Behalf of the environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU). Cap. 15, p. 235 – 254.
FÖRSTNER, U & WITTMAN, G. T. W. 1993. Metal Pollution in the aquatic environment. 2 ed. Berlim, Springer – Verlag. 486p.

envolve geralmente vários processos, tais como: movimento no xilema e no floema; armazenamento, acúmulo e imobilização (Melo *et al.*, 2004).

A distribuição e acúmulo de contaminantes metálicos variam consideravelmente para cada elemento, espécie de planta e fase de crescimento. (Marques *et al.*, 2001). Plantas com altas concentrações de metais podem causar toxicidade aos animais, quando usadas em sua alimentação. Todavia, as plantas possuem uma certa capacidade de controlar a absorção e translocação dos metais pesados em seu interior (Kabata - Pendias, 2004).

As plantas podem atuar como um receptor passivo de metais pesados, mas também podem controlar sua absorção e translocação através das reações fisiológicas apropriadas. Geralmente, os metais pesados podem ser acumulados nos seus tecidos, devido a sua grande habilidade de adaptação às várias mudanças químicas do ambiente. Por conseguinte, as plantas são consideradas como um reservatório dos elementos metálicos presentes no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A absorção dos metais pesados pode ocorrer via foliar na seqüência cutícula; epiderme superior; mesófilo e epiderme inferior. Desta forma, metais pesados presentes na atmosfera podem se depositar e então serem absorvidos, como ocorre, por exemplo, com o Pb (Melo *et al.*, 2004).

A atmosfera é um importante meio de transporte de metais pesados de diversas origens, podendo ocorrer contaminação de solos localizados a vários quilômetros do local de emissão. Os metais pesados se encontram no ar como partículas aerossol com tamanho variado (0,005-20 μm). No entanto, a maioria das partículas se encontra entre 0,1 a 10 μm de diâmetro, com tempo médio de permanência na atmosfera de 10 a 30 dias (Nriagu & Pacyna, 1988).

As plantas ao serem ingeridas disponibilizam metais aos seres humanos e outros seres vivos, ambos diretamente relacionados à cadeia alimentar. Com isso é necessário efetuar correlações entre os metais e esses fatores (geológicos, biológicos e climáticos) para verificar se há influência individual ou combinação de vários fatores.

A influência e distribuição geoquímica dos elementos na saúde humana têm bastante expressão nas regiões tropicais tendo em vista que a maioria das pessoas vive em contato muito íntimo com ambiente natural, obtendo água e comida

diretamente das vizinhanças. Por conseguinte, em função da fração geoquímica pronunciada de elementos é possível delinear claras províncias geoquímicas com boa correlação de geoquímica-saúde-ambiente (Dissanayake e Chandrajith, 1999).

4- CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ELEMENTOS

4.1- MERCÚRIO

O elemento Hg é conhecido há muito tempo. As primeiras evidências foram encontradas na antiga China onde o Hg e seu principal minério o cinábrio (HgS) foram utilizados para prolongar a vida e na preparação de tintas vermelhas (Kaiser & Tölg, 1980). Assim como: Egito, Asíria, Pérsia e outras (Silva Velásquez, 1995).

Os gregos chamaram o metal de *Hidrargiro*, do grego Hydro, elemento de composição com o sentido de água, mais árgyros = prata (no latim: argentum = prata). Já os romanos transcreveram essa expressão para o latim como *Hidrargyrum*. Posteriormente os árabes utilizaram a denominação azougue, ainda hoje empregada popularmente (Espanol Cano, 2001 *apud* Azevedo, 2003²).

O homem pré-histórico para executar seus desenhos sobre as paredes das cavernas em que habitava, ou nos objetos de argila e em suas pinturas faciais, se serviu de uma pedra vermelha, o cinábrio, demonstrando assim, que é bastante antiga a relação entre o homem e o mercúrio (Azevedo & Chasin, 2003).

Como citado o Hg já era utilizado na medicina desde a época de Aristóteles até a idade média. Os antigos chineses acreditavam que o cinábrio e o Hg tinham propriedades medicamentosas que prolongavam a vida (Azevedo & Chasin, 2003).

Em meados do século XII, o Hg foi a primeira entidade química a ser objeto de legislação para controle de doenças em trabalhadores (Knight, 1975). O Hg continuou sendo aplicado na medicina há mais de 3000 anos, para o tratamento de doenças de pele, sífilis e como “ungüentos medicinais”. No século XIX ficou demonstrada a ação anti-séptica do cloreto de Hg (HgCl₂) e, no início deste século foram descobertos seus efeitos diuréticos e quimioterápicos. Atualmente, devido aos problemas colaterais causados pela toxidez dos compostos de Hg os medicamentos este metal perderam sua utilidade (Silva Velásquez, 1995).

A natureza física e química exatas do Hg permanecia desconhecida e misteriosa até o final da Idade Média. Vários investigadores e inclusive os alquimistas se encantavam pelo enigmático material maleável. Até meados do século XVIII, o Hg, juntamente por sua natureza líquida, ainda não tinha sido classificado como metal:

² ESPANOL CANO, S. Toxicología Del Mercurio. Actuaciones preventivas en sanidad laboral ambiental. In: jornada internacional sobre el impacto ambiental del mercurio utilizado por la minería aurífera artesanal en Iberoamerica, 2001, lima. **Anais eletrônicos...** Lima, 2001. Disponível em: <http://www.gama-peru.org/jornada-hg/espanol.pdf>. Acesso em 17 set, 2002.

somente a partir desse século suas propriedades físico-químicas foram descritas (Queiroz, 1995).

Hoje, conhece-se melhor os efeitos nocivos dos compostos orgânicos do metal para a saúde humana e outros animais, isto, em virtude de lamentáveis episódios como o de Minamata no Japão (Azevedo, 2003).

4.1.1- Propriedades físico-químicas

O Hg é o único metal encontrado na forma líquida em condições de temperatura e pressão normais, formando vapores incolores e inodoros. Um metal prateado brilhante que apresenta ponto de fusão (P.F.) de 38,9°C. É o único elemento além dos gases nobres, cujo vapor é monoatômico à temperatura ambiente. O Hg sólido é mole e dúctil. Elemento químico de número atômico 80, massa atômica 200,59 e peso específico de 13,55 g/cm³. Juntamente com o cádmio e o zinco, encontra-se no grupo IIB da Tabela Periódica dos elementos. O átomo de Hg apresenta cinco níveis eletrônicos completos (2, 8, 18, 32, 18) e um incompleto com 2 elétrons, exibindo valência de 2+. Sua configuração eletrônica é [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s². Por ser muito volátil, pode se apresentar em 3 estados de oxidação, além do estado elementar (Hg metálico), ele pode existir em duas formas oxidadas: 1+ (íon mercuroso, Hg₂²⁺) e 2+ (íon mercúrico, Hg²⁺). O íon mercuroso, na verdade, é constituído pela associação de dois átomos de Hg, cada um tendo perdido um elétron, o que resulta na valência aparente de 1+. Esse íon é bastante peculiar, pois combina um duplo íon não apenas em soluções, mas também em seus compostos que ocorrem no estado sólido e gasoso (Azevedo, 2003).

Estes dois últimos, mercuroso e mercúrico, formam diversos compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os compostos formados a partir do Hg II são mais abundantes que aqueles formados a partir do I e são encontrados na forma de cloretos e nitratos, dentre outros (Azevedo & Chasin, 2003).

Especiações foram propostas por Lindqvist *et al.* (1984) *apud* WHO (1998³), que dividiram os compostos mercuriais em: a) voláteis: Hg elementar (Hg⁰); metilmercúrio (CH₃)₂Hg; b) espécies solúveis em água (relativamente particulada): Hg²⁺, HgX₂, HgX₃⁻,

³ LINDQVIST, P. 1984. A remark on the conformal capacity of Grötzdch's condenser in space. Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A. I. 9. 141-144.

HgX_4^{2-} (onde $\text{X}=\text{OH}^-$, Cl^- ou Br^-), HgO em partículas aerossóis, complexos de Hg^{2+} com ácidos orgânicos; c) espécies não-reativas: CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH e outros compostos organomercuriais $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgS e Hg^{2+} , ligados ao enxofre em fragmentos de matéria húmica.

4.1.2- Hg na natureza

O Hg ocorre no meio ambiente associado a outros elementos químicos, formando compostos inorgânicos ou sais.

A forma mais volátil dos compostos mercuriais é o Hg elementar, porém, o dimetilmercúrio também pode volatilizar-se. Alguns complexos como o HgCl_2 e o CH_3HgCl podem apresentar-se na forma gasosa sendo relativamente estáveis em água de chuva ou na neve, além de águas de rios. A forma mais freqüentemente encontrada na água do mar é o HgCl_4^{2-} (Azevedo & Chasin, 2003).

O Hg não é muito estável em sistemas naturais, o Hg^{2+} na grande maioria está associado ao enxofre, o qual forma o sulfeto que não é considerado tóxico (Mesquita *et al.*, 2000). Este metal pode, também, ser encontrado na forma de compostos organometálicos. Muitos destes compostos têm importância no uso diário tanto na indústria como na agricultura (Cardoso *et al.*, 2002).

A fonte de Hg está associada aos vulcões, evaporação dos oceanos, emissão de gases da crosta terrestre, evapotranspiração da cobertura vegetal, intemperismo dos minerais (Wotruba *et al.*, 1998).

As fontes antropogênicas caracterizam pela baixa amplitude, quando comparadas com as naturais, porém significativamente mais intensas por seu caráter pontual, destacando-se assim dentre as fontes antropogênicas: a queima de combustíveis fósseis, as indústrias de cloro-soda, equipamentos eletrônicos, fabricação de tintas, etc. Alguns compostos de Hg têm sido utilizados na agricultura, principalmente como fungicidas. Embora o uso industrial do mercúrio tenha sofrido reduções, recentemente, devido a um controle mais efetivo, altas concentrações ainda estão presentes nos sedimentos associados a aplicações industriais deste metal (Bezerra, 1991).

Os compostos mercuriais tendem a apresentar solubilidade em água bastante variada. Por exemplo, o Hg elementar a 30°C apresenta uma solubilidade de 2µg/L; o cloreto mercurioso a 25°C, 2mg/L; o cloreto mercúrico a 20°C, 69 g/L. A solubilidade do cloreto de metilmercúrio em água é maior que a do cloreto mercurioso em aproximadamente três ordens de grandeza, devido à alta solubilidade do cátion metilmercúrio em água. A solubilidade em água aumenta na seguinte ordem: mercúrio elementar < cloreto mercurioso < cloreto de metilmercúrio e cloreto mecúrico (Azevedo & Chasin, 2003).

4.1.3- Toxicidade do Hg

O Hg é considerado um poluente de alto risco, sendo regulado pela US-EPA (United States Environmental Protection Agency). A preocupação a respeito da poluição do Hg surge dos efeitos à saúde decorrentes da exposição por Hg metilado, que causa grandes danos a saúde devido a sua alta toxicidade, é em geral encontrado na água e alimentos aquáticos. De acordo com estudos recentes estima-se que exista de 6.000 a 10.800 tons de mercúrio na troposfera e nas massas de água, respectivamente (Lin & Penkonen, 1999).

Hg inorgânico pode ser convertido em metilmercúrio e dimetilmercúrio pela ação de microorganismos (bactérias metanogênicas). Resultante da transformação, ocorrida quando bactérias presentes no ambiente ao se sentirem prejudicadas pela presença do Hg, transformam o Hg livre no ambiente em metilmercúrio na tentativa de elimina-lo (Wasserman *et al.*, 2001).

Ficando estabelecido então, que no processo de contaminação das populações humanas a presença de Hg inorgânico no meio ambiente é um aspecto secundário, sendo necessário ocorrer a metilação. (Bahia, 1997) particularmente nos sedimentos.

A biomagnificação do Hg inorgânico em metilmercúrio representa um sério risco ambiental visto que ele se acumula na cadeia alimentar aquática por um fenômeno chamado bioamplificação, isto é, a concentração do metal aumenta à medida que ele avança nos níveis tróficos. Portanto, por ter a capacidade de permanecer por longos períodos nos tecidos do organismo, este elemento poderá ser encontrado nos peixes

predadores da extremidade da cadeia em concentrações elevadas, culminando, finalmente, no regime alimentar dos humanos (Boening, 2000; Bahia, 1997).

4.1.4- Hg na Amazônia

Desde a década de setenta várias técnicas de extração de ouro, utilizando amalgamação com Hg, têm sido desenvolvidas na Bacia Amazônica. Em associação com a garimpagem, vem ocorrendo intenso desmatamento para o desenvolvimento da agricultura. O Hg lançado no ecossistema aquático, proveniente das atividades garimpeiras e a lixiviação dos solos, após o desmatamento são considerados os principais fatores para a contaminação deste ecossistema (Roulet, *et al.*, 1998a; Amorin, *et al.*, 2000). Estudos realizados na região do rio Tapajós, um dos grandes afluentes do rio Amazonas, têm demonstrado que o mercúrio está presente em todos os compartimentos do meio ambiente. O processo de biotransformação do mercúrio inorgânico em orgânico (metilmercúrio) nos ambiente aquáticos é bem conhecido o que torna viável a exposição e contaminação humana pelo consumo de peixes contaminados (Roulet *et al.*, 1998b).

Na região do rio Tapajós, onde o peixe é a principal fonte diária de alimento, os níveis de metilmercúrio, medidos em raiz de cabelo, variaram de alguns $\mu\text{g/g}$ até mais de $150 \mu\text{g/g}$ (Lebel *et al.*, 1996). O patamar a partir do qual os primeiros sinais clínicos e sintomas de contaminação mercurial podem ocorrer é de $50 \mu\text{g/g}^{-1}$ (WHO, 1990).

4.1.5- Hg no organismo

O Hg sob forma líquida é muito pouco absorvido pelo trato gastro-intestinal, sendo assim considerado não nocivo. Por outro lado, seus vapores quando inalados, podem facilmente atravessar a membrana alveolar até atingir a circulação sanguínea. No sangue, fígado e rins o mercúrio é oxidado à forma divalente (mercúrio iônico) pelo complexo chamado hidrogênio peróxido catalase. Segundo Amorim *et al.*, (2000) este tipo de mercúrio representa a maior fonte de intoxicação verificada em laboratórios industriais e de pesquisa.

O sistema nervoso central é o alvo principal do metilmercúrio, onde afeta, principalmente, áreas específicas do cérebro, como cerebelo e lobos temporais. A intoxicação por metilmercúrio se caracteriza por ataxia (perda da coordenação dos movimentos voluntários), a disartria (problemas nas articulações das palavras), a parestesia (perda da sensibilidade nas extremidades das mãos e pés e em torno da boca), visão de túnel (constricção do campo visual) e perda da audição. Os primeiros sintomas afetam geralmente a região perianal e aparecem alguns dias após a exposição. Uma contaminação severa pode causar cegueira, coma e morte (Bahia, 1997; Bakir, *et al.*, 1973 Cardoso *et al.*, 2002⁴).

Vários estudos têm demonstrado os efeitos neurotóxicos do metilmercúrio em populações expostas a este contaminante. Como exemplo podemos citar os resultados obtidos em uma população ribeirinha da Bacia Amazônica, vivendo na localidade de Brasília Legal, exposta ao metilmercúrio (Amorim *et al.*, 2000). Avaliando-se as funções visuais e motoras de tais indivíduos, através de uma bateria de testes neurofuncionais sensíveis, observou-se um decréscimo de tais funções relacionado com um aumento nos níveis de mercúrio no cabelo, sendo que estas manifestações se fizeram presentes com níveis de mercúrio abaixo de 50 µg/g. Lebel *et al.*, (1996) entre as funções motoras comprometidas encontravam-se: destreza manual, alternância da coordenação manual e fadiga muscular. As alterações na função visual (redução do campo de visão) são um dos mais freqüentes sinais relacionados à intoxicação ao metilmercúrio (WHO, 1990).

Evidências em um número grande de fontes indicam que a exposição crônica a baixas concentrações de metais pesados, incluindo o Hg, resulta em disfunções imunológicas. Tais disfunções podem gerar deficiências imunoregulatórias, portanto, o Hg pode ser capaz de desencadear doenças imunológicas (como doença auto-imune) ou promover infecção crônica, além do mais, existe a possibilidade de que a disfunção imune possa influenciar no desenvolvimento e progressão do câncer. O mecanismo pelo qual os compostos de Hg atuam no sistema imune não está bem esclarecido e as seqüelas clínicas decorrentes da exposição são, freqüentemente, consideradas paradoxais (Ben-Ozer *et al.*, 2000.; Shenker *et al.*, 2000).

⁴ BAHIA, MO. 1997. Le potentiel génotoxique du mercure: mutations HPRTet effects cytogénétiques. Montreal:Université du Québec à Montreal. pp. 119. (Dissertação de Mestrado)
BAKIR, F; DAMBUJI, SF; AMIN-ZAKI, L; MURTHADA, M;KHALIDI, A; AL-RAWI, NY; TIKRITE, S; DHAHIR, HI;CLARKSON, TW; SMITH, JC e DOHERTY, PA 1973. Methylmercury Poisoning in Iraq. **Science**. 181:230.

4.2- ARSÊNIO

Paracelso por volta de 1520 d.c. descreveu pela primeira vez o As elementar, obtido pela redução de compostos de As (Azevedo & Chasin, 2003).

A história do As é trágica por ser utilizado como veneno por homicidas e suicidas. A popularidade do seu uso para estes fins estaria relacionada com a facilidade de acesso: baixo custo e ao fato de ser inodoro e sem gosto (Azevedo & Chasin, 2003).

A popularidade do arsênio como veneno só começou a declinar na segunda metade do século XIX devido à disponibilidade de um teste químico sensível e prático para a detecção de arsênio, desenvolvido por Marsh, em 1836 (Azevedo & Chasin, 2003).

O As, ingerido líquido ou na forma de pó na alimentação, administrado endovenosamente e aplicado como enemas, foi esteio da *Matéria Médica* durante o século XIX, panacéia para diversos males os quais foram anorexia, reumatismos, asma, tuberculose, diabetes, febres, distúrbios dermatológicos e anomalias hematológicas, além de inflamações (Azevedo & Chasin, 2003).

4.2.1 Propriedades físico-químicas

O As geralmente é descrito como um metalóide, apresenta-se na família VA, quarto período da Tabela periódica. Possui número atômico 33, massa atômica 74,5 e densidade 5,72 g/cm³. Apresenta três níveis eletrônicos, dois completos e o último incompleto com 5 elétrons e valência -3, podendo existir em quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e o metal (0). As espécies solúveis, geralmente ocorrem nos estados de oxidação +3 e +5.

Os compostos de As apresentam diferentes toxicidades dependendo da forma química. A toxidade dos compostos arseniais diminui da seguinte forma: arsina (-3) → derivados orgânicos da arsina → As inorgânico (+3) → As orgânico (+3) → As inorgânico (+5) → compostos orgânicos pentavalentes (+5) → compostos de arsênio e As elementar. De acordo com essa escala a toxicidade do As (+3) é aproximadamente 10 vezes mais tóxica que a do As (+5) (Pontius *et al.*, 1994).

4.2.2- As na natureza

O As ocorre na natureza em diferentes estados de oxidação, formando vários compostos. Há aproximadamente 245 espécies minerais diferentes cujo componente principal é o arsênio (WHO, 1998). Geralmente, pode ser encontrado em minérios de ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre, antimônio e principalmente em sulfatos e sulfetos de ferro, sendo a arsenopirita (FeAsS) seu mineral mais comum.

Em ambientes terrestres e aquáticos, o As aparece como contribuição do intemperismo e erosão de solos e rochas, erupções vulcânicas e queimadas na floresta, podendo se apresentar em concentrações elevadas em áreas de depósito de metais preciosos (Santos *et. al.*, 2003). A quantidade de arsênico na biomassa da terra tem sido estimada em 30 milhões de toneladas (WHO, 1998).

Em meio fortemente redutor, podem existir As (0) e As (-3). Em ambientes moderadamente redutores e anaeróbicos, predominam as formas trivalentes. A espécie pentavalente predomina em meios aeróbicos (Viraraghavan, *apud* Azevedo & Chasin, 2003⁵).

Na água, ele pode aparecer nas suas formas inorgânicas e orgânicas. A forma mais nociva à saúde humana é a inorgânica, com valência +3.

Alguns compostos de arsênio são relativamente voláteis e contribuem para a contaminação ambiental.

4.2.3- Toxicidade do As

A toxicidade dos compostos de As depende fortemente de suas naturezas químicas.

O arsênio metálico e o sulfeto de arsênio são praticamente inertes, o gás AsH_3 é extremamente tóxico. A toxicidade destes compostos é por via de ingestão e não inalação, contudo, ainda não foram estabelecidos limites seguros de ingestão (WHO, 1998).

A concentração média de As em solos não contaminados é $6 \mu\text{g/g}$ (Jung, 2002). Em plantas comestíveis é geralmente baixa. Segundo WHO (1998), os alimentos de

⁵ VIRARAGHAVAN, T., SUBRAMANIAN, K. S., ARULDOSS, J. A. 1999. Arsenic in drinking water-problems and solutions. Wat. Sci. Tech., v. 40. n.2. p. 69-76.

origem marinha apresentam concentrações consideravelmente mais elevadas (80µg/g) quando comparados com alimentos de origem terrestre (1µg/g).

4.2.4- As no organismo

A relação do As com o homem possui características especiais. Os problemas de saúde produzidos pela ingestão desse elemento depende da dose, frequência e tempo de absorção.

A forma orgânica de As não apresenta danos à saúde, uma vez que o excesso de As orgânico e inorgânico, no organismo humano, é rapidamente excretado pelo fígado e pelos rins. (Lima, 2003).

Os sintomas causados pelo As diferem entre indivíduos, grupos populacionais e áreas geográficas, podendo variar desde lesões de pele, problemas respiratórios, doenças cardiovasculares e distúrbios neurológicos até vários tipos de câncer (Santos *et. al.*, 2003).

4.3- SELÊNIO

A descoberta do Se deu-se em 1817 por Jöns Jacob Bwerzelius na lama da câmara de chumbo de uma fábrica de ácido sulfúrico de Gripsholm, na Suécia. O nome do elemento químico Se significa “Lua” (Azevedo & Chasin, 2003).

Durante a década de 1930, a toxicidade de Se começou a ser pesquisada na agropecuária, devido a descoberta de algumas enfermidades em animais, resultantes da contaminação crônica pela ingestão de vegetais com quantidades elevadas deste elemento no solo (WHO, 1987).

A importância de Se para a saúde é mais recente, a essencialidade para humanos ficou estabelecida com a descoberta da capacidade deste elemento em prevenir o mal de Keshan (Keshan Disease Research Group, 1979a e 1979b; Klapac *apud* Azevedo & Chasin, 2003⁶).

⁶ KESHAN DISEASE RESEARCH GROUP. 1979a. Observations on effect of sodium selenite prevention of Keshan disease. Chin Med J. **92**: 471-6.
KESHAN DISEASE RESEARCH GROUP. 1979b. Epidemiologic studies on the etiologic relationship of selenium and Keshan disease. Chin Med J. **92**: 477-82.
KLAPEC, T. MANDIC' ML., GRGIC'J, PRIMORAC, C. L., IKIC'M, LOVRIC'T, T. GRGIC'Z., HERCEG. Z. 1998. Daily dietary intake of selenium in eastern Croatia Sci. Total Environ., v. 217, p. 127-136.

Evidenciada a importância de Se para a vida e em função dos baixos níveis em solos agrícolas, amplia-se a produção de Se, visando o acesso da população à ingestão diária recomendada (Azevedo & Chasin, 2003).

4.3.1- Propriedades físico-químicas

O Se é membro do grupo VI na Tabela Periódica. Possui densidade específica $4,79 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão 217°C (Reilly, 1996). Seus estados de oxidação são: -2,0,+2,+4,+6.

O Se apresenta propriedades semelhantes com o S, podendo formar inúmeros compostos orgânicos e apresentar grande importância bioquímica. Os selenetos são semelhantes aos sulfetos, com um caráter mais covalente, porque os íons Se^{2-} são maiores e mais polarizáveis do que os íons S^{2-} . Também, o hidreto H_2Se , tal como o H_2S , são gases tóxicos em temperatura ambiente, apresentando cheiro desagradável de alho podre, com solubilidade moderada em água sendo mais forte como ácido do que o sulfeto. (Ortuño, 1997)

Em presença de água, o SeO_2 se dissolve fornecendo soluções ácidas e formando H_2SeO_3 (Ortuño, 1997).

4.3.2- Se na natureza

As concentrações de Se na crosta terrestre estão na faixa de 0,05 a 0,09 $\mu\text{g/g}$. Geralmente, ocorre como selenetos e selenatos associados a sulfetos.

Segundo Alexander (1986) pode-se encontrar altas concentrações de Se em rochas vulcânicas ($120\mu\text{g/g}$), mas também em rochas sedimentares, tais como, arenitos em depósitos de urânio ($1000\mu\text{g/g}$) e em algumas rochas carbonáticas ($30\mu\text{g/g}$). A quantidade de Se em carvão e petróleo pode variar de 0,47 a $8,1\mu\text{g/g}$ e de 2,4 a $7,5\mu\text{g/g}$, respectivamente (Raptis *et. al.*, 1983). Na China têm sido encontrados níveis de Se em carvão acima de 84mg/g (Levander *et. al.*, 1983b).

A quantidade de Se em solos varia de 0,005 a 1200 $\mu\text{g/g}$, porém, concentrações comuns oscilam entre 0,1 e 10 $\mu\text{g/g}$. Em solos de áreas empobrecidas em Se, a concentração desse elemento varia aproximadamente de 0,005 a 2 $\mu\text{g/g}$.

No solo, o Se pode ocorrer de várias formas, por exemplo: selenitos, selenatos, Se elementar e como Se associados a outros minerais. Em solos alcalinos ($\text{pH} > 7,5$), o Se está presente como selenato solúvel em água ficando disponível para as plantas, enquanto que em solos ácidos é geralmente limitado como selenito férrico básico de muita baixa solubilidade (Alexander, 1986).

Assim, não só a quantidade de Se total, mas também as frações disponíveis são críticas para produções de Se: baixa, elevada ou mesmo tóxica nos vegetais. A quantidade de Se absorvida pelas plantas, depende principalmente das espécies, do estágio de crescimento e da disponibilidade do Se no solo, influenciada por fatores biogeoquímicos, tais como pH, conteúdo de ferro, etc.

Em produtos alimentícios, observa-se uma grande variação na concentração de Se, o nível depende da classe do alimento e da concentração disponível de Se onde a planta cresce.

Segundo, Zoller & Reamer (1976) o nível atmosférico de Se na maioria das regiões urbanas alcança de 0,1 a 10 ng/m^3 . Uma grande parte do Se atmosférico é limitada por cinza aérea e partículas suspensas que contém de 1,4 a 11 e de 1 a 110 $\mu\text{g/g}$, respectivamente (Greenberg *et al.* 1978). Mais de 90% da quantidade de Se no ambiente ar é emitida durante a queima de combustíveis fósseis. SeO_2 é sólido em temperaturas ambientes e é menos facilmente transportado na atmosfera do que o dióxido de enxofre, é o resultado da combustão de Se elementar presente em combustíveis fósseis (Alexander, 1986).

4.3.3- Se no organismo

Selênio elementar é relativamente pouco tóxico. No entanto, alguns dos seus compostos são extremamente perigosos. Os compostos de Se são absorvidos pelo organismo humano, sendo eliminado pela respiração e pelo suor na forma de compostos orgânicos. A principal fonte de selênio é o alimento, e assim a ingestão

diária dependerá principalmente da origem dos produtos alimentares, que apresentam conteúdos de selênio diretamente relacionados aos níveis encontrados no solo (Alarcón, *et al.*, 1994).

A doença de Keshan, citada anteriormente, é uma microcardiopatía endêmica sensível a Se, que afeta principalmente crianças e mulheres em certas áreas da China como, por exemplo, Província Jilin (Baoyan, 2000). Esta doença foi considerada uma doença de “água e solo” porque os residentes destas áreas sentiram que algum componente da água local e do solo teria sido responsável pela mesma. Portanto, esta doença endêmica tem uma base biogeoquímica na qual uma deficiência de Se no solo reduz o fluxo deste elemento traço essencial na cadeia alimentar (WHO, 1998).

WHO (1998), enfatiza que a doença de Kaschin-Beck é uma osteoartropatia endêmica que fora ligada, também, com a baixa concentração de Se no solo. Esta doença afeta principalmente crianças entre 5 e 13 anos que vivem em certas regiões da China e da antiga União Soviética (Fairweather-Tait, 1997 e Wang, 2001).

4.4- CHUMBO

O metal pesado Pb pode se apresentar em dois estados de oxidação +2 e +4, porém na natureza ocorre principalmente com o nível de oxidação +2.

É relativamente abundante na crosta terrestre, variando sua concentração entre 10 e 20 mg kg⁻¹. A concentração de Pb nos solos oscila na faixa de 10 a 70 mg. kg⁻¹, fortemente ligada a materiais originados de rochas máficas, bem como atividades antropogênicas.

Depende do estado físico e químico do metal, assim como da idade e das condições físicas do indivíduo, a absorção de Pb pelo homem pode ocorrer por via respiratória, oral ou cutânea. As principais vias de absorção do Pb inorgânico são os pulmões e o trato gastrointestinal.

Em função do tipo de solo, a concentração de Pb no solo pode variar grandemente. Associa-se principalmente a minerais de argila, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e à matéria orgânica. Em alguns casos, pode concentrar-se em partículas de CaCO₃ e de fosfatos (Kabata-Pendias e Pendias, 2000).

4.5- ZINCO

A maioria das rochas da crosta terrestre contém Zn em concentrações variáveis: eruptivas básicas (basalto, gabro) de 70 a 130 mg kg⁻¹; eruptivas ácidas (granito, riolito) de 50 a 60 mg kg⁻¹; metamórficas (xistos) e algumas sedimentares (argilitos) em torno de 80 mg kg⁻¹; argilas glaciais de 30 a 40 mg kg⁻¹; arenitos em torno de 16 mg kg⁻¹ e calcários em torno de 20 mg kg⁻¹ (Malavolta, 1994).

Os solos, em função da origem, apresentam concentrações naturais de Zn muito variáveis, desde traços a 900 mg kg⁻¹, com teor médio entre 50 e 100 mg kg⁻¹ (Aubert & Pinta, 1977).

O Zn não apresenta nível de oxidação variável, aparece sempre com o número de oxidação +2 e oferece grande afinidade para ligantes contendo enxofre.

As interações do Zn no solo dependem de propriedades como: concentração de Zn e de outros íons na solução do solo, espécie e quantidade dos sítios de adsorção associados à fase sólida do solo, concentração dos ligantes capazes de formar complexos orgânicos com o metal, pH e potencial redox.

Parece haver dois mecanismos para adsorção do Zn no solo, um em condições ácidas e outro em condições alcalinas. Em meio ácido a adsorção está associada a sítios de troca catiônica e, em meio alcalino, a quimiossorção, fortemente afetada pelos ligantes orgânicos (Kabata-Pendias & Pendias, 2000).

Em solos altamente lixiviados os ácidos húmicos podem complexa o Zn e se movimentar para cima e para baixo no perfil do solo, dependendo do regime hídrico. Por outro lado, compostos orgânicos não húmicos como os aminoácidos são agentes efetivos na complexação ou quelação do Zn, o que aumenta sua mobilidade do metal no perfil do solo. Já Os ácidos fúlvicos apresentam seletividade para com o metal pesado.

O Zinco é um metal pesado essencial para plantas, microrganismos e animais, fazendo parte integrante de enzimas como a anidrase carbônica. Apenas pequena fração do Zn ingerido pelo homem é absorvida, sendo o restante eliminado pelas fezes. O consumo ideal de Zn para homens adultos é da ordem de 15-20 mg dia⁻¹, sendo o máximo tolerável de 1 mg kg⁻¹ dia⁻¹ (Melo *et al.*; 2004)

4.6- CRÔMIO

O Cr é encontrado em todas as rochas da crosta terrestre, razão pela qual está difundido no solo, na água e nos materiais biológicos.

O Cr ocorre em estados de oxidação muito variáveis (de +2 a +6). Também forma complexos aniônicos e catiônicos ($\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_4^{2-} , CrO_3^{3-}). Normalmente, os compostos de Cr têm valência +3 e +6. Formas altamente oxidadas do metal são mais estáveis que Cr^{3+} .

O comportamento do Cr no solo vem sendo amplamente estudado e os resultados têm mostrado que a forma predominante é o Cr^{3+} , encontrado na estrutura de minerais ou na forma de óxidos de Fe^{3+} e Cr^{3+} .

Desta forma, o Cr^{3+} é pouco móvel ficando disponível apenas em condições de acidez média. Em pH 5,5 o metal encontra-se quase totalmente precipitado, sendo seus compostos considerados muito estáveis no solo. Por outro lado, o Cr^{6+} é muito instável em solos e é facilmente mobilizado em meio ácido ou alcalino.

O comportamento do Cr no solo é governado pelo pH, pelos teores de matéria orgânica e de fosfatos de Fe, Mn e Al (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Enquanto a adsorção do Cr^{6+} diminui com o aumento do pH, a adsorção do Cr^{3+} aumenta e seu comportamento pode ser modificado pela formação de complexos orgânicos com o metal.

O Cr^{6+} , prontamente solúvel em solos, é tóxico para plantas e animais, inclusive ao homem. Portanto, a variabilidade no estado oxidativo do Cr em solos é de grande importância ambiental. Assim, a pronta conversão de Cr^{6+} , forma solúvel do metal, para Cr^{3+} , forma insolúvel, sob condições naturais do solo, é de grande importância, pois é responsável pela baixa disponibilidade do elemento para as plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

4.7- COBRE

O cobre é outro dos metais pesados que ocorre em todas as rochas da crosta terrestre, com concentrações variando de 3-15 mg kg^{-1} (arenitos, areias e calcário) a 100-200 mg kg^{-1} (eruptivas básicas), conforme citado em Aubert & Pinta (1977).

É considerado o mais imóvel dos metais pesados, sendo fortemente fixado pela matéria orgânica, por óxidos de Fe, Al e Mn e pelos minerais de argila (Adriano, 1986). Às vezes, pode formar precipitados com alguns ânions, como sulfatos, carbonatos e hidróxidos devido à grande habilidade em interagir quimicamente com componentes minerais e orgânicos do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Assim, a característica comum da sua distribuição no perfil do solo é o acúmulo no horizonte superficial, seguindo o modelo de distribuição da matéria orgânica no perfil do solo.

As formas de ocorrência de Cu no solo são de grande importância na prática agronômica, embora seja um elemento solúvel, portanto, potencialmente móvel e disponível para as plantas.

5- MATERIAIS E MÉTODOS

5.1- TRABALHO DE CAMPO

5.1.1- Pré-campo

Nesta etapa foi iniciado um amplo e contínuo levantamento bibliográfico sobre a região, métodos analíticos e proporção de materiais a serem empregados no trabalho de campo e coleta de materiais.

5.1.2- Campo

No período de 23 de julho a 02 de agosto de 2002 foi realizada a etapa de amostragem de sedimentos e cultivares (feijão e milho) nas plantações de praias e de barrancos dos rios Acre, Caeté, Iaco e Purus. Além desses materiais foram coletadas amostras de cabelo da população ribeirinha que reside próxima às plantações em cooperação com o Instituto Evandro Chagas (IEC).

A concepção da amostragem para a otimização dos trabalhos de campo, fez-se através da divisão em três sub-áreas de atuação, relacionadas às três bacias hidrográficas dos principais rios que drenam o estado do Acre: Acre, Purus e Juruá (Figura 7). Este trabalho diz respeito às sub-áreas denominadas SELAC01 e SELAC02, correspondentes a bacia de drenagem dos rios Acre e Purus, localizadas na porção leste e centro-leste do estado do Acre, respectivamente.

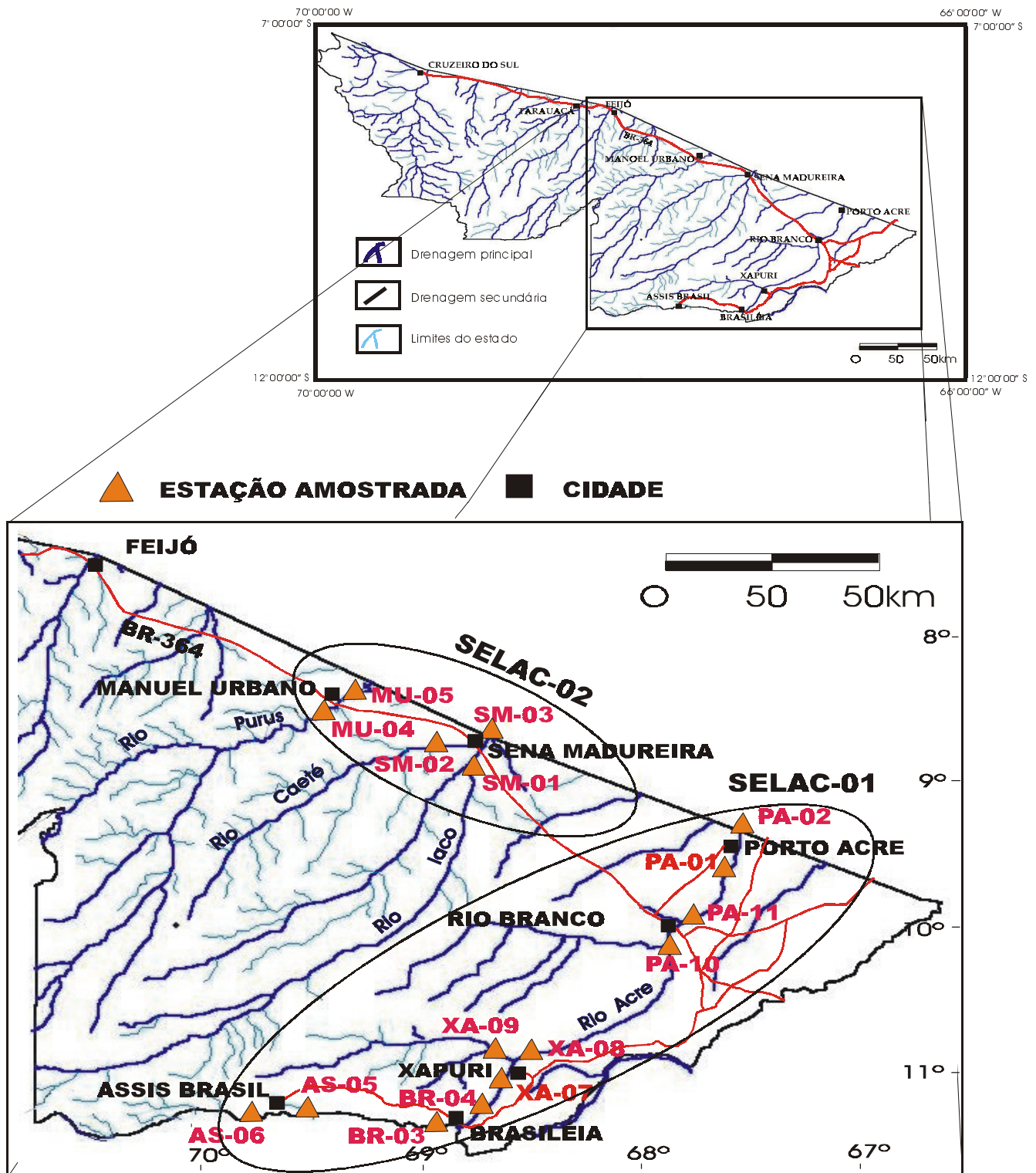


Figura 7- Mapa de amostragem destacando as estações de coleta da área SELAC01 e SELAC02.

As áreas SELAC01 e SELAC02 abrangem uma faixa que se estende entre as coordenadas 67°00'00``W - 70°00'00``W e 9°00'00``S – 11°00'00``S e 68°00'00``W - 70°00'00``W e 8°00'00``S – 10°00'00``S, respectivamente. Dentro destas estão os demais rios que são afluentes do Rio Purus, como os rios: Acre, Iaco e Caeté, fazendo parte da área de pesquisa. A região é cortada pela BR-364 que liga as cidades sedes Sena Madureira, Manuel Urbano e pela BR-317 e AC-40 ligando as cidades Assis Brasil, Brasília, Xapuri, Rio Branco e Porto Acre (Figura 7).

5.1.3- Amostragem

As cultivares: feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L) Walp) e milho (*Zea - mays*), foram coletadas em praias e barrancos com plantações, a montante e a jusante das cidades, bem como os respectivos sedimentos. Também, foram realizadas coletas de amostras de cabelo humano dos ribeirinhos que habitam as margens dos rios e utilizam essas cultivares para sua subsistência (Tabela 1).

- **Sedimentos (solos)**

Foram coletadas amostras de sedimentos com aproximadamente 2 Kg, nas plantações de feijão e milho nas praias e/ou barrancos, sendo armazenadas em sacos plásticos, identificadas e transportadas para o laboratório. (Figura 8 e 9).



Figura 8- Cultivo de feijão caupi em sedimentos recentes depositados em barrancos na margem esquerda do rio Acre próximo a Brasília - AC.

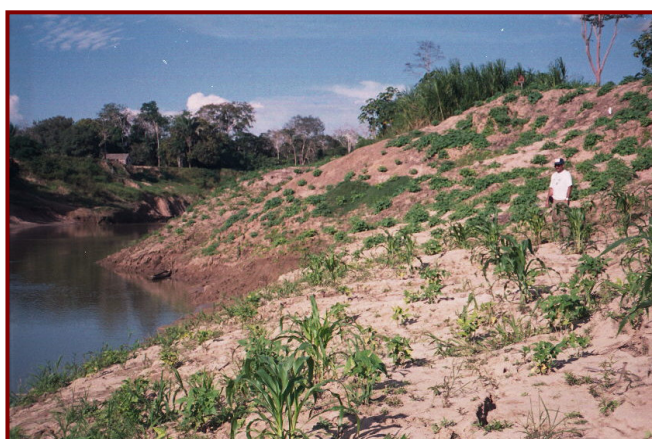


Figura 9- Cultivo de milho e feijão em barrancos na margem esquerda Rio Iaco próximo a Sena Madureira-AC.

- **Cultivar**

Em cada estação foram coletadas amostras de folha e semente de feijão e folha de milho (Figura 10 e 11). Amostras de folha de feijão e folha de milho com aproximadamente 500g e as amostras com aproximadamente 1Kg de semente de feijão. Segundo as informações fornecidas pelo Prof^o Dr. Ronaldo Sarmanho (Eng^o Agrônomo - EMBRAPA), as amostras de vegetação (milho e feijão) foram armazenadas e acondicionadas em sacos de papel multifoliado, identificados, lacrados e transportados para o laboratório, separando-se as amostras de folha, semente e fruto.

- **Cabelo Humano:**



Figura 10- Cultivo de feijão caupi em barranco à margem direita do rio Iaco, próximo a Sena Madureira – AC.



Figura 11- Cultivo de feijão e milho em praia (barra em pontal) à margem direita do Rio Iaco, a jusante de Sena Madureira – AC.

As coletas foram realizadas nas cidades próximas às plantações por técnicos do IEC, de acordo com as técnicas empregadas deste Instituto, que consiste em entrevista epidemiológica da população ribeirinha para obtenção de informações que deverão auxiliar a interpretação dos dados e em seguida, coleta de mechas de cabelos humanos, com aproximadamente 5g da região occipital a uma distância de 0-10 cm do couro cabeludo (Figura 12). As amostras foram armazenadas em envelopes de papel, identificadas e levadas ao laboratório para as referidas análises químicas.



Figura 12- Coleta de cabelo realizada por técnicos do IEC nas cidades próximas ao rio Acre-AC.

Tabela 1- Quantidade de material coletado nas diferentes sub-áreas.

Material	Nº de amostras	
	SELAC-01	SELAC-02
Sedimentos de praia	20	5
Sedimentos de barranco	12	17
Folhas de feijão	8	6
Sementes de feijão	1	2
Folhas de milho	3	4
Entrevistas epidemiológicas - IEC	299	175
Cabelos humanos - IEC	299	175

IEC – Instituto Evandro Chagas

5.2- TÉCNICAS DE LABORATÓRIO

5.2.1- Preparação das amostras

Os sedimentos e cultivares feijão (folhas e sementes) e milho (folhas) foram secos à temperatura ambiente, tendo o cuidado para não ocorrer perda por volatilização, seguida de desagregação e trituração (pulverização) em graal de ágata para posterior análise em laboratório de acordo com o procedimento exigido para cada um dos métodos analíticos empregados. Já as amostras de cabelo humano foram submetidas à lavagem para remoção da poeira e gordura, respectivamente. O método de lavagem empregado pelos técnicos do Instituto Evandro Chagas-IEC, é aquele desenvolvido por IAEA (*Internacional Atomic Energy Agency*), que consiste em lavagem sucessiva de 0,5g de cabelo com acetona (reagente supra puro) e água bidestilada Pozebon *et al.*, (1999).

5.2.2- Preparação dos materiais para análises químicas no Instituto Evandro Chagas - IEC

A vidraria utilizada para realização das análises químicas no Laboratório de Toxicologia da Seção de Meio Ambiente (SAMAM-IEC) foi lavada inicialmente em água corrente, e em seguida colocada em banho com detergente neutro (extran 20%) por 24 horas, e depois lavada novamente em água corrente e água MillQ Plus. Em seguida a vidraria é imersa em uma solução de HNO_3 10% por 24h, lavada com água corrente e MillQ Plus e descontaminada com uma solução de KMnO_4 0,5% em H_2SO_4 1N e cloreto de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 10% e por último lavados em água corrente e água MillQ Plus.

5.2.3- Determinação de Hg total

O procedimento analítico para determinação de Hg total em amostras de sedimentos (fração granulométrica <230 mesh), folhas e sementes de feijão, folhas de milho e cabelos de humanos consistiu na pesagem de uma porção de 200 – 500 mg de amostra em balão volumétrico de 50mL, seguida de digestão ácida com uma mistura de HNO_3 - HClO_4 (1:1), H_2SO_4 e H_2O , levado à chapa aquecedora a uma temperatura de 230 a 250°C por 20 minutos. Em seguida, as soluções foram resfriadas a temperatura ambiente, transferidas para balão volumétrico de 50mL, aferidas e homogeneizadas com água MillQ. O Hg está disponível na solução na forma iônica.

A determinação de Hg total nas amostras de sedimentos, cultivares e cabelos de humanos foi por espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de vapor frio (EAA-VF), modelo *Automatic Mercury Analyzer HG-3500* do fabricante K.K. SANSO S.S. (Figura 13), segundo método padronizado por Akagi *et al.*, (1995).

A amostra em solução é injetada no frasco de reação (máximo 20ml), sendo adicionada em seguida 1mL da solução redutora $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10%. O vapor de Hg é carregado pela bomba de ar P1, sendo neutralizado pela solução de NaOH 5N, a reação ocorre em 30 segundos. Em seguida, a bomba P2 é conectada arrastando o vapor através de um banho de gelo, retirando a umidade, para posterior passagem na célula e detecção no equipamento, cujo princípio de funcionamento é mostrado na figura 13. O vapor de Hg que passa na célula de Hg está oxidado a Hg^{2+} . Para cada série de 15 amostras foi preparado um branco, ao qual foi adicionada toda a solução ácida aplicadas nas amostras. A concentração de Hg obtida é registrada na forma de altura de pico.

A exatidão do método foi demonstrada através de dois padrões de referência: 1) material de referência para sedimento IAEA-SL-1 (*Internacional Atomic Energy Agency*), com $0,13 \pm 0,05$ ppm de Hg com limite de detecção de 1ng/g de Hg absoluto e 2) o material de referência para cabelo de humano foi IAEA-085 ($23,2 \pm 0,8$ ppm).

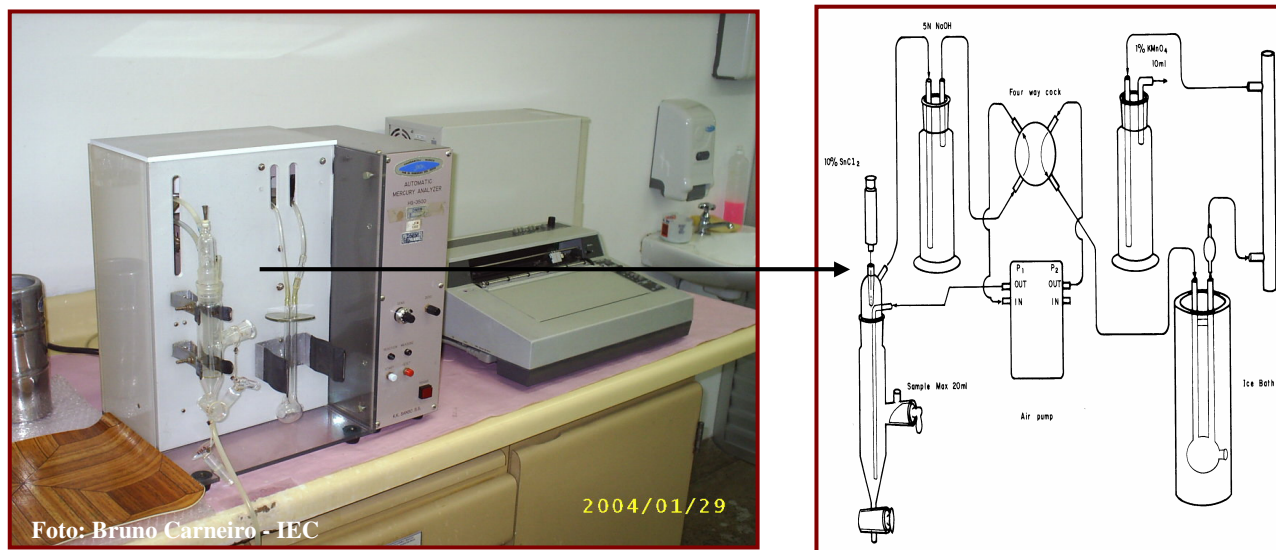


Figura 13- Ilustração do equipamento de EAA-VF/IEC, juntamente com desenho esquemático do princípio de funcionamento.

5.2.4- Determinação de As total

O método de abertura para determinação de As total em sedimentos e cultivares (folhas e sementes de feijão e folhas de milho) consistiu na pesagem 200 – 500 mg de amostra em tubos de ensaio, seguida de adição de 3ml de HNO₃ e 1mL de HCl concentrado, deixados em *over night* (12 horas aproximadamente), posteriormente levado a um bloco de digestão de amostras a uma temperatura de até 95°C, por 50 minutos ou mais, com homogeneização em intervalos de 15 a 15 minutos para liberação total dos fumos, seguiu-se resfriamento em temperatura ambiente, e aferição da solução com água MillQ a um volume de 20mL.

Posteriormente transferiu-se uma alíquota de 5ml da solução amostra para um balão volumétrico, adicionando 4ml de HCl concentrado, colocando-o em repouso em banho de gelo por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se 5ml de solução aquosa a 10% de uréia, deixando novamente em repouso por 5 minutos em banho de gelo. Adicionou-se então 2,5mL de solução aquosa a 10% de KI, deixando em repouso por mais 45

minutos em banho de gelo para redução do As^{5+} para As^{3+} , aferindo com água MillQ. Deixando assim, a solução pronta para determinação de As total por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (EAA-GH), da marca Varian 220-VGA (Figura 14). Este método é empregado pela EPA (*Environmental Protection Agency*) 3010, com limite de detecção para As no intervalo de 450 $\mu\text{g/L}$ e 750 $\mu\text{g/L}$.

As amostras são purgadas através de bomba peristáltica num fluxo de 7mL por minuto e misturadas automaticamente, através de um mixador, com solução aquosa de NaBH_4 (0,6%)+ NaOH (0,5%) e HCl (1:1) para que ocorra a geração dos hidretos. Em seguida num separador gás-líquido os hidretos são carregados com gás argônio até uma célula de quartzo, com aquecimento contínuo em chama de ar acetileno, colocada sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica onde ocorrem as etapas de atomização e detecção (Lima, 2003), cujo princípio de funcionamento pode ser observado na figura 14.

5.2.5- Determinação de Se total em sedimentos e cultivares

Nos sedimentos a sua determinação foi feita nos laboratórios do IEC com a seguinte metodologia: pesou-se 0,2 a 0,5g de sedimentos em tubos de ensaio, adicionou-se 5mL de HNO_3 65%, por 12h, sendo posteriormente levados a um bloco digestor a 150°C por 45 minutos, e homogeneizada de 15 em 15 minutos. Em seguida foi resfriada e, adicionada 0,5 mL de H_2O_2 e levada ao bloco digestor por 30 minutos a temperatura de 150°C, esfriada e adicionada 5ml de HCl (1,2N) a temperatura de 100 a 120°C por 30 minutos para reduzir Se (VI) a Se (IV). Os tubos de ensaio após este processo são retirados do bloco digestor e resfriados a temperatura ambiente e aferidos a 20mL com água MillQ.

A determinação de Se total foi feita com o mesmo equipamento aplicado para determinar As total (Figura 14), segundo o método empregado por EPA (*Environmental Protection Agency*).

Por outro lado a determinação de Se em cultivares foi feita nos laboratórios da Astratom Pesquisas e Análises Ltda, Brasil, da seguinte maneira: em geral empregou-

se cerca de 1 a 1,5g de cada amostra (folhas e sementes de feijão e folhas de milho) em tubos de ensaio de 50mL, seguida de adição de 3ml de HNO_3 67% ultrapuro e deixado em repouso por 1 hora. Em seguida a solução é levada a banho-maria, por 3 horas e depois deixada esfriar (cerca de 40min), então aferida com água MillQ para 50ml.

A determinação de Se foi feita através de espectrometria de massa por plasma acoplado induzido (ICP-MS) equipamento modelo *UltraMass* – Marca *Varian*, com calibração periódica nº SP 0291, de julho de 2004, por Varian Indústria e Comércio Ltda nos laboratórios Astratom Pesquisas e Análises Ltda.

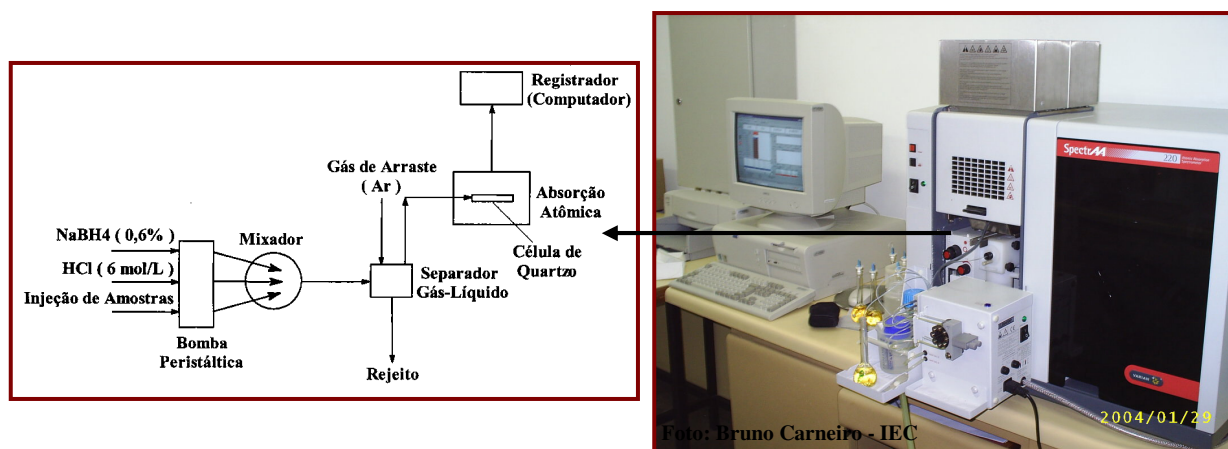


Figura 14- Ilustração do equipamento de EAA-GH, juntamente com desenho esquemático do princípio de funcionamento.

Além disso, o Hg, As e Se foram determinados em pacotes de análises multi-elementares tanto em sedimentos como em cultivares, nos seguintes laboratórios comerciais: ACTLAB (Activation Laboratories Ltd) e ACME (Acme Analytical Laboratories - Ltd) no Canadá por ICP-MS e INAA como será mostrado nos tópicos seguintes. Os limites de detecção destes três elementos por estes métodos são altos e assim inadequados para esta pesquisa.

5.2.6- Composição química total: elementos maiores e traço de sedimentos e cultivares

A composição química total dos sedimentos (cerca de 5g cada) foi feita através de fusão com metaborato/tetraborato de lítio e solubilização ácida. Em seguida os elementos foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), nos Actlabs Laboratories – Ltd, no Canadá, segundo o método Codes Lithogeochem Standard Package e materiais de controle W2 e WHG-1 (Tabela 2).

Já para a composição química das cultivares (folhas e sementes de feijão) foram empregados cerca de 10g de amostra pulverizada, que nos laboratórios da Actlabs foram prensadas em tijolinhos, irradiados e seus elementos determinados por ativação neutrônica - Codes INAA-4^A RESEARCH.

Os dois métodos correspondem à determinação por análise total nas amostras, segundo o catálogo 2000 Fee Schedule (ACTLABS Group Website, 2000).

5.2.7- Composição química parcial: elementos maiores e traço em folhas de milho

A composição química parcial em folhas de milho foi feita utilizando-se cerca de 0,5g de amostra pulverizada que nos laboratórios Acme Analítical Laboratories Ltd no Canadá, foram digeridas com HNO₃ em seguida com água régia. A determinação dos elementos foi feita através de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado ICP-MS (Tabela 2).

Tabela 2- Métodos analíticos utilizados nas diversas análises químicas.

Elementos analisados	Amostras	Métodos	Laboratórios
Hg, As e Se	Sedimentos	EAA-GH e EAA-VF(Hg)	IEC/PA
Hg e As	Folhas e sementes de feijão e folhas de milho	EAA-GH	IEC/PA
Se	Folhas e sementes de feijão e folhas de milho	ICP-MS	Astratom
Extração total: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , Perda ao fogo, Ba, Sr, Y, Sc, Zr, Be e V	Sedimentos	ICP-MS (Fusão alcalina com tetraborato e tetraborato de lítio)	Actlabs
Extração total: Au, Ag, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, K, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, Th, U, Terras Raras.	Folhas e sementes de feijão	INAA	Actlabs
Extração total: Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U e Terras Raras	Sedimentos	ICP-MS (Fusão alcalina com tetraborato e tetraborato de lítio)	Actlabs
Extração parcial: Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, Al, Na, K, W, Tl, Hg, Se, Te e Ga	Folhas de milho	ICP-MS (água régia)	ACME

Os limites de detecção para os elementos nos métodos analíticos da Astratom, ACME e Actlabs encontram-se indicados nos seus protocolos analíticos.

IEC- Instituto Evandro Chagas - Laboratório de Toxicologia da Seção de Meio Ambiente – SAMAM/IEC - Belém/PA.

Astratom Pesquisas e Análises Ltda/Brasil; ACME - Acme analytical laboratories - Ltd/Canadá e Actlabs - Activation Laboratories Ltd/Canadá

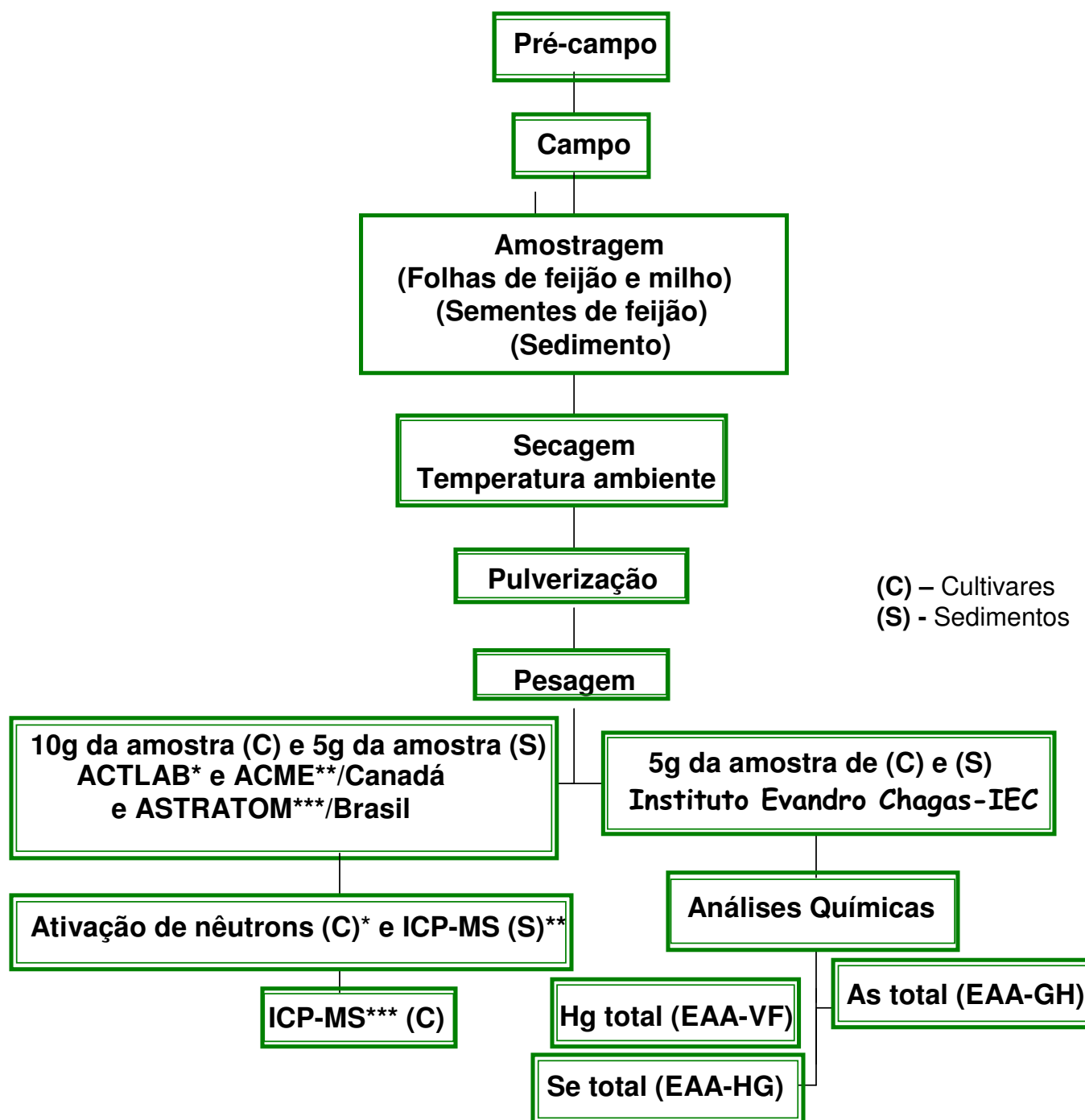


Figura 15- Fluxograma dos procedimentos para tratamento e análises das amostras coletadas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1- SEDIMENTOS PRAIANOS (SUBSTRATO DOS CULTIVARES)

6.1.1- Aspectos granulométricos

Os sedimentos de praias dos rios que drenam a área em estudo apresentam granulometria fina, variando de areia fina a silte com pouca argila.

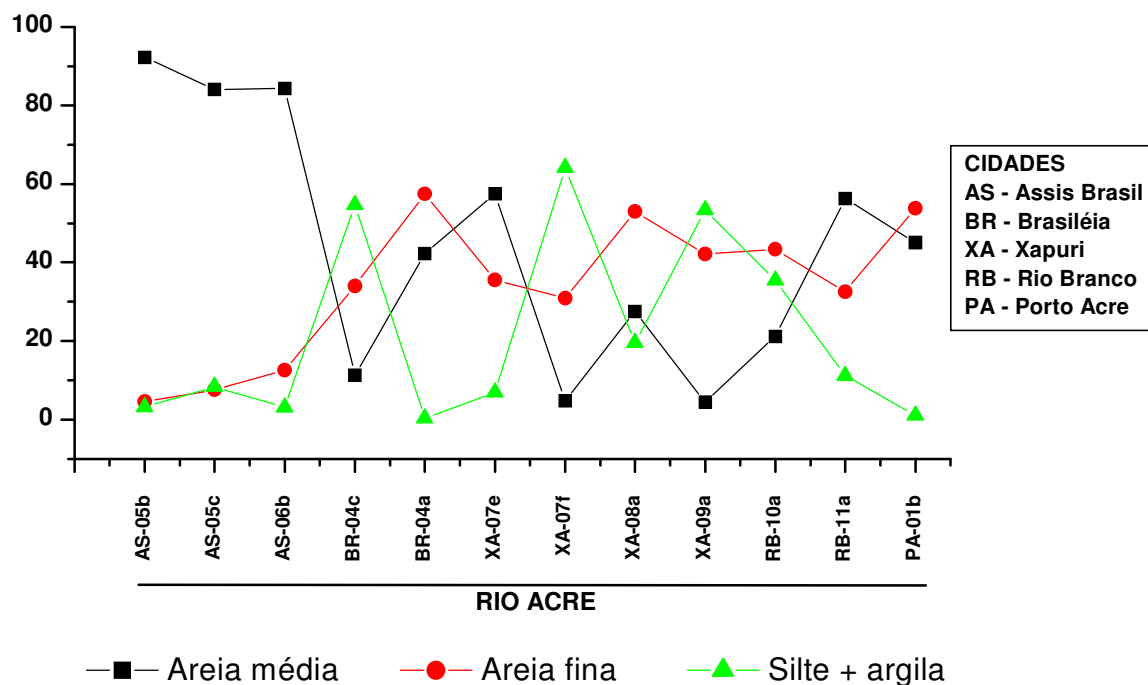


Figura 16- Distribuição granulométrica ao longo do rio Acre.

Observa-se através do perfil granulométrico (Figura 16) que as amostras do alto rio Acre (AS-05b a AS-06b), na região do município de Assis Brasil apresentam sedimentos mais arenosos, com forte queda da quantidade de areia média próximo a Brasiléia (RB-04c) e Xapuri (XA-07f). Seguindo o curso do rio nota-se certas variações de quantidade desta fração granulometria, as quais chamam atenção novamente para o aumento em Xapuri (XA-07e) e Rio Branco (RB-11a). Já a granulometria areia fina constitui a fração dominante, sem grandes variações de Brasiléia (BR-04a) a Porto Acre (PA-01b), enquanto neste trecho a silte mais argila é oscilatória, compensando-se com a areia média.

A fração areia fina a silte é normalmente aquela preferida para cultivo nas praias e que orientou a coleta, e assim os resultados estão enaltecendo a amostragem direcionada.

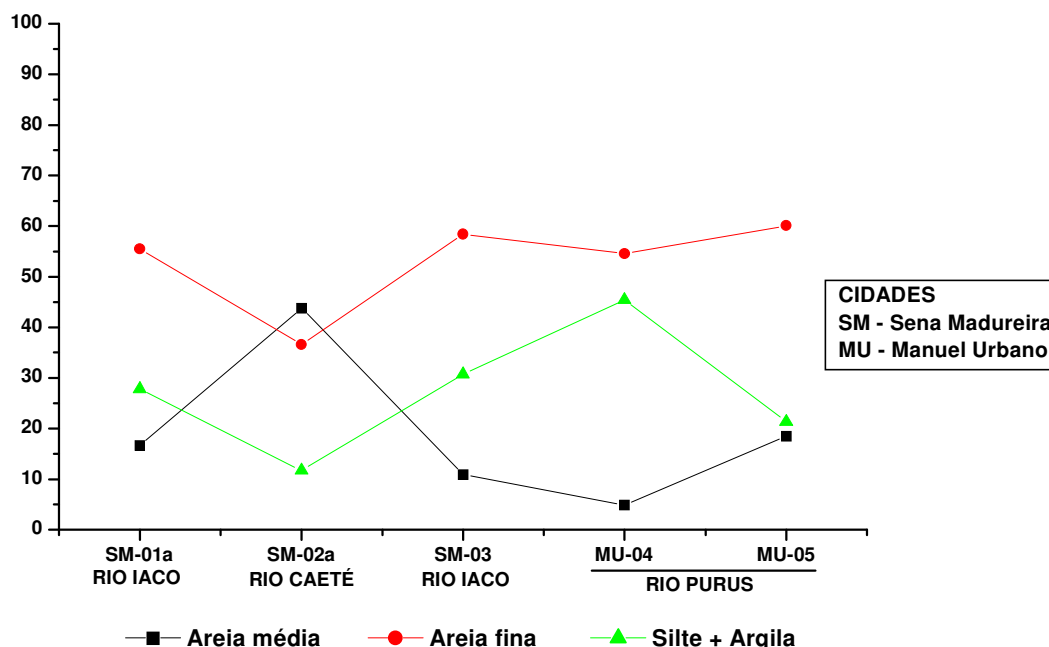


Figura 17- Distribuição granulométrica ao longo dos rios Iaco, Caeté e Purus.

Na região entre Sena Madureira (SM) e Manuel Urbano (MU), onde a amostragem foi realizada próximo ao eixo da BR-364, ou seja, transversal a rede de drenagem, há uma tendência a predominância de areia fina e silte mais argila, similar ao que foi visto ao longo do rio Acre (Figura 17), exceto na amostra SM-02a do rio Caeté.

Provavelmente, a maior concentração de silte em Xapuri (XA-07f e XA-09a) deve-se às proximidades da desembocadura do rio Xapuri com o rio Acre, quando há diminuição da velocidade da corrente, o que facilita a deposição de sedimentos finos, principalmente, silte e argila. Por outro lado, em Manuel Urbano, onde passa o rio Purus, que é um rio de grande meandramento a velocidade de corrente é menor, favorecendo a deposição de silte e argila em maior quantidade. Ressalta-se também,

que as formas encaixadas, vale tipo V, dos rios Acre, Iaco e Caeté favorece a deposição de sedimentos em pequenas praias e sobre barrancos, já o rio Purus apresenta larga planície, fundo achatado, promovendo a deposição dos sedimentos nas bases dos barrancos formando praias ou no leito do rio.

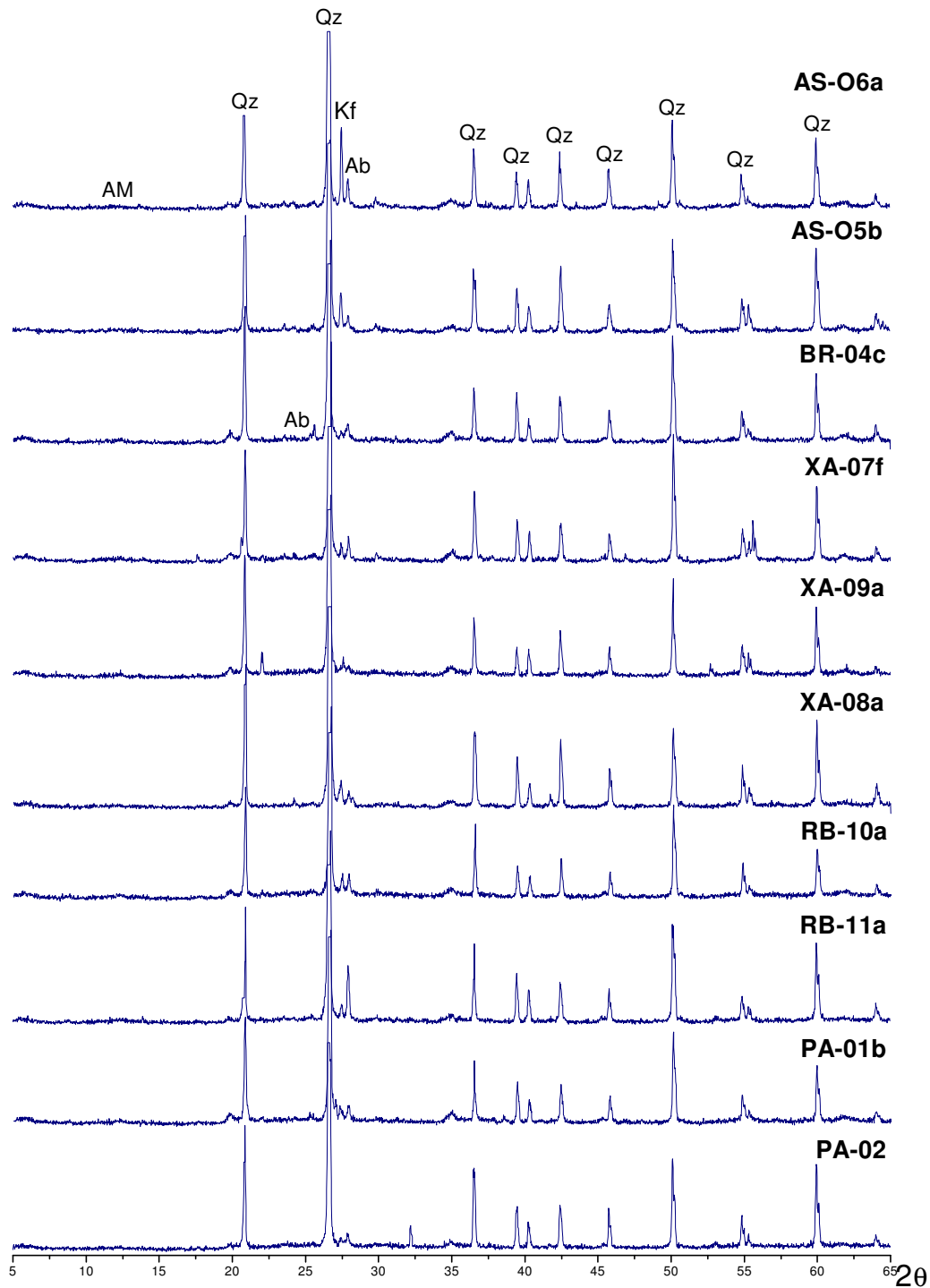
6.1.2 – Aspectos mineralógicos

Os principais minerais encontrados nos sedimentos recentes do rio Acre foram o quartzo, feldspatos (K-feldspato e albita) e argilominerais (esmectita, illita e caulinita) que se encontram constituindo principalmente a granulometria silte e argila (figuras 18 e 19).

Entre os minerais pesados não opacos destacam-se: cianita, andalusita, epidoto, sillimanita, turmalina, granada e rutilo (Oliveira *et al.*, 2003), enquanto que os opacos são representados por hematita e ilmenita (Costa, 2002).

Na região de Sena Madureira (rios Iaco e Caeté) e Manuel Urbano (rio Purus) a mineralogia se repete como observada nas figuras 20, 21 e 22, inclusive em termos de minerais pesados. Indica assim, que esses sedimentos praianos têm a mesma fonte do rio Acre, ou seja, a Formação Solimões ou seus produtos na planície de inundação antiga.

RIO ACRE



LEGENDA

Qz – quartzo **Ab** - albita **Kf** - K- feldspato **AM** - arillomineral

Figura 18- Minerais identificados por difração de raios-x em sedimentos recentes do rio Acre entre as cidades de Assis Brasil (AS) a Porto Acre (PA), confirmando a presença de quartzo, albita, K-feldspatos e argilominerais.

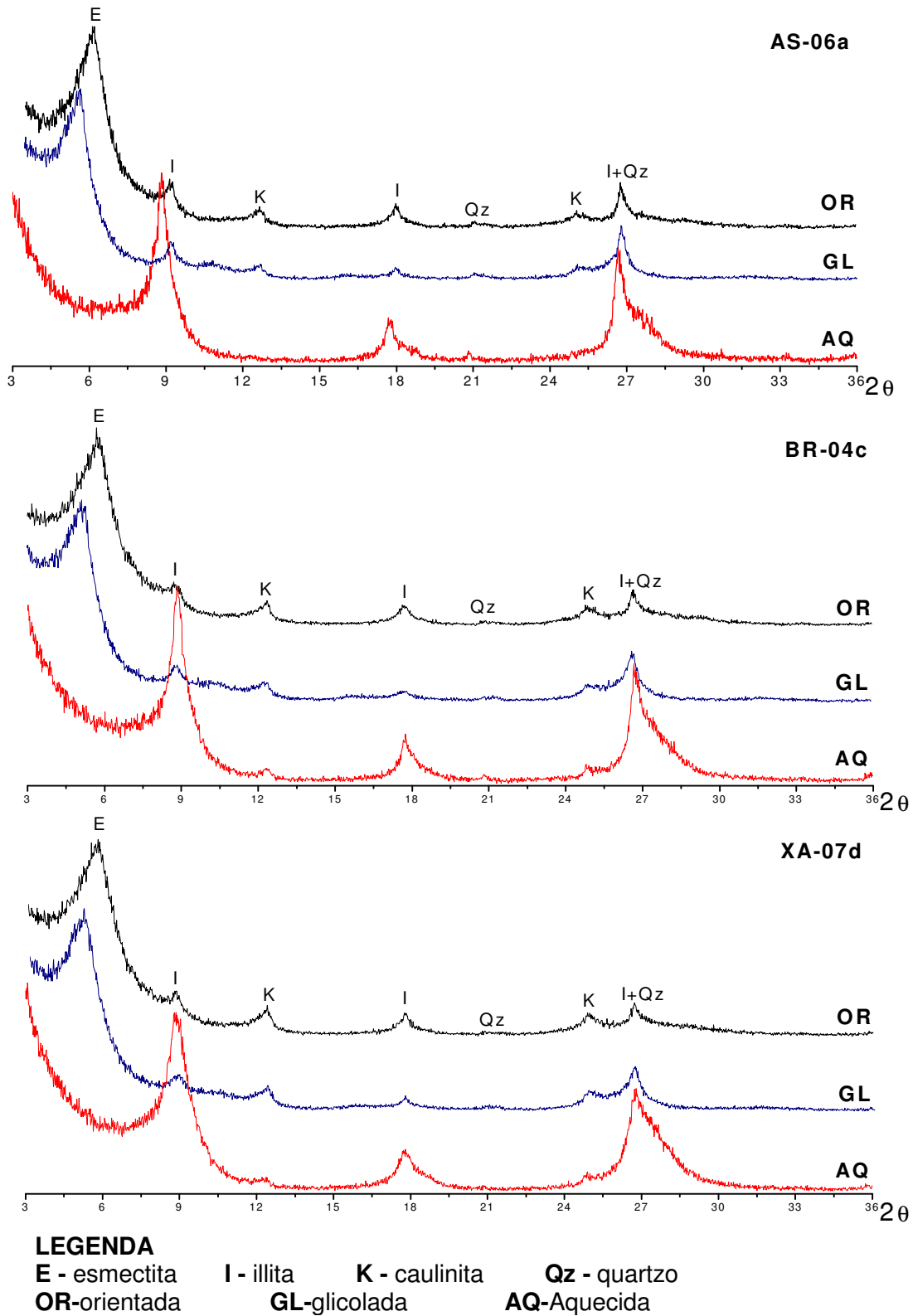


Figura 19– Minerais identificados por difração de raios-x em lâminas orientadas, glicoladas e aquecidas de sedimentos recentes do rio Acre entre as cidades de Assis Brasil (AS) e Xapuri (XA), confirmando a presença de esectita, illita e caulinita.

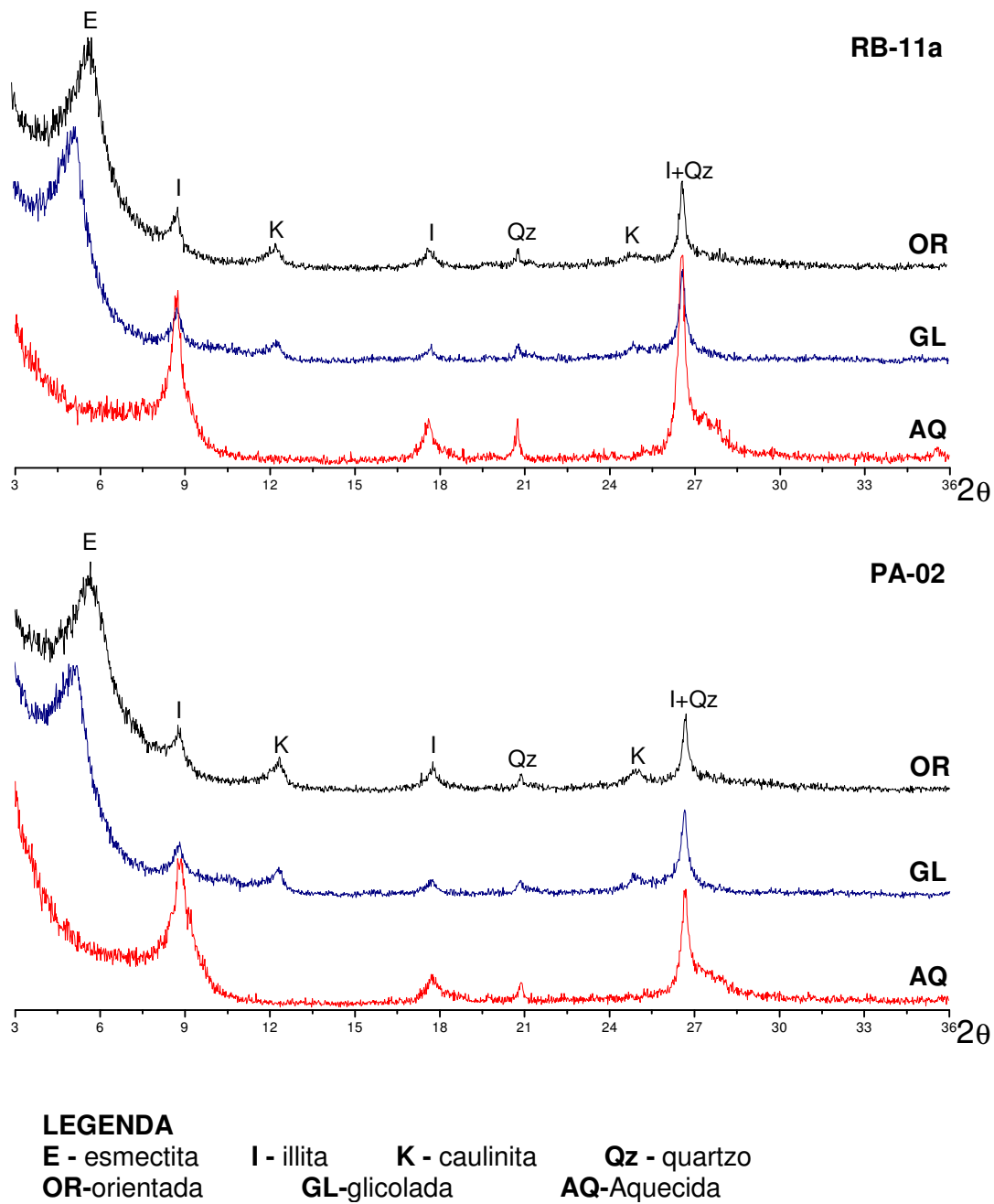
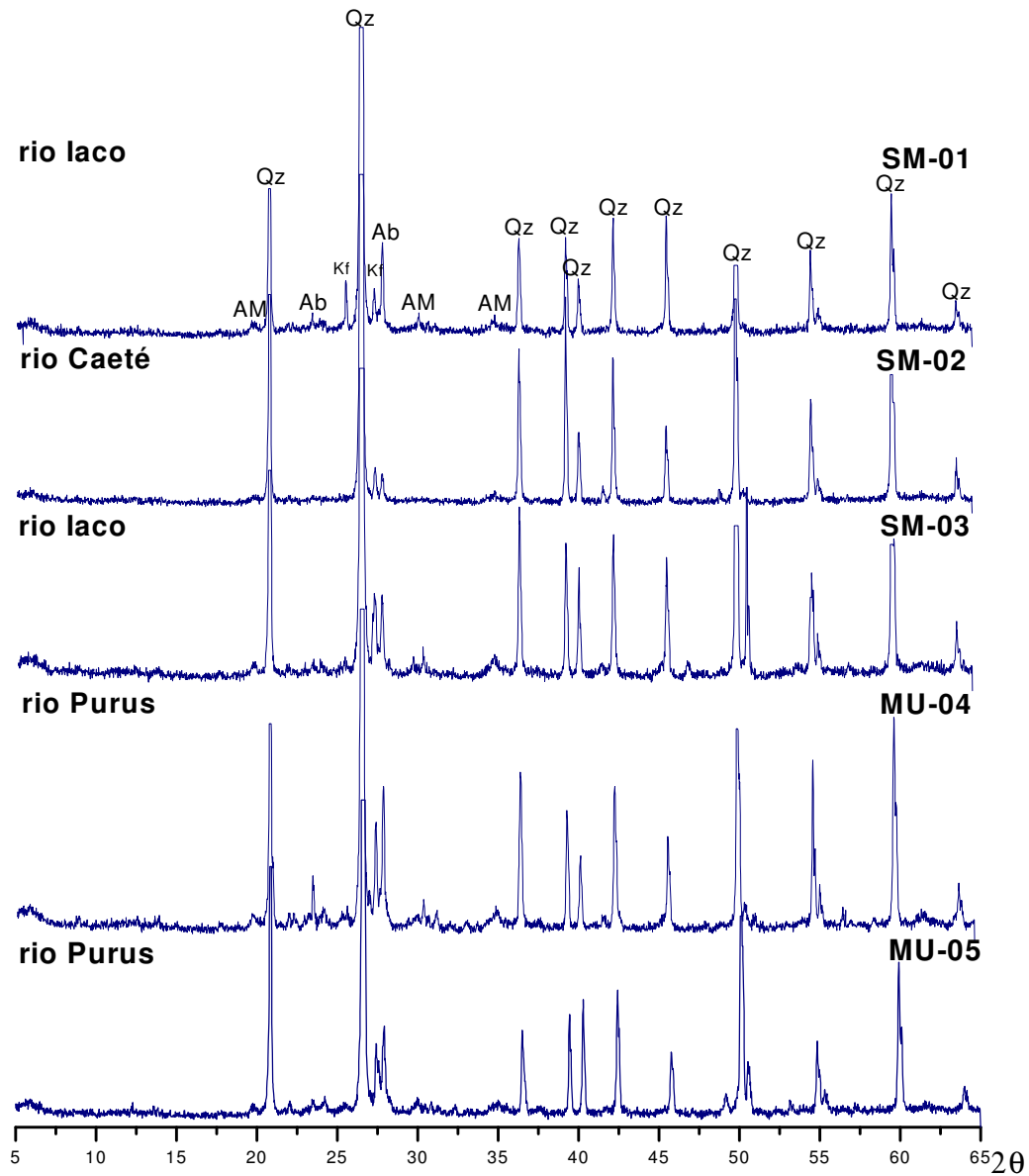


Figura 20– Minerais identificados por difração de raios-x de lâminas orientadas, glicoladas e aquecidas de sedimentos recentes do rio Acre entre as cidades de Rio Branco (RB) e Porto Acre (PA), confirmando a presença de esmectita, illita e caulinita.



LEGENDA

Qz- quartzo **Ab-** albite **Kf-** k-feldspatos **AM-** argilomineral

Figura 21- Minerais identificados por difração de raios-X de sedimentos recentes dos rios Iaco, Caeté e Purus entre as cidades de Sena Madureira (SM) e Manuel Urbano (MU) no estado do Acre, confirmando a presença de quartzo, albite, K-feldspatos e argilominerais.

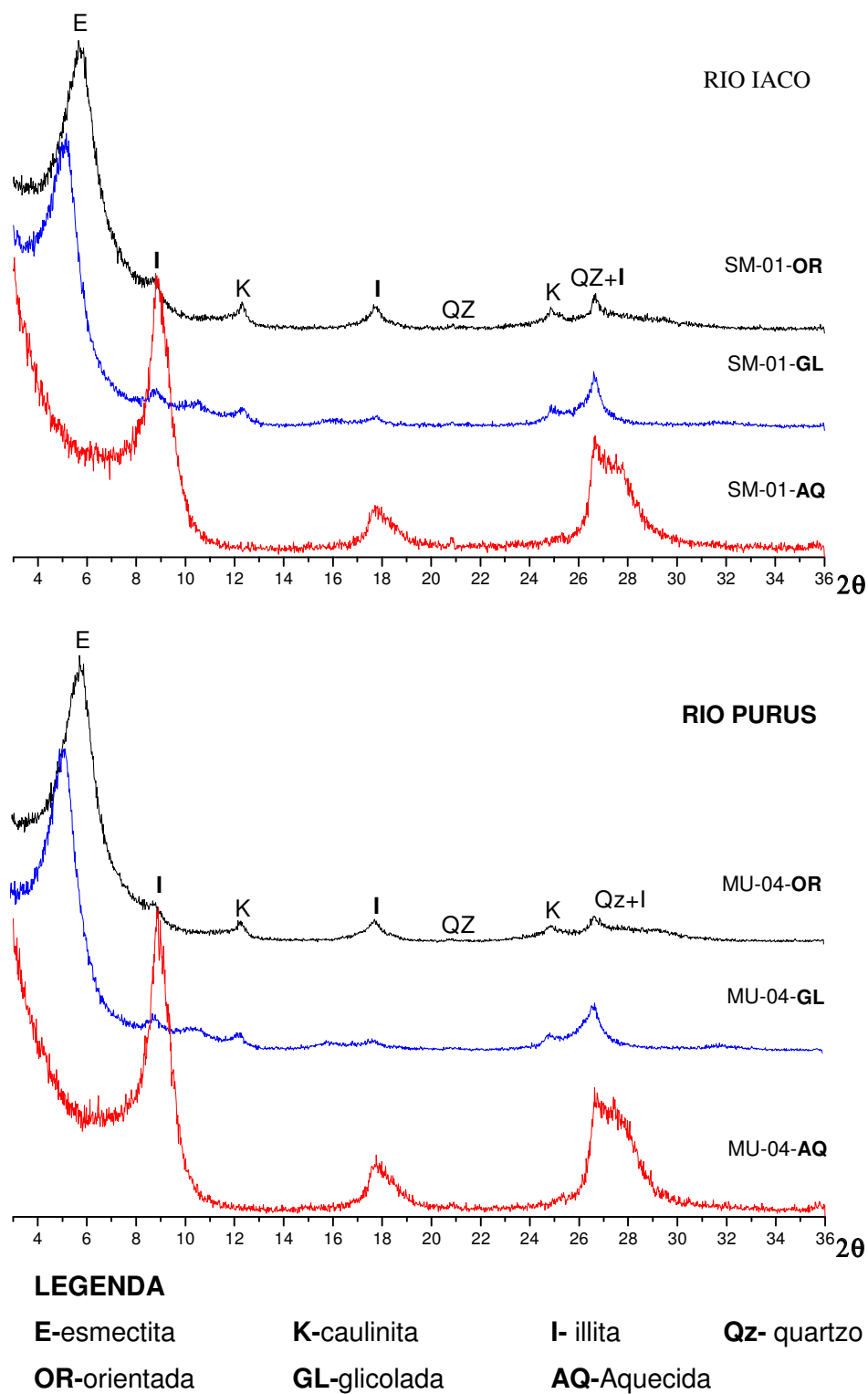


Figura 22- Minerais identificados por difração de raios-X de lâminas orientadas, glicoladas e aquecidas de sedimentos recentes dos rios Iaco na cidade de Sena Madureira (SM) e Purus na cidade de Manuel Urbano (MU) no estado do Acre.

A presença dos argilominerais e feldspatos (K-feldspato) nos sedimentos recentes de praia da área estudada é de grande importância para os cultivos plantados sobre os mesmos, tendo em vista que estes minerais têm potencial para fornecer os nutrientes, principalmente o mineral esmectita que pode apresentar alta CTC. Segundo Viana (2004) e Almeida (2005) esses sedimentos na região estudada correspondem a solos eutróficos, ou seja, de alta fertilidade. Evidentemente as plantas utilizam não só os macro e micronutrientes, mas, também, outros elementos e compostos químicos que estiverem presentes, ou seja disponíveis, como por exemplo As, Hg e Se, que podem ser benéficos ou maléficos.

6.1.3- Composição Química

6.1.3.1- Elementos maiores

Os sedimentos de praias aqui estudados são compostos, principalmente, por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , que juntos somam mais de 93% (Tabela 3), também se encontram valores relativamente expressivos, principalmente em se considerando sedimentos de praia, K_2O (0,69-1,73%), MgO (0,18-0,64%), Na_2O (0,21-0,99%). Os valores de P_2O_5 estão abaixo da média da crosta terrestre superior (Tabela 3 e Figura 23).

SiO_2 representa a abundância de quartzo, que junto com ao Al_2O_3 , reflete também a quantidade apreciável de argilominerais (esmectita, illita e caulinita). As concentrações relativamente altas de metais alcalinos e alcalinos terrosos para ambientes praianos de clima tropical, representam os feldspatos e as argilas esmectíticas, minerais constituintes principais desses sedimentos, enquanto que o Fe corresponde principalmente à esmectita, como foi observado por Viana (2004) e Almeida (2005) e aos minerais opacos (hematita e ilmenita), que estão entre os principais minerais pesados.

A composição química destes sedimentos está compatível com a mineralogia encontrada e abaixo da média da crosta terrestre superior, quando confrontada com os dados de Wedepohl, (1995) (Figura 23).

A composição química das praias dos rios estudados (Tabela 3) se assemelha em parte com os sedimentos do rio Changjiang da China (Yang, 2003), cuja composição mineralógica dos sedimentos apontam os mesmos minerais de argila, contém ainda expressiva quantidade de calcita e dolomita. Bem como se assemelha parcialmente a composição química de sedimentos em barras em pontal dos rios Solimões, mas diverge por completo das barras de rios de água clara e água preta, estas últimas representadas pelo rio Negro, que drena terrenos antigos coberto por florestas densas sobre solos hidromórficos, podzols e latossolos.

Tabela 3- Concentração de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, Na₂O, MgO, CaO, P₂O₅ e MnO nos sedimentos da bacia do rio Purus.

AMOSTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	PF	Total
	%											
AS-05b	88,58	4,68	1,82	0,21	0,52	0,24	1,46	0,455	0,05	0,043	1,28	99,34
AS-06c	80,21	7,11	3,06	0,35	0,54	0,50	1,44	0,887	0,08	0,057	4,42	98,65
BR-04c	82,65	6,45	2,83	0,33	0,65	0,43	1,55	0,657	0,07	0,046	3,30	98,96
XA-07d	75,58	8,95	3,79	0,41	0,50	0,64	1,51	0,965	0,09	0,079	6,62	99,13
XA-08a	87,64	4,97	2,22	0,24	0,41	0,33	1,16	0,673	0,06	0,037	2,33	100,07
XA-09a	82,31	6,81	2,96	0,29	0,27	0,49	1,16	0,738	0,08	0,058	4,94	100,09
RB-10a	84,52	5,85	2,59	0,26	0,40	0,39	1,25	0,736	0,08	0,047	3,33	99,45
RB-11a	88,61	4,75	2,01	0,19	0,41	0,28	1,28	0,452	0,06	0,031	2,13	100,19
PA-01b	79,94	8,25	3,45	0,37	0,46	0,58	1,49	0,833	0,09	0,079	5,95	101,48
PA-02	90,33	3,22	2,32	0,16	0,21	0,18	0,81	1,186	0,06	0,067	1,34	99,90
SM-01a	85,80	6,01	2,18	0,32	0,64	0,39	1,40	0,597	0,06	0,061	2,75	100,20
SM-02a	91,83	3,21	1,35	0,15	0,23	0,20	0,69	0,413	0,05	0,019	1,88	100,04
SM-03	85,16	6,09	2,27	0,33	0,71	0,40	1,42	0,660	0,05	0,033	2,71	99,83
MU-04a	82,29	7,29	2,61	0,51	0,99	0,52	1,65	0,720	0,06	0,035	3,24	99,92
MU-05	82,71	6,94	2,65	0,49	0,99	0,48	1,73	0,704	0,06	0,032	2,88	99,67
MÉDIA	84,54	6,04	2,54	0,31	0,53	0,40	1,33	0,71	0,067	0,048	-	-
DESVIO	4,38	1,65	0,63	0,11	0,24	0,14	0,29	0,20	0,014	0,018	-	-
MIN-MAX	75,58-91,83	3,21-8,95	1,35-3,79	0,15-0,51	0,21-0,99	0,18-0,64	0,69-1,73	0,413-1,186	0,05-0,09	0,019-0,079	-	-
DADOS DA LITERATURA												
Changjiang (a)	-	13,39	2,34	4,45	1,23	2,72	2,48	0,95	-	0,13	-	-
Solimões (b)	60,26	16,68	6,39	1,28	1,43	1,98	2,36	0,90	0,2	0,14	9,03	100,65
Negro(b)	85,46	7,34	1,33	0,00	0,00	0,55	0,00	0,35	0,05	0,01	3,47	98,57
(*)CTS	64,92	14,63	4,42	4,12	3,46	2,24	3,45	0,52	0,15	0,07	-	-

(*) Crosta terrestre Superior (Wedepohl, 1995); PF-Perda ao fogo; (a)- Yang et. al.,2003 e (b)- Konhauser et al.,1994

Quando normalizados à crosta terrestre superior os sedimentos estudados estão em parte ligeiramente enriquecidos em SiO_2 e TiO_2 e mais empobrecidos em Ca, Na, K, Mn e Mg (Figura 23) e ligeiramente em Fe, P e Al, o que reflete relação por dinâmica fluvial, concentrando quartzo principalmente.

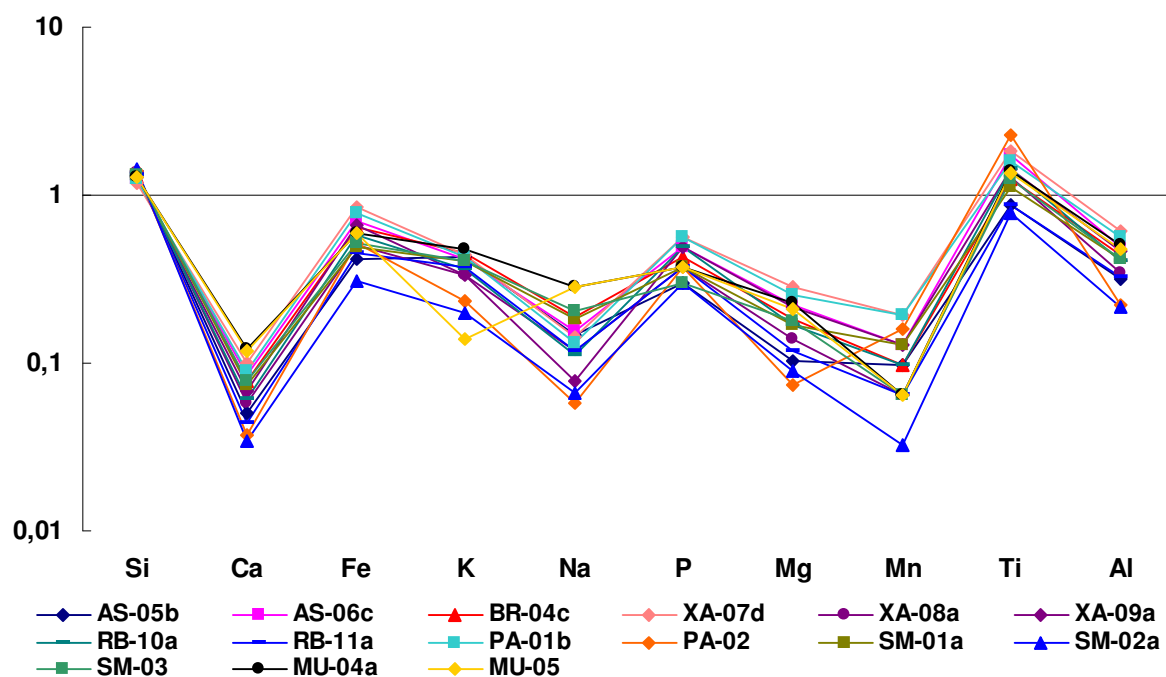


Figura 23- Normalização das concentrações dos elementos Ca, Fe, K, Na, P, Mg, Mn, Ti e Al encontrados nas praias estudadas em relação à crosta terrestre superior – CSU segundo dados de Wedepohl (1995).

As análises químicas indicadas na Tabela 3 e Figura 24, mostram semelhanças composicionais entre os sedimentos praianos estudados, independentes das principais drenagens (rio Acre e Purus). As concentrações de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e dos álcalis nos sedimentos praianos são inversas as concentrações de SiO_2 , ou seja, as concentrações de minerais argila representados pelo primeiro grupo são antagônicas aos de quartzo, como já comentado anteriormente.

As menores concentrações de álcalis, e, por conseguinte Al_2O_3 foram encontradas nas amostras SM-02a e PA-02, pobres em argilominerais.

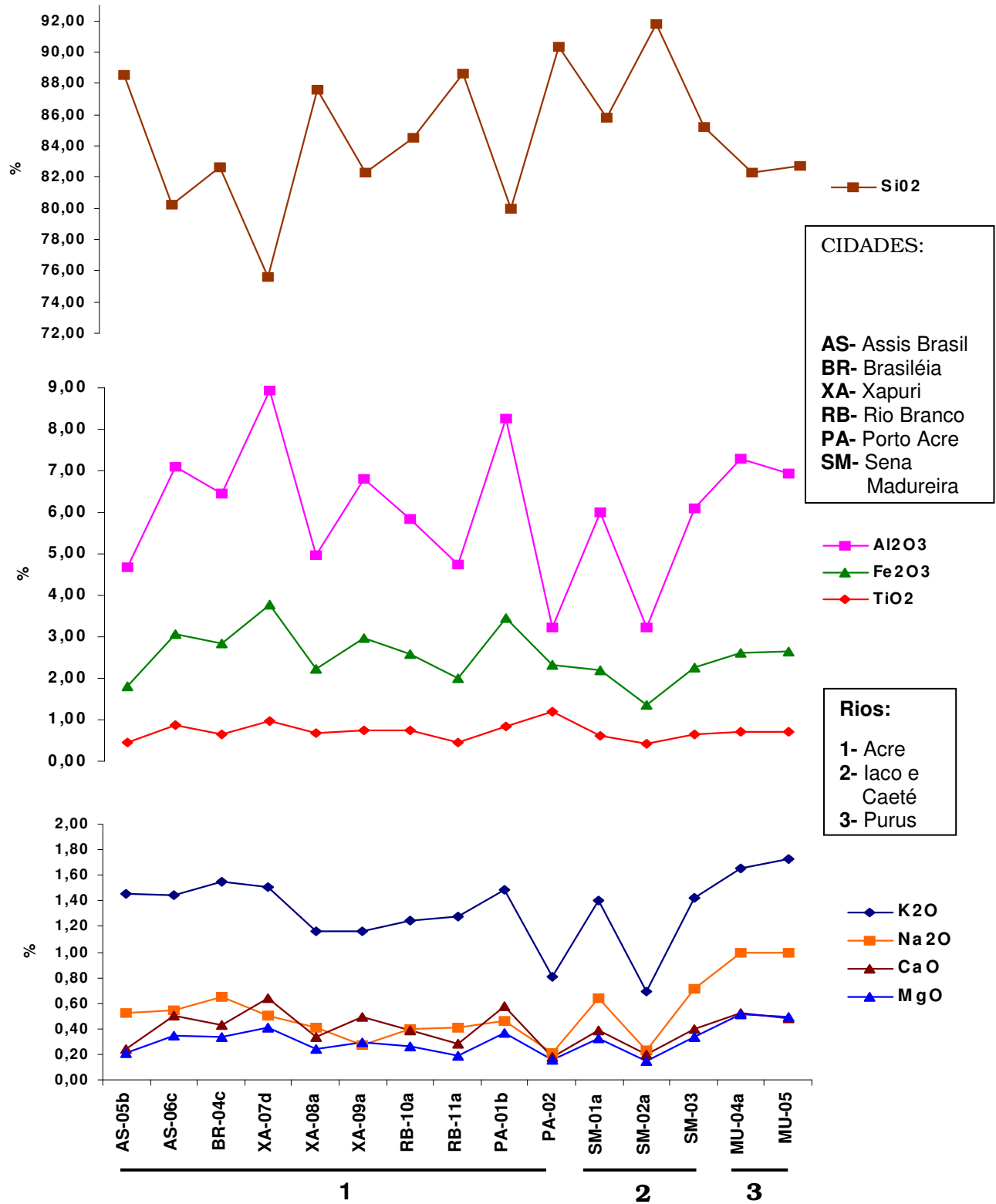


Figura 24- Distribuição de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, Na₂O, MgO e CaO nos sedimentos dos rios da bacia do Purus.

6.1.3.2- Elementos-traço

As concentrações dos elementos traço Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb (Tabela 4 e figura 25) revelaram que Ba é o elemento que apresenta maior concentração seguido de Zn e Cu. Molibdênio está abaixo do limite de detecção do método analítico (2ppm).

A concentração média de Ba (338,7 ppm) para os sedimentos analisados está abaixo daquelas encontradas em rios de água branca como rio Changjiang (454 ppm – Yang *et al.*, 2003) e rio Solimões (478 ppm – Konhauser *et al.*, 1994). Porém muito acima dos sedimentos dos rios de água preta, como o rio Negro, da mesma forma que as concentrações médias de Zn (71,4ppm), Cr (37,1ppm), Pb (14,2ppm), Co (8,4ppm) estão abaixo das concentrações médias dos sedimentos do rio Solimões próximo a Manaus, com exceção para Cu que se mostrou mais elevado (Tabela 4).

Portanto, os sedimentos praianos dos rios Acre e Purus são relativamente empobrecidos nos metais analisados se comparados com os outros rios de água branca, porém estão muito enriquecidos em relação aos de água preta (Rio Negro). Por sua vez são equivalentes a crosta terrestre superior.

Tabela 4- Concentrações dos elementos Ba, Zn, Cu, Cr, Pb, Co e Mo em sedimentos do Acre.

AMOSTRA	Ba	Zn	Cu	Cr	Pb	Co	Mo
ppm							
AS-05b	347	59	54	21	14	9	<2
AS-06c	373	72	60	37	16	10	<2
BR-04c	381	58	58	33	11	10	<2
XA-07d	426	83	72	48	16	14	<2
XA-08a	292	74	66	29	15	7	<2
XA-09a	348	87	70	38	16	11	<2
RB-10a	321	74	65	32	16	10	<2
RB-11a	309	68	63	21	15	9	<2
PA-01b	425	84	65	41	18	12	<2
PA-02	223	54	55	32	9	6	<2
SM-01a	363	62	64	29	11	8	<2
SM-02a	193	57	63	<20	12	7	<2
SM-03	353	84	64	31	15	4	<2
MU-04a	361	82	67	34	12	7	<2
MU-05	365	73	64	29	17	7	<2
MÉDIA	338,7	71,4	63,3	37,1	14,2	8,7	-
DESVIO	64,46	11,24	5,0	19,2	2,6	2,6	-
MÍN-MAX	193-426	54-87	54-72	21-48	9-18	7-14	-
DADOS DA LITERATURA							
Changjiang (a)	454	-	-	-	-	-	-
Solimões (b)	478	87	28	57	20	19	-
Negro(b)	35	<5	5,4	11	<5	<5	-
(*)CTS	668	52	14,3	35	17	11,6	1,4

(*) Crosta terrestre Superior (Wedepohl, 1995); (a)- Yang et. al.,2003 e (b)- Konhauser et al.,1994

Quando normalizados a crosta terrestre superior mostram concentrações semelhantes ou inferiores (Ba) ou superiores ao Cu, ou seja, essas concentrações parecem compatíveis com a natureza de rochas de composição intermediária, que foram inicialmente rochas-fonte dos sedimentos que compõem as rochas da Formação Solimões e deixam clara a ausência de contaminações ou mineralizações desses metais na região estudada (Figura 25).

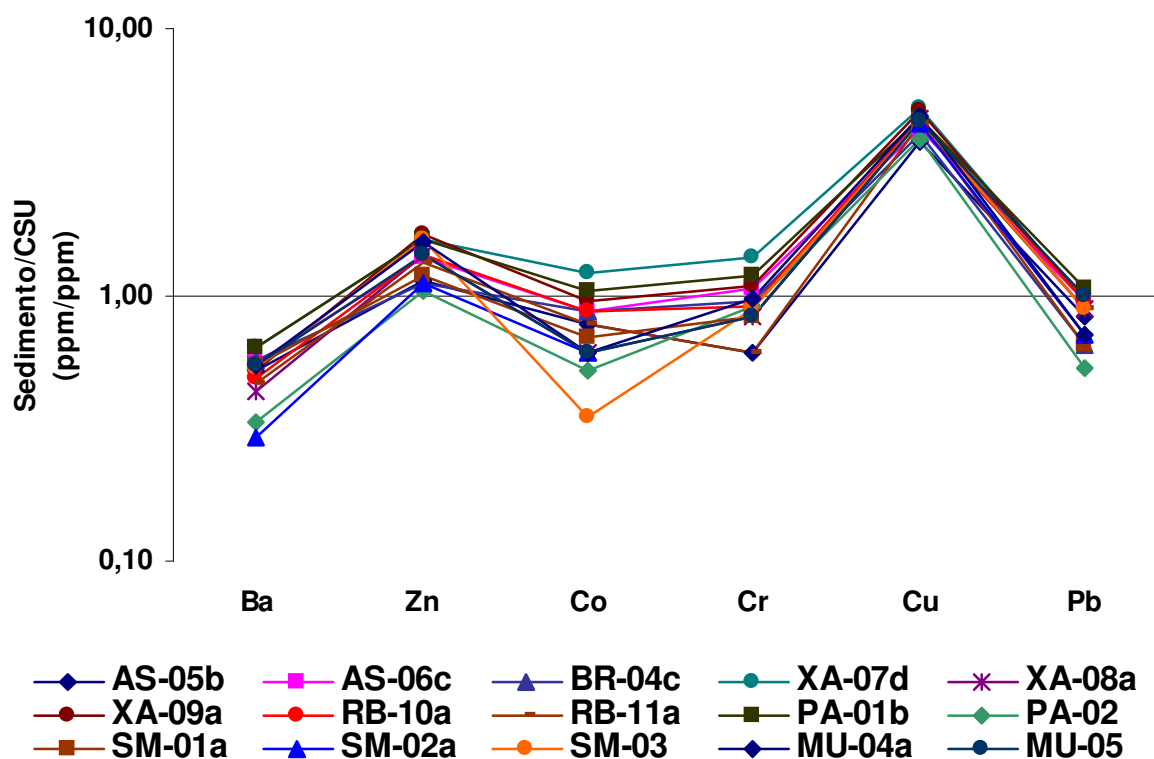


Figura 25- Normalização dos elementos Ba, Zn, Co, Cr, Cu e Pb dos sedimentos dos rios da bacia do rio Purus contra crosta terrestre superior, com dados de Wedepohl (1995).

Em termos de distribuição areal, em geral, (Figura 26) esses elementos não apresentam grandes variações em suas concentrações. Isto é evidenciado tanto no curso do rio Acre (AS-05b a PA-02), quanto no Purus (MU-04 e MU-05) e seus principais afluentes, rios Iaco (SM-01 e SM-03) e Caeté (SM-02). Apenas Co tende a diminuir do rio Acre para o rio Purus, mostrando ampla homogeneidade química dos sedimentos praianos do leste do Acre, como já mostrado anteriormente para os elementos maiores.

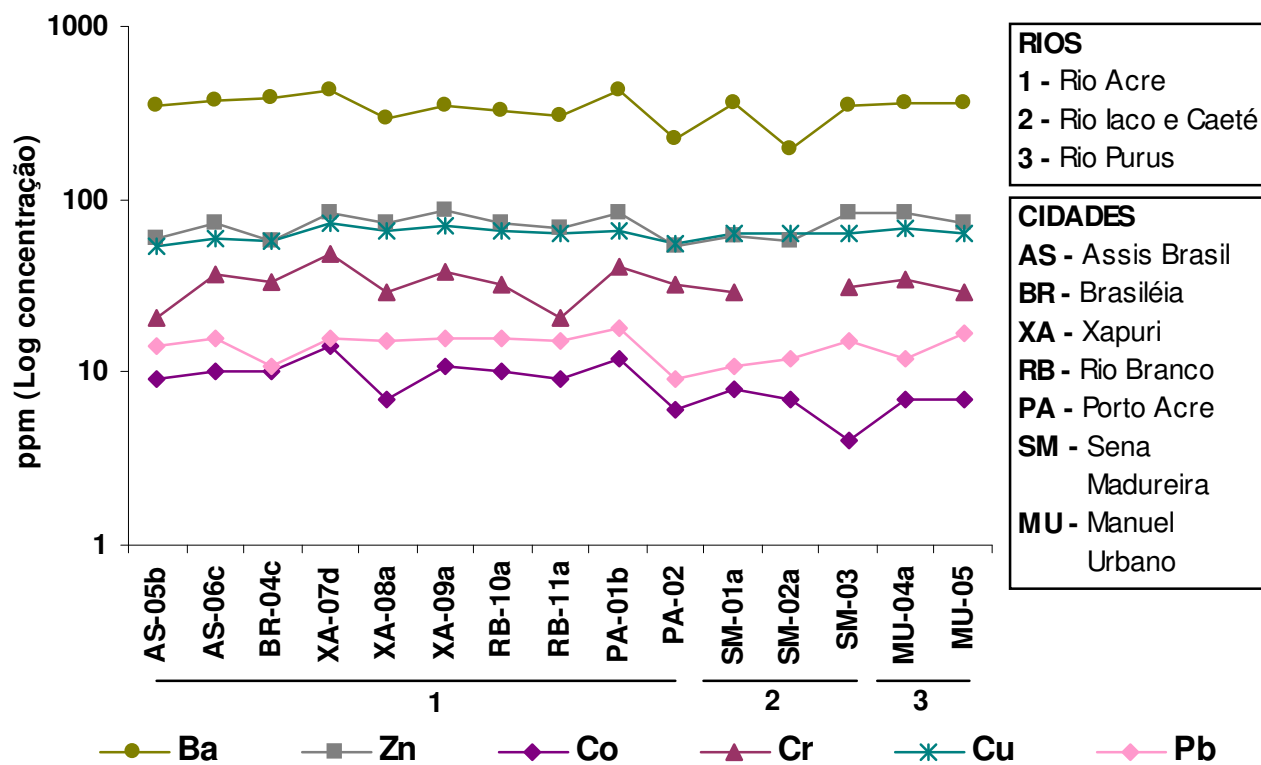


Figura 26- Distribuição das concentrações dos elementos Ba, Zn, Co, Cr, Cu e Pb em sedimentos de praia amostrados ao longo do rio Acre, Iaco, Caeté e Purus.

6.1.3.3- Hg, As e Se nos sedimentos

As concentrações de Hg, As e Se (Tabela 5), estão abaixo das concentrações apresentadas por Wedepohl (1995) para a crosta terrestre superior.

Mascarenhas *et al.*, (2004) encontrou concentrações para Hg nos sedimentos de fundo do rio Acre (média 68 ppb) na fração menor que <250 mesh entre Assis Brasil e Brasiléia no rio Acre, que são maiores que do presente trabalho (média 10,74 ppb) analisado em amostra total englobando os rios Acre e Purus com seus afluentes. Considerando-se apenas o rio Acre no trecho de Assis Brasil e Brasiléia a média foi de 4ppb, muito além dos valores de Mascarenhas *et al.* (2004).

Isto demonstra que o Hg se concentra na fração fina onde se encontram predominantemente os argilominerais.

Brabo *et al.*, (2003) estudando também sedimentos de fundo (fração <250 mesh) dos rios localizados entre Rio Branco e Sena Madureira além de Assis Brasil e Brasiléia, encontrou valores médios em (42 ppb), esses estão bem acima daqueles encontrados no presente estudo.

Os valores encontrados para As (média 1927,37 ppb) estão mais baixos daqueles encontrados por Konhauser *et al.* (1994) para os sedimentos de fundo (média 7400 ppb) do rio Solimões às proximidades de Manaus (Amazonas).

Cao *et al.*, (2001) estudando a concentração de Se em solos da região norte e sul do delta do rio Yangtze na China encontrou valores médios de 44,8 ppb para parte norte e 25,5 ppb para o sul. Os resultados da região norte do delta são semelhantes aos encontrados para os sedimentos praianos do Acre com média em 49,66 ppb. Visto que para esses autores, as concentrações de Se são consideradas muito baixas, observa-se então que os sedimentos ora estudados também apresentam concentrações baixas deste elemento.

Tabela 5- Concentrações de Hg, As e Se em amostras totais de sedimentos de praia (barras em pontal).

AMOSTRA	Hg	As	Se
	ppb		
AS-05b	4,0	2155,1	20,2
AS-05c	4,0	2117,5	29,8
AS-06a	4,0	3089,5	33,9
BR-04a	4,0	1536,3	13,7
BR-04c	4,0	2460,3	20,2
XA-07d	18,0	3657,7	62,9
XA-07e	4,0	2796,5	45,3
XA-07f	14,0	2723,3	61,8
XA-08a	4,0	1173,3	56,0
XA-09a	20,0	3241,3	71,9
RB-10a	11,0	1687,2	65,4
RB-11a	8,0	1680,6	63,0
PA-01b	23,0	1250,6	43,1
PA-02	7,0	1150,9	10,4
SM-01a	18,0	1695,0	60,0
SM-02a	18,0	1035,0	60,1
SM-03	13,0	1200,0	74,5
MU-04a	14,0	1195,0	72,3
MU-05	12,0	775,0	79,0
MÉDIA	10,7	1927,4	49,7
DESVIO	6,3	820,7	21,7
MÍN-MÁX	4,0-23,0	775,0-3241,3	13,7-79,0
(*)CTS	56	2000	830
DADOS DA LITERATURA			
Solimões (a)	-	7400	-
Negro(a)	-	<5000	-
Rio Acre (b)	68	-	-
Acre (c)	42	-	-
Rio Yangtze-N (d)	-	-	44,8
Rio Yangtze-S(d)	-	-	25,5

(*) Crosta terrestre superior (Wedepohl, 1995)

(a) - Konhauser *et al.*, 1994; (b) Mascarenhas *et al.*, 2004(c) Brabo *et al.*, 2003 e (d) Cao *et al.*, 2001

Esses dados mostram que em termos de Hg, As e Se os sedimentos praianos do Acre não apontam qualquer sinal de mineralização e/ou contaminação.

A distribuição areal de Hg, As e Se na área estudada (Figura 27) mostra que há uma tendência de diminuição das concentrações de As desde Assis Brasil (AS-05b) no rio Acre, ou seja, rio abaixo, e daí para Manuel Urbano (MU-05) no rio Purus. Em Xapuri (XA-07d e XA-09a), foram encontrados os maiores valores. Já Se e Hg mostraram tendência inversa, tanto para o rio Acre, como deste para o rio Purus e afluentes. Apenas o Se mostrou ligeiras variações, especialmente em amostras de Xapuri (XA) e Porto Acre (PA). Ou seja, há nítida evidência do aumento das concentrações dos teores dos Hg e Se da bacia do Acre (rio abaixo) e para o do Purus.

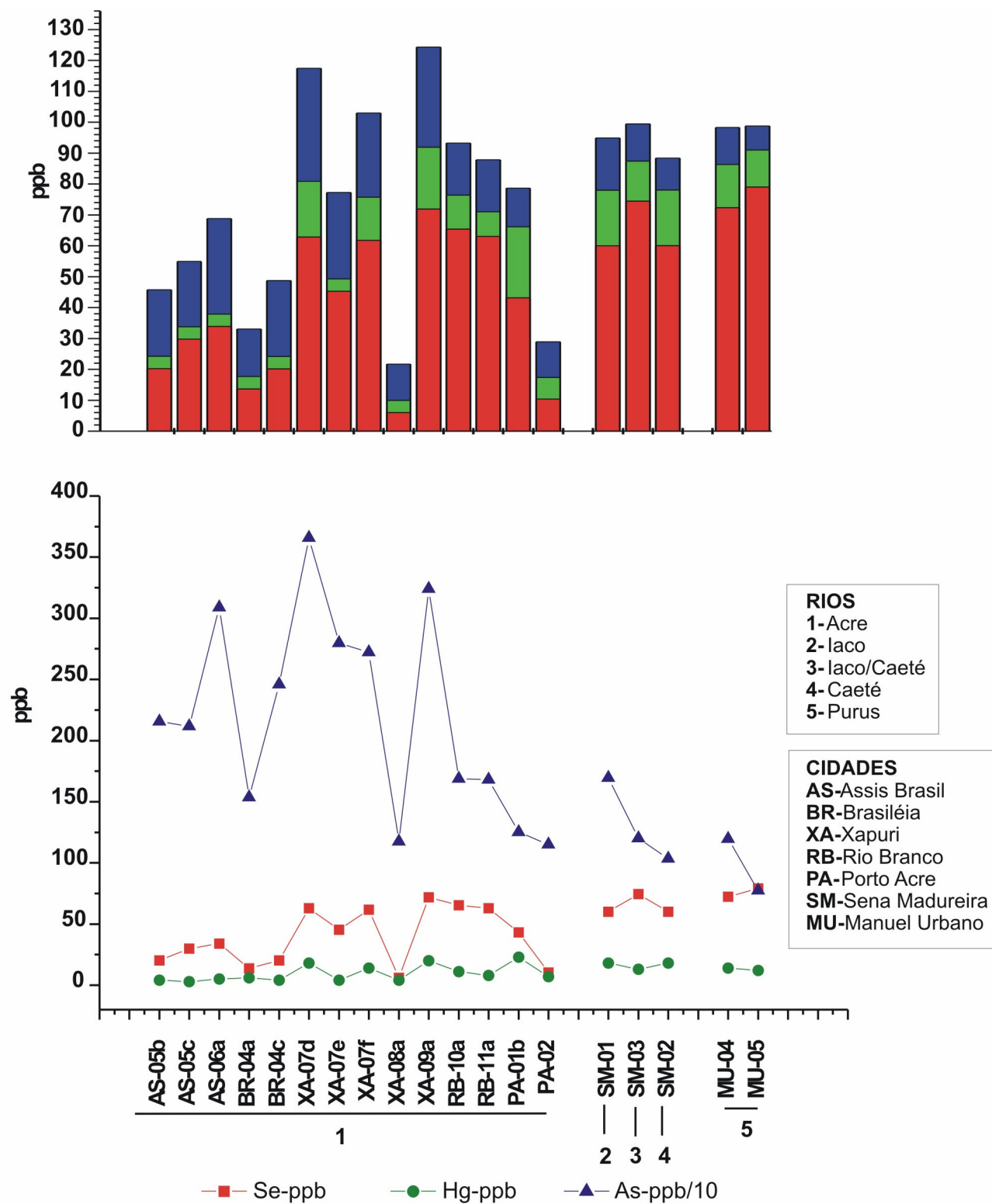


Figura 27- Distribuição geográfica das concentrações de Hg, As e Se em sedimentos de praias e barrancos ao longo dos rios Acre, Purus e afluentes.

6.2- AS CULTIVARES

6.2.1- Feijão caupi (*Vigna unguiculata* (L) Walp)

6.2.1.1- Composição química das folhas e sementes

As análises químicas em folhas e sementes de feijão, obtidas por extração total (Tabela 6) indicam que dos elementos analisados Ca (média 3,34 %) é o que apresenta concentração mais elevada nas folhas de feijão, seguido por K (1,9 %), Fe (0,21 %) e Na (0,14 %) (Figura 28). Porém, em se tratando de semente de feijão, o elemento mais concentrado é K (1,4 %), seguido de Na (0,63 %), Ca (0,08 %) e Fe (0,01%) (Tabela 6).

Infelizmente não foram encontrados na literatura estudados dados sobre a folha de feijão, por sua vez os dados de Vadivel & Janardhanan (2001) para sementes de feijão selvagem, cultivados no sul da Índia, apresentaram valores médios de K (0,79 %) que está na ordem de grandeza dos valores do Acre, enquanto Ca (0,42 %) está mais elevado e Na (0,063 %) está mais baixo no presente trabalho (Tabela 6).

Por outro lado, Shimelis & Rakshit (2005) estudando várias espécies de feijão branco (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivado na Ethiopia encontraram para a variedade *Roba* concentrações médias de Ca (0,09%) e Fe (0,063 %), já para a variedade *Redwolaita* concentrações médias de Ca (0,13 %) e Fe (0,083 %) como mostra a tabela 6. Esses resultados são semelhantes aos encontrados neste trabalho para Ca, porém, bastante elevados em se tratando de Ferro, ou seja, as sementes de feijão do Acre parecem concentrar K e Na, provavelmente refletindo a natureza química e mineralógica dos sedimentos (solo) ricos em K_2O e em parte Na_2O (Tabela 3), na forma de esmectita, illita e K-feldspatos. As folhas concentram os principais macronutrientes (K e Ca).

Tabela 6- Concentrações totais de Ca, Fe, K e Na em folhas e sementes de feijão.

	AMOSTRA	Ca	Fe	K	Na
		%			
FOLHA DE FEIJAO	RB-10b	3,4	0,11	2	0,11
	RB-11	3,5	0,12	2	0,04
	SM- 01a	2,8	0,10	2	0,18
	SM-02b	3,4	0,02	2,4	0,08
	SM-02c	3,7	0,22	1,9	0,15
	SM-03	2,8	0,27	1,8	0,16
	MU-04c	3,5	0,32	1,7	0,16
	MU-05a	3,6	0,52	1,3	0,24
	MÉDIA	3,34	0,21	1,9	0,14
	DESVIO	3,34	0,21	1,9	0,14
SEMENTE DE FEIJAO	MIN-MAX	2,8 - 3,7	0,024 - 0,52	1,3 - 2,4	0,044 - 0,24
	RB-11b	0,08	0,008	1,2	0,64
	RB-11v	0,08	0,008	1,7	0,52
	SM-01e	0,1	0,01	1,2	0,65
	SM-02d	0,06	0,009	1,5	0,69
	MÉDIA	0,08	0,01	1,4	0,63
	DESVIO	0,016	0,0009	0,245	0,073
	MIN-MAX	0,06 - 0,10	0,08 - 0,10	1,2 - 1,7	0,52 - 0,69
	DADOS DA LITERATURA				
	Feijão Selvagem*	0,42	-	0,79	0,063
SEMENTE	Feijão Branco (<i>Roba</i>)**	0,09	0,063	-	-
	Feijão Branco (<i>Redwolaita</i>)**	0,13	0,084	-	-

* Vadivel & Janardhanan (2001) e ** Shimelis & Rakshit (2005)

A distribuição areal, Rio Branco (a leste) e Manuel Urbano (a oeste), dos elementos químicos estudados, na matriz de folha de feijão na área estudada (Figura 28) mostra que Ca apresentou maior variação em relação a Fe, K e Na, com maior concentração desde a região de Sena Madureira-SM no rio Caeté (SM-02c) e Manuel Urbano no rio Purus (MU-05a). Os valores de K diminuem de leste para oeste, enquanto Fe e Na, em parte Ca aumentam. A relação positiva com os sedimentos (solos) só não foi observada com K, sendo clara com Na, Ca e Fe (Figura 24 e 28).

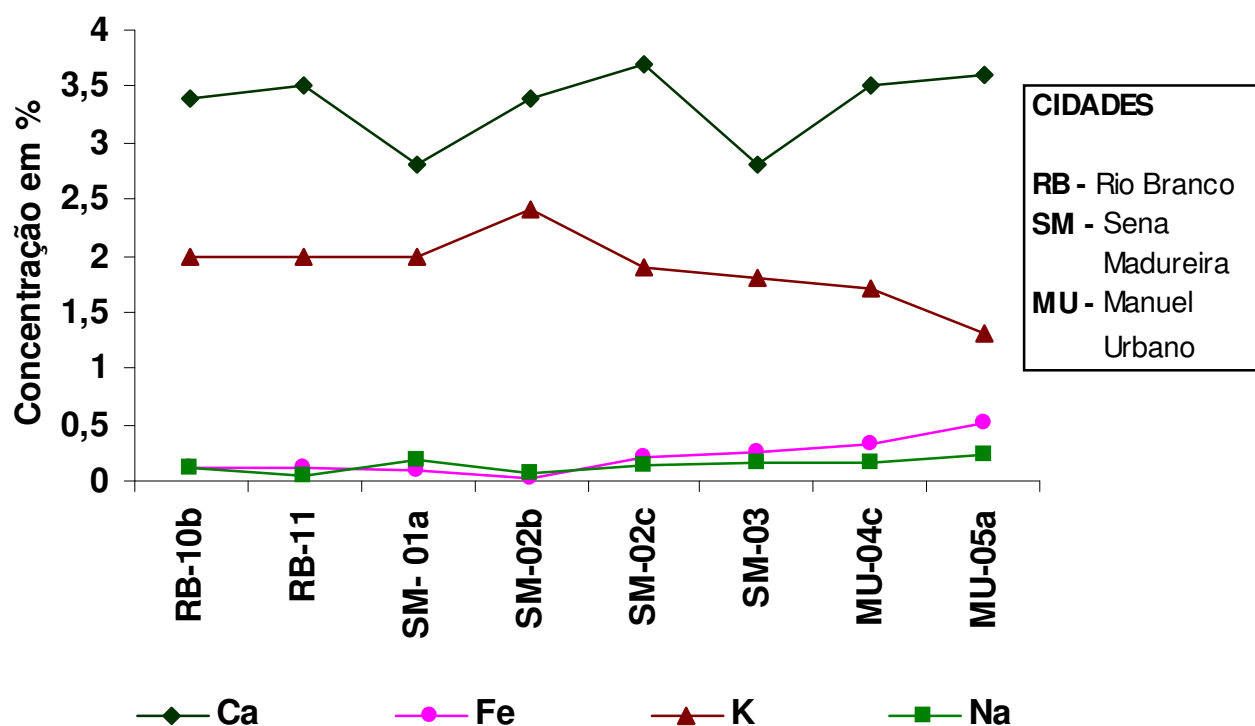


Figura 28- Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K e Na em folhas de feijão amostrado ao longo dos rios Acre, Purus e afluentes.

Na semente de feijão (Figura 29), onde K é o mais abundante nota-se, no entanto que suas maiores concentrações se destacam em Rio Branco (RB-11v) e Sena Madureira (SM-02d) e os demais elementos Ca, Na e Fe não apontam variações geográficas.

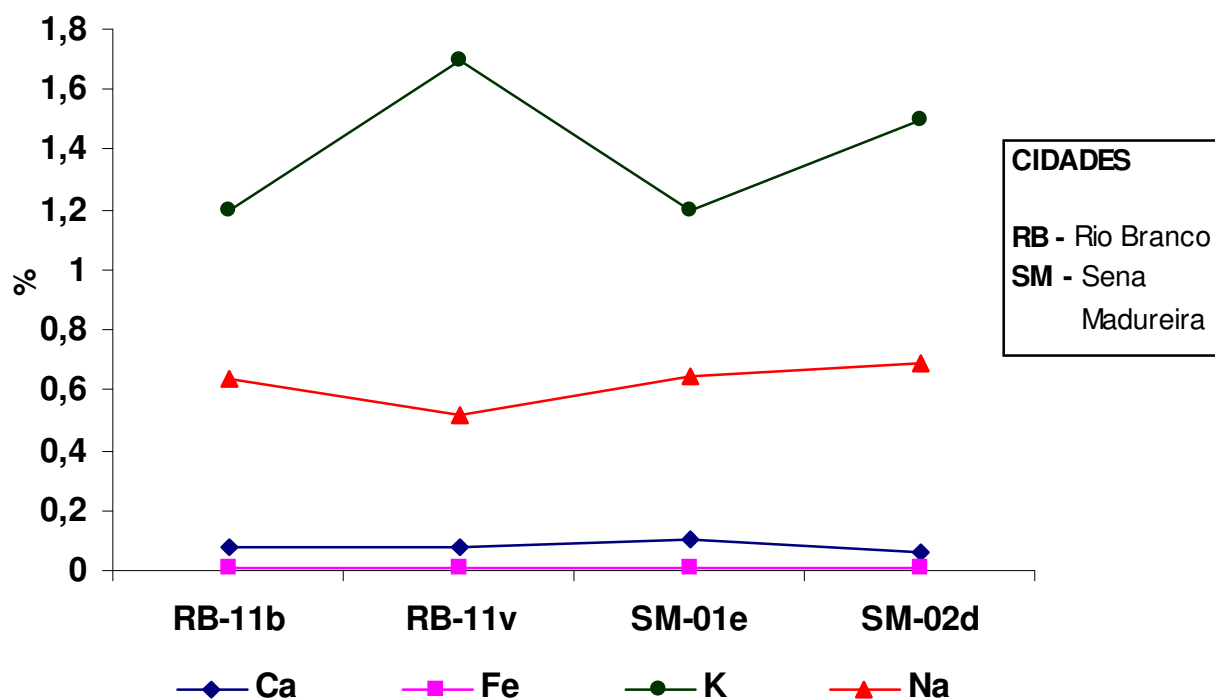


Figura 29- Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K e Na em sementes de feijão amostrado nos rios Acre, Iaco e Caeté.

Os resultados obtidos para Ba, Zn, Mo, Co e Cr nas folhas e sementes de feijão (tabela 7) mostram que as folhas em relação as sementes de feijão de longe são concentradoras destes metais, exceto Mo. Destes Ba é o que mais se concentra em folhas. Cromo e Ba estão abaixo do limite de detecção nas sementes de feijão. Estas contêm apenas Zn, Mo e Co. Em termos de abundância Ba é típico de folhas e Mo das sementes, se contrapondo assim.

As concentrações de Zn encontradas tanto nas folhas (média 49,6ppm) quanto nas sementes (média 39,5 ppm) estão dentro das consideradas normais para as plantas em geral que varia de 25 a 150 ppm, logo abaixo das concentrações consideradas tóxicas para esse elemento que é 400 ppm (Melo *et al.*, 2004).

A forma mais disponível de Cr para as plantas é o Cr^{6+} . As concentrações tóxicas de algumas plantas na sua parte aérea já são conhecidas como, por exemplo, o tabaco (10 a 24 ppm) e o milho (4 a 8 ppm) (Melo *et al.*, 2004). Embora o autor não mostre o nível tóxico para o feijão, observou-se que os teores médios encontrados para folha de feijão (3,2 ppm) e para semente de feijão (<0,3 ppm) no estado do Acre estão abaixo daquelas citadas para o milho que também se cultiva nos sedimentos das praias do estado do Acre.

Tabela 7- Concentração dos elementos Ba, Zn, Mo, Co e Cr em folhas e sementes de feijão.

	Amostra	Ba	Zn	Mo	Co	Cr
		ppm				
FOLHA DE FEIJÃO	RB-10b	180	52	<0,05	0,8	1,9
	RB-11	310	60	<0,05	1,1	2,1
	SM-01a	140	43	<0,05	0,8	1,2
	SM-02b	110	72	<0,05	1,6	<0,3
	SM-02c	200	54	<0,05	1,2	4,1
	SM-03	140	44	<0,05	1,6	3,8
	MU-04c	130	40	<0,05	1,7	4,2
	MU-05a	130	32	<0,05	2,0	8,2
	MÉDIA	167,5	49,6	-	1,4	3,2
	DESVIO	64,5	12,6	-	0,4	2,6
	MIN-MAX	110-310	32-72	-	0,8-2,0	1,2-8,2
SEMENTE DE FEIJÃO	RB-11b	<5,0	40	0,25	0,2	<0,3
	RB-11v	<5,0	31	0,48	0,2	<0,3
	SM-02d	<5,0	52	0,38	0,2	<0,3
	SM-01e	<5,0	35	0,43	0,2	<0,3
	MÉDIA	-	39,5	0,39	0,2	-
	DESVIO	-	9,1	0,22	-	-
	MIN-MAX	-	31-52	0,25-0,48	0,2	-

Em termos de distribuição geográfica de Rio Branco (RB-10b) para Manuel Urbano (MU-05a) as concentrações de Ba, Zn, Co e Cr para folhas de feijão, bem como Zn, Mo e Co para as sementes deste mesmo cultivar, não mostraram variações significativas (Figuras 30 e 31), em concordância com a sua distribuição nos sedimentos (solos) de praia (Figura 26), que também não apresenta variação significativa.

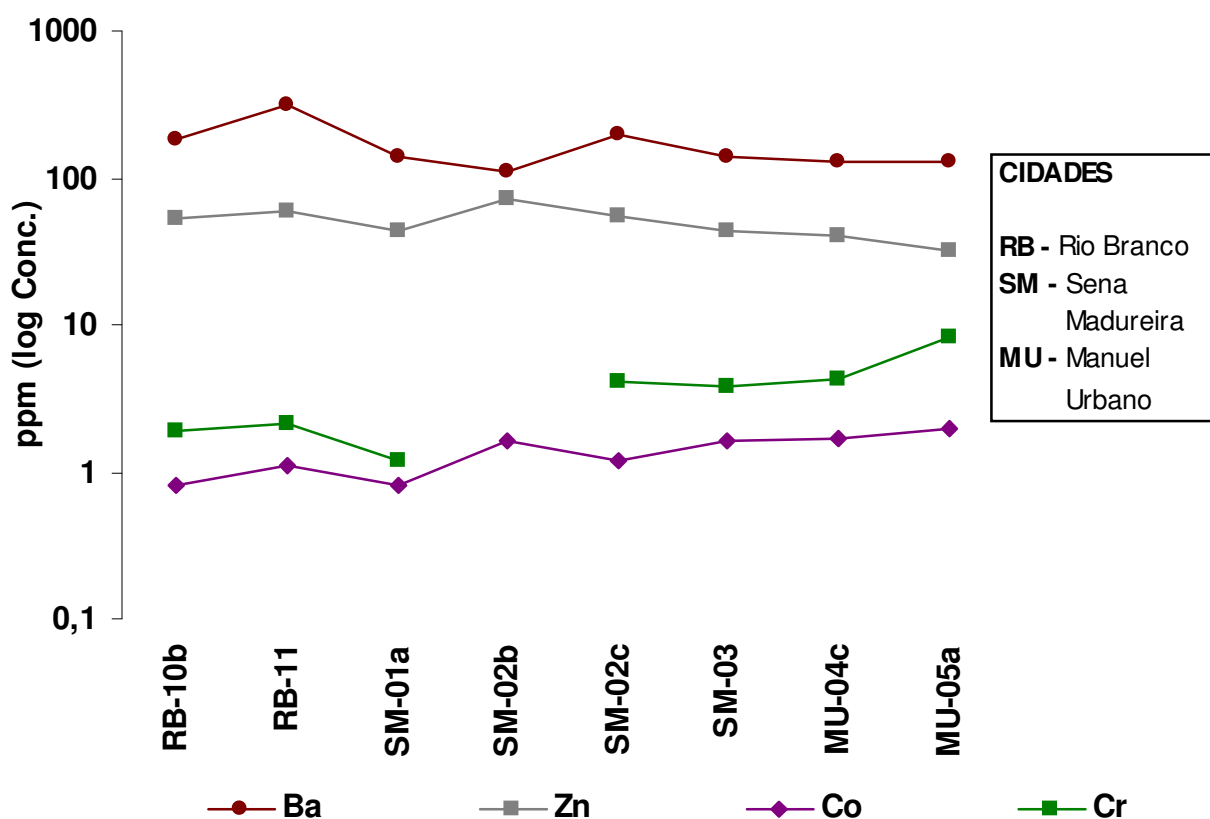


Figura 30- Distribuição das concentrações de Ba, Zn, Co e Cr em folhas de feijão.

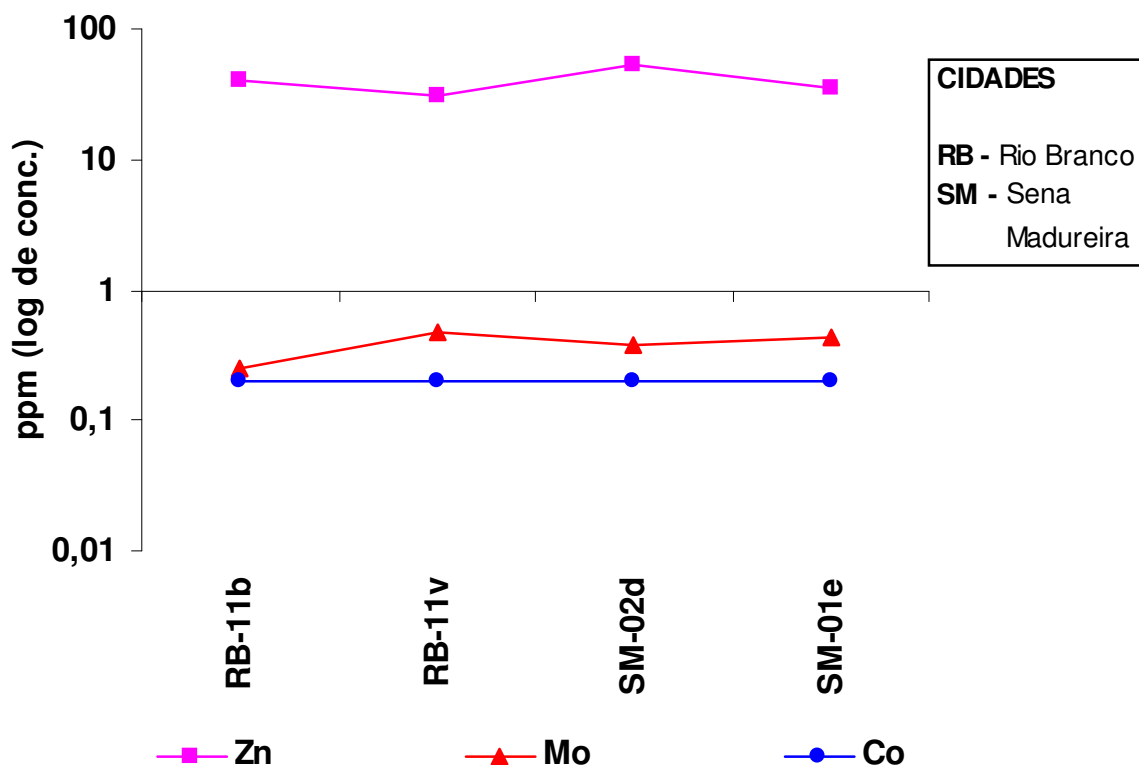


Figura 31- Distribuição das concentrações de Zn, Mo e Co em sementes de feijão.

6.2.2- Milho (*Zea – mays*)

6.2.2.1- Composição química das folhas de milho

A composição química (extração parcial) das folhas de milho (Tabela 8 e Figura 31) mostra que K (média 1,97 %) e Ca (média 0,38 %) são os principais compostos, seguidos de P (média 0,35 %) e Mg (média 0,16 %).

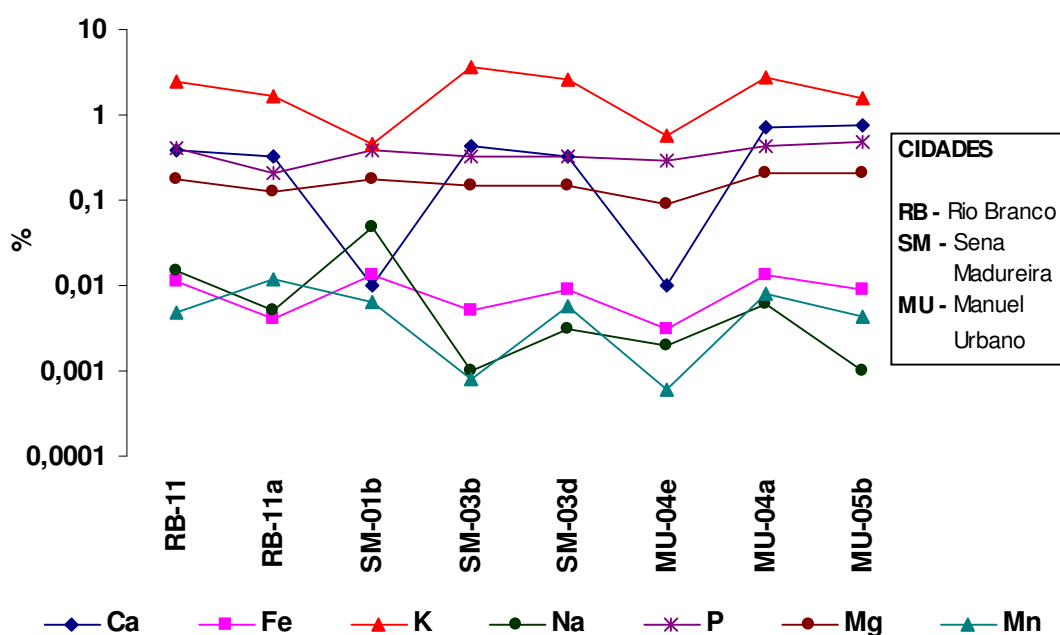
Os resultados encontrados para K e P estão acima dos valores que Lavado *et al.*, (2001) encontraram para folhas de milho cultivadas nos Pampas argentinos mais precisamente na estação experimental de Pergamino - Província de Buenos Aires (Tabela 8). Comparados com as folhas de feijão tendem a crescer nas folhas de milho, embora estejam também concentrados na folha de feijão, e refletem novamente o enriquecimento de K nos sedimentos (solos) de praias.

Tabela 8- Concentrações dos elementos Ca, Fe, K, Na, P, Mg, Mn e Ti em folhas de milho.

AMOSTRA	Ca	Fe	K	Na	P	Mg	Mn	Ti
	%							
RB-11	0,39	0,011	2,49	0,015	0,40	0,18	0,0049	0,0009
RB-11a	0,33	0,004	1,62	0,005	0,21	0,13	0,0118	0,0004
SM-01b	0,01	0,013	0,45	0,048	0,38	0,17	0,0063	0,0009
SM-03b	0,43	0,005	3,63	0,001	0,32	0,15	0,0008	0,0009
SM-03d	0,33	0,009	2,64	0,003	0,33	0,15	0,0058	0,0008
MU-04e	0,01	0,003	0,58	0,002	0,29	0,09	0,0006	0,0007
MU-04a	0,73	0,013	2,77	0,006	0,42	0,20	0,0078	0,001
MU-05b	0,77	0,009	1,59	0,001	0,49	0,21	0,0042	0,0012
MÉDIA	0,38	0,008	1,97	0,010	0,35	0,16	0,0053	0,0009
DESVIO	0,28	0,004	1,11	0,02	0,09	0,04	0,004	0,0002
MIN-MAX	0,01-0,77	0,003-0,013	0,45-3,63	0,001-0,048	0,206-0,494	0,089-0,208	0,0006-0,0118	0,0004-0,0012
Folha de milho (*)	-	-	1,10	-	0,16	-	-	-

(*) Lavado *et al.*, 2001.

Em termos de distribuição areal K e Ca têm comportamentos semelhantes entre si, sendo Ca o que apresentou maior variação nas concentrações. Fósforo, Mg, Fe, Mn e Na mostram também semelhanças nas variações de suas concentrações e distintas de K e Ca. Em termos gerais não se observam variações no conteúdo destes elementos segundo a distribuição geográfica, o que é compatível com a composição química dos sedimentos nesta região estudada, que não mostrou variações nesses elementos.

**Figura 32-** Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K, P, Mg, Mn e Ti em folhas de milho.

Com relação aos elementos Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb mostrados na tabela 9, verifica-se que Zn e Ba apresentaram as maiores concentrações seguidas de Cu e mais distante de Cr. As distribuições de suas concentrações mostram que na região de Rio Branco (RB-11a) há concentrações elevadas de Ba, Zn, e enquanto que em Sena Madureira (SM-03b) e Manuel Urbano (MU-05b) as concentrações além dos de Cu são também elevadas aos de Ba e Zn em relação aos outros elementos analisados, embora não sejam contundentes. Isto em parte parece refletir os seus conteúdos nos sedimentos (solos) que não apresentaram variações expressivas regionais (rio Acre – rio Purus).

Os elementos Cr, Mo e Pb têm suas maiores concentrações entre Sena Madureira (SM-03b) e Manuel Urbano (MU-05b), enquanto que Zn e Cr não apresentaram maiores variações em suas concentrações desde Rio Branco (RB-11) a Manuel Urbano (MU-05b) como mostra a tabela 9 e figura 32.

Lavado *et al.*, (2001) encontraram valores para Zn (média 23,63 ppm) semelhantes ao presente trabalho (média 24,09 ppm), porém em se tratando de Mo (média 1,32 ppm), Cu (13,45 ppm) e Pb (média 1,16 ppm) os valores são mais elevados, exceto Cr (média 2,12 ppm).

Tabela 9- Concentrações dos elementos Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb em folhas de milho.

AMOSTRA	Ba	Zn	Mo	Co	Cr	Cu	Pb
	ppm						
RB-11	19,5	17,8	0,24	0,04	2,22	11,99	0,24
RB-11a	56	37,6	0,08	0,34	3,69	7,43	0,01
SM-01b	0,8	28,6	0,39	0,02	1,49	1,64	0,12
SM-03b	18,5	22,7	0,62	0,04	1,96	13,09	0,22
SM-03d	8	21	0,48	0,02	1,77	9,39	0,09
MU-04e	0,4	19,9	0,16	0,03	1,81	2,16	<,01
MU-04a	13,2	18,9	1,21	0,08	1,9	10,58	0,28
MU-05b	19,9	26,2	1,21	< .01	2,13	16,77	0,11
MÉDIA	17,04	24,09	0,55	0,07	2,12	9,13	0,13
DESVIO	17,61	6,58	0,44	36,74	0,67	5,24	36,36
MIN-MAX	0,4-19,9	17,8-37,6	0,08-1,21	0,02-0,34	1,49-3,69	1,69-16,77	0,01-0,28
Folha de milho (*)	-	23,63	1,32	-	1,32	13,45	1,16

(*) Lavado *et al.*, 2001.

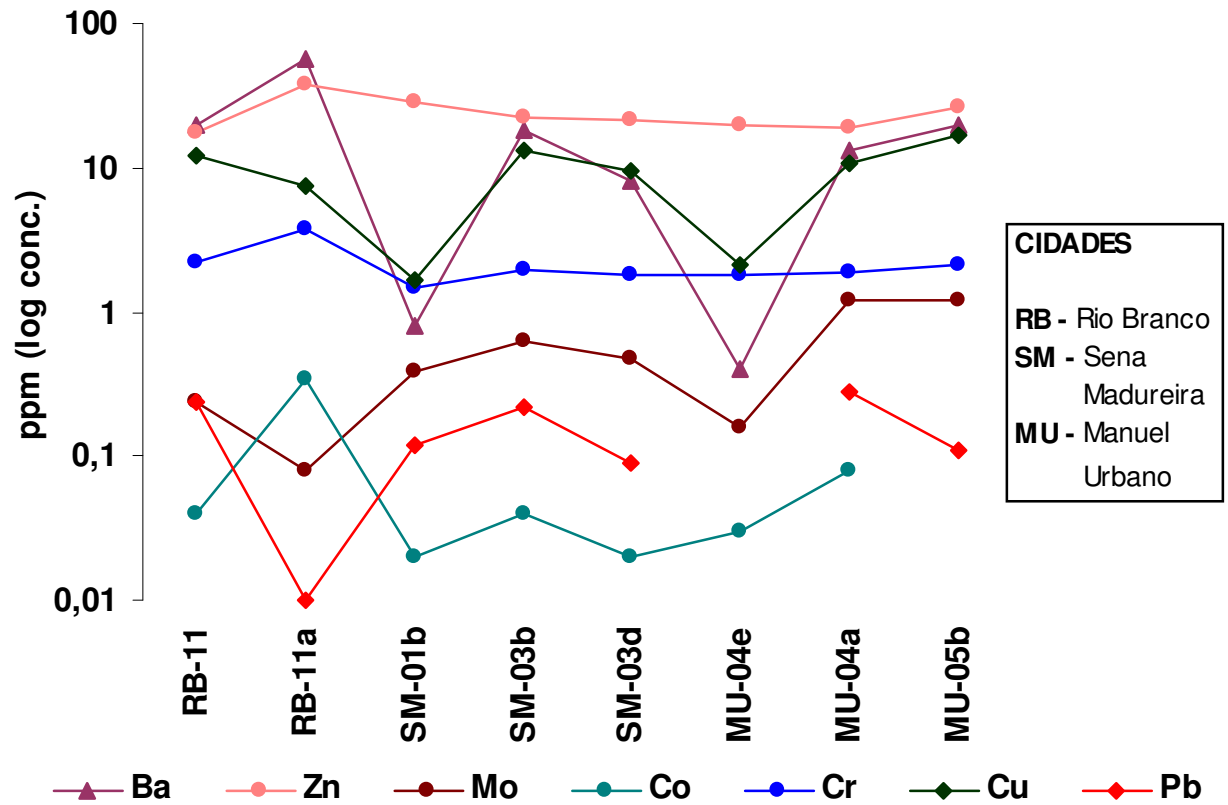


Figura 33- Distribuição das concentrações de Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb em folhas de milho.

6.2.3- Hg, As e Se nas cultivares (folhas e sementes de feijão e folhas de milho)

As concentrações obtidas para Hg, As e Se em folhas e sementes de feijão e folhas de milho (Tabela 10) mostram que dos três elementos estudados, As foi quem apresentou as maiores concentrações, seguido por Hg, enquanto que Se se encontra abaixo do limite de detecção (20 ppb). Nas folhas de feijão a concentração média de Hg foi de 7,12 ppb e 338,3 ppb para As. Nas sementes de feijão o valor médio de Hg é de 7,7 ppm, próximo ao das folhas, enquanto que As é de apenas 30,8 ppb, 11 vezes menos que na folha de feijão. Esses resultados para Hg estão aproximadamente 3 vezes mais altos de que aqueles para feijão verde (2 ppb) cultivado na região da Catalunha na Espanha (Llobet *et al.*, 2003).

As concentrações de As na área estudada são muito mais elevadas nas folhas de feijão do que nas sementes (Tabela 10), nestas são muito mais baixas do que aquelas encontradas por Queirolo *et al.*, (2000) que foi de 112 ppb na região vulcânica de Antofagasta, ao norte do Chile e ligeiramente superior ao feijão cultivado na cadeia andina, também no norte do Chile, segundo Munóz *et al.*, (2002), com 22 ppb, assim como, as sementes de feijão cultivadas na Catalunha, Espanha, com 5 ppb, segundo Llobet *et al.*, (2003). Por outro lado, as concentrações obtidas nas folhas de feijão, nas regiões entre Brasiléia (BR-04) e Xapuri (XA-09) rio Acre, Sena Madureira (SM-02c) rio Iaco e Manuel Urbano (MU-04c e MU-05a) rio Purus, são bem mais elevadas, se comparadas com as encontradas pelos autores antes citados para sementes deste cultivar (Tabela 10), mostrando assim que esse elemento se concentra mais nas folhas do que nas sementes.

Como as concentrações de Se para folhas de feijão estão abaixo do limite de detecção (<20 ppb), elas se apresentam assim abaixo daqueles obtidos por Kadrabova *et al.*, (1996) para sementes de feijão (média 37,5 ppb) cultivados na região de Bratislava (República Eslováquia), uma região caracterizada pela deficiência em Se na população.

As folhas de milho apresentam valores médios para Hg e As de 12,9 ppb e 278,2 ppb, respectivamente, demonstrando que assim como no feijão, As se concentra mais que Hg nas folhas de milho. Como não foram encontradas concentrações de Hg em

folha de milho e nem há análises de grãos deste cultivar na região estudada, não foi possível fazer comparação, embora seja conhecido que há uma distribuição distinta entre folhas e sementes como foi observada, por exemplo, no feijão aqui estudado.

As concentrações médias de As (278,2 ppb) no geral encontram-se abaixo daquelas obtidos por Munõz *et al.*, (2002) para grãos de milho (404 ppb) na região de Calama, bem como Queirolo *et al.*, (2000) na região de Antofagasta (1848,0 ppb) ambas no norte do Chile, que são regiões de terrenos vulcânicos. Com exceção da amostra aqui estudada MU-04a (864,1 ppb), cujo valor encontra-se entre as médias obtidas pelos autores acima citados, as demais amostras de folhas de milho apresentam concentrações baixas de As. As concentrações de Se também estão abaixo do limite de detecção para as amostras de milho estudadas, porém ressalta-se os resultados encontrados por Wang (2001) em grãos de milho (15,0 ppb) cultivados em áreas com deficiência de Se na China e por Kadrabova *et al.*, (1996) em grãos de milho (18,0 ppb) cultivados na região de Bratislava (República Eslováquia). Isto poderia indicar também uma deficiência de selênio na região acreana estudada.

Tabela 10- Concentrações de Hg, As e Se em amostras de cultivares do Acre comparadas com os dados da literatura.

	AMOSTRA	Hg	As	Se
		ppb		
FOLHAS DE FEIJÃO	BR-04	18,0	660,0	<20
	XA-07a	6,5	470,0	<20
	XA-07b	4,2	570,0	<20
	XA-08	6,5	640,0	<20
	XA-09	16,5	270,0	<20
	RB-10b	5,5	110,0	<20
	RB-11	10,5	67,2	<20
	PA-01	1,5	390,0	<20
	SM-01a	2,0	46,0	<20
	SM-02b	5,5	34,8	<20
	SM-02c	3,0	256,8	<20
	SM-03	4,5	134,4	<20
	MU-04c	10,0	628,9	<20
	MU-05a	5,5	458,7	<20
	MÉDIA	7,1	338,3	-
	DESVIO	5,3	238,1	-
	MÍN-MÁX	1,5-18,0	34,76-660,0	-
SEMENTES DE FEIJÃO	RB-11b	9,0	21,6	<20
	SM-02d	7,0	38,8	<20
	SM-01e	7,0	31,9	<20
	MÉDIA	7,7	30,8	-
	DESVIO	1,2	8,7	-
	MÍN-MÁX	7,0-9,0	21,6-38,83	-
FOLHAS DE MILHO	RB-11	25,5	118,1	<20
	RB-11a	9,0	159,2	<20
	XA-07	17,0	204,9	<20
	SM-01b	1,8	121,5	<20
	SM-03d	11,5	383,4	<20
	MU-04a	14,5	864,1	<20
	MU-05b	11,0	96,1	<20
	MÉDIA	12,9	278,2	-
	DESVIO	7,8	296,8	-
	MÍN-MÁX	1,8-25,5	96,06-864,05	-
DADOS DA LITERATURA				
SEMENTES	Feijao Branco (1)	-	112,0	-
	feijão (6)	-	-	37,5
	feijão (4)	-	22,0	-
	feijão (5)	2,0	5,0	-
	Feijão verde (5)	2,0	5,0	-
GRÃOS	Milho (3)	-	40,0	-
	Milho (4)	-	404,0	-
	Milho (1)	-	1848,0	-
	Milho (2)	-	-	15,0
	Milho (6)	-	-	18,0

(1) Queirolo *et al.*, (2000); (2) Wang (2001); (3) Jung *et al.*, (2002)

(4) Muñoz *et al.*, (2002); (5) Llobet *et al.*, (2003) e (6) Kadrabova *et al.*, (1997)

As maiores concentrações de As encontram-se na região de Brasília (BR-04), Xapuri (XA-08) e Porto Acre e as menores na região de Rio Branco (RB-11) e da mesma forma Hg elevadas em Brasília (BR-04) e em uma amostra de Xapuri (XA-09). Já na região do Purus as concentrações são mais altas em Manuel Urbano (MU-04), equivalendo as médias de Xapuri.

A distribuição geográfica das concentrações de As nas folhas de feijão mostram forte correlação positiva com o seu conteúdo nos sedimentos de praias de Xapuri a Rio Branco e no rio Purus e afluentes (Figuras 27 e 34a). Essa mesma correlação, embora menos significativa, é observada também para Hg.

Por outro lado, nas sementes de feijão (Figura 35), embora analisados em apenas 3 amostras, as concentrações de As são mais altas em Rio Branco (RB-11B) do que em Sena Madureira (SM-02d), enquanto que Hg quase não apresenta variações em suas concentrações, em oposição ao conteúdo das suas folhas. Por sua vez os conteúdos nas sementes se correlacionam em parte diretamente com os dos sedimentos.

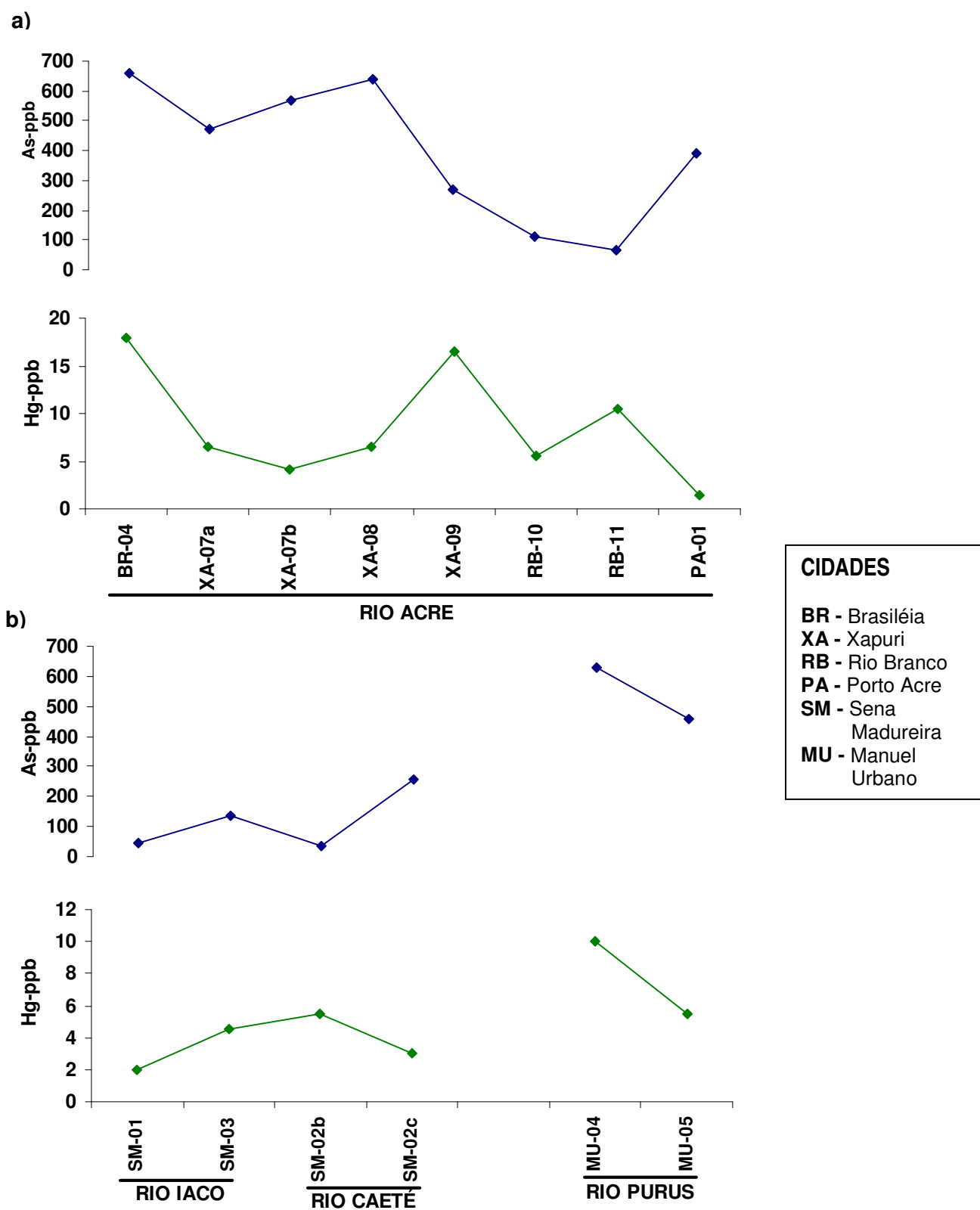


Figura 34- Distribuição geográfica das concentrações de Hg e As em folhas de feijão cultivadas em praias e barrancos do Acre.

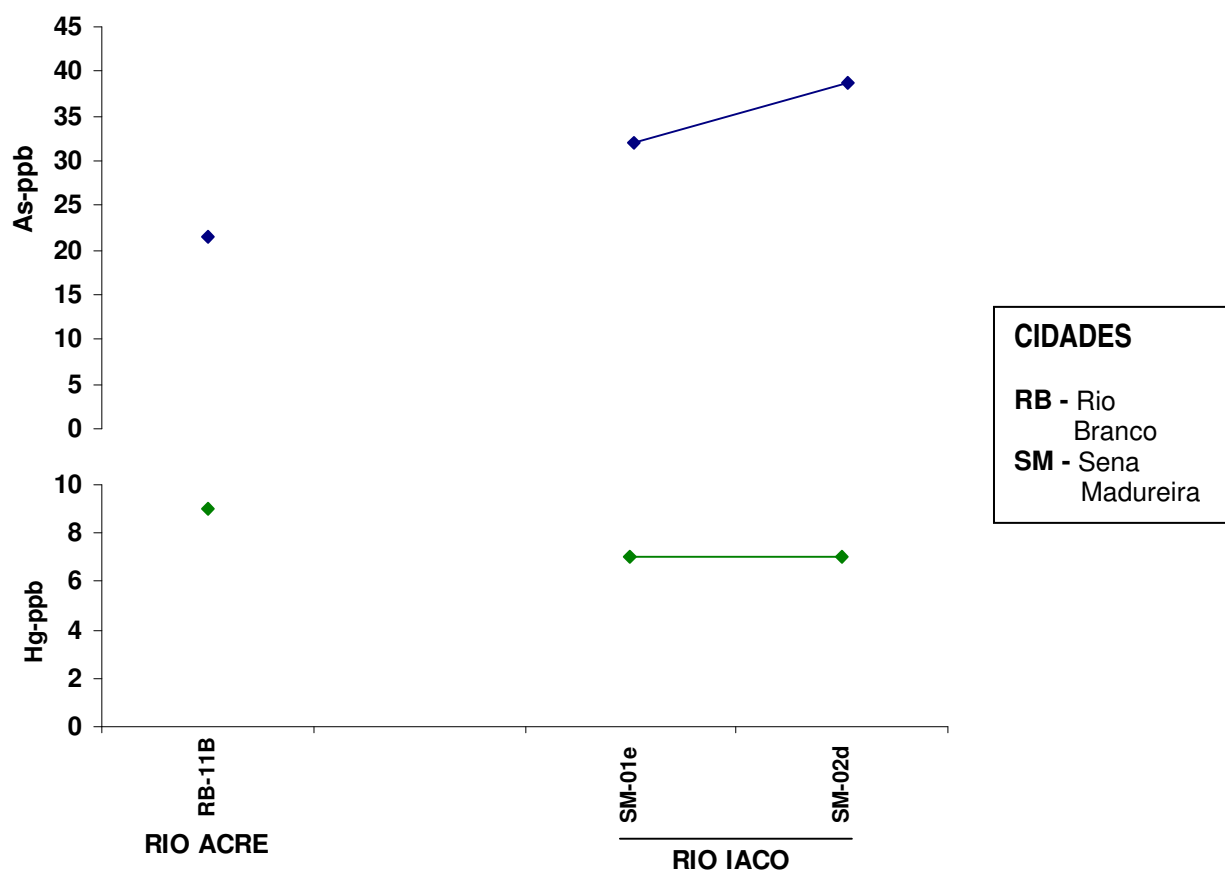


Figura 35- Distribuição geográfica das concentrações de Hg e As em sementes de feijão.

Nas folhas de milho as concentrações de As foram mais altas na região de Manuel Urbano (MU-04a), enquanto que as de Hg foram em Rio Branco (RB-11) e em parte Xapuri como mostra a figura 36, da mesma forma que as folhas de feijão. Desta forma a distribuição geográfica dos conteúdos de As e Hg nas folhas de feijão e milho são idênticos entre si, embora a distribuição dos conteúdos de As e Hg nos cultivares sejam antagônicos, com algumas exceções.

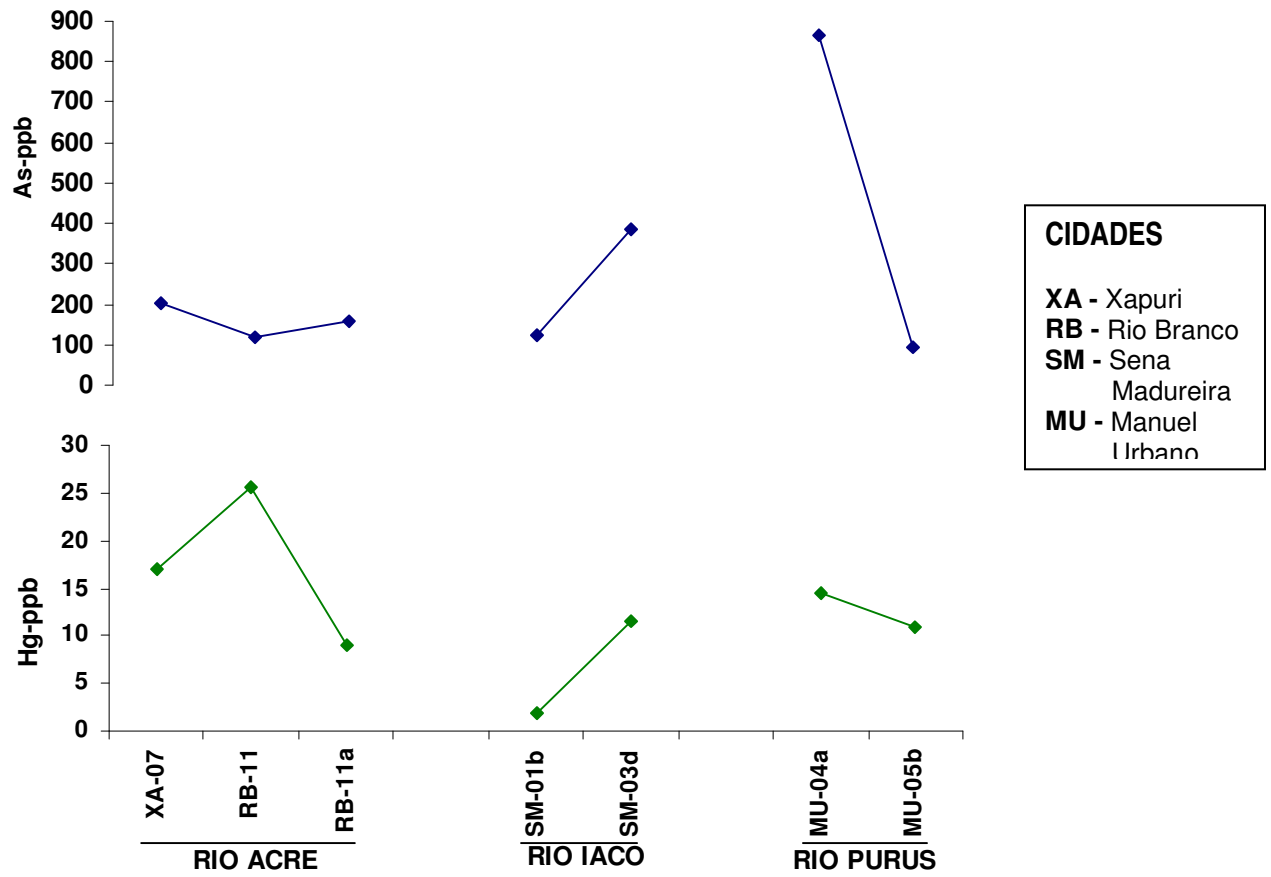


Figura 36- Distribuição geográfica das concentrações de Hg e As em folhas de milho

6.2.4- Hg em Cabelo de humano

Os dados discutidos neste item são resultantes da pesquisa conjunta realizada com IEC e cujos dados foram parcialmente publicados por Jesus *et al.*, (2003).

As maiores concentrações de Hg total em cabelos de humanos (Tabela 11) foram encontradas em Manuel Urbano (média 14,04 ppb) às margens do rio Purus e as mais baixas ao longo do rio Acre, com exceção feita à população ribeirinha de Assis Brasil que apresentou as maiores concentrações (média 4,5 ppm) para o rio Acre. Os valores de Hg em cabelo humano no rio Acre estão dentro dos padrões apresentado pela OMS para áreas não impactadas (concentrações médias de 2,0 ppm) enquanto que os valores encontrados em Manuel Urbano (MU) e Sena Madureira (SM), respectivamente nos rios Purus e Iaco deveriam ser vistas como áreas impactadas, já que os valores de Hg estão acima de 6,0 ppm, valor este proposto pela OMS para caracterizar áreas impactadas (WHO, 1990). Nenhuma destas duas regiões apontam atividade industrial ou garimpeira conhecida em seu período histórico civilizatório.

Os valores similares ao de Assis Brasil foram encontrados em Santana do Ituí (média 4,33 ppm); na Aldeia do Lago Grande (média 3,98 ppm) e Tabatinga (média 5,37 ppm) que também não foram impactadas com atividade garimpeira (Santos *et al.*, 2002b).

Barbosa *et al.*, (2001) mostram que em áreas de influência garimpeira como o rio Madeira e não garimpeira como o rio Negro concentrações médias praticamente iguais de 17,2 ppm e 20 ppm, respectivamente, ou seja, os mesmos valores foram encontrados em Manuel Urbano e sendo assim equivalentes a estas duas situações, área impactada com atividade garimpeira e outra sem qualquer impacto conhecido.

Possivelmente esses valores anômalos encontrados na bacia do Purus devem está refletindo a contribuição geológica dos seus terrenos. O conteúdo médio de Hg em sedimentos de praia do Purus é mais alto do que na bacia do rio Acre (Tabela 5). Os valores mais altos nas cultivares foram encontrados apenas nas folhas de feijão e em parte nas folhas de milho não se observando nas sementes, a parte comestível.

Portanto é provável que haja um outro componente da dieta alimentar contribuindo para os valores mais altos de Hg no rio Purus, possivelmente o pescado.

Tabela 11- Concentração média de Hg em cabelos de humanos nas cidades do vale do rio Acre, Iaco e Purus.

Rio	cidades ribeirinhas	n	Consumo peixe/sem	Média (ppm)	Desvio padrão	Mín-máx
↑ ↓	Assis Brasil (AS)	76	2,0	4,5	7,14	0,04-49,24
	Brasilléia (BR)	74	1,3	1,9	3,15	0,14-19,41
	Xapuri (XA)	81	1,0	2,1	3,27	0,13-19,76
	Rio Branco (RB)	-	-	2,4	-	-
	Porto Acre (PA)	68	4,0	2,3	2,28	0,06-13,41
2	Sena Madureira (SM)	83	3,3	7,2	10,79	0,32-83,47
3	Manuel Urbano (MU)	92	3,6	14,0	13,66	0,54-67,52
	Áreas não impactadas (a)	-	-	2,0	-	-
	Áreas impactadas (a)	-	-	6,0	-	-
DADOS DA LITERATURA						
	Rio Negro (b)	163	-	20,0	-	-
	Rio Madeira(c)	142	-	17,2	-	-
	Santana do Ituqui (d)	321	12,7	4,3	2,18	0,40-11,60
	Aldeia do Lago Grande (d)	316	12,0	4,0	2,14	0,40-11,76
	Tabatinga (d)	499	10,5	5,4	3,09	0,37-16,96

1- Acre 2- Iaco e Caeté 3- Purus;

* Jesus *et al.*, (2003)

** Santos *et al.*, (2002)

n - número de amostras; sem - semana; (a) WHO (1990); (b) Barbosa *et al.*, (2001); (c) Barbosa *et al.*, (1997)
(d) Santos *et al.*, 2002

7- INTERAÇÃO SEDIMENTO (SOLO) – CULTIVAR

Os sedimentos de praias e coberturas de barrancos dos rios do Acre, os substratos ou solos de cultivares de pequeno ciclo são constituídos mineralogicamente por quartzo, argilominerais (esmectita e illita e menos freqüentemente caulinita) e feldspatos (K – feldspatos e albita). Possuem elevadas concentrações dos elementos nutrientes (Ca, Fe, K e Na), e concentrações relativamente baixas de elementos-traço Ba, Zn, Co, Cr, Hg, As e Pb com algum enriquecimento em Cu se comparados à composição da crosta terrestre superior como antes referido. A distribuição dos minerais e dos elementos químicos não mostra grande variação em termos geográficos, indicando ligeira homogeneidade mineralógica e química, como foi mostrado nos capítulos anteriores, onde as regiões de Manuel Urbano (Figura 37 vide K) e Sena Madureira mostraram valores ligeiramente mais elevados. Nas figuras 38 e 39 são apresentadas as distribuições areais de K, Ca, Cr, Co, Ba, Zn, Mo e Pb, onde se podem verificar estas respostas. Nas cultivares, seja folhas ou sementes, o que se pode observar é uma ligeira tendência de aumento na região de Sena Madureira e Manuel Urbano. O potássio, um importante macronutriente mostra melhor esta relação, enriquecendo-se mais na região referida tanto nos sedimentos como nos cultivares (Figuras 37,38 e 39) bem como Cr, Co, Mo e Zn, embora seja mais representativa a distribuição geográfica.

Por sua vez As se concentra relativamente no alto rio Acre (Xapuri – Assis Brasil) nos sedimentos, tendo clara correspondência nos cultivares (folhas de milho e feijão e sementes de feijão), que concentraram este elemento nesta região (Figura 42 e 43). Já Hg mostra ligeiro enriquecimento na região de Xapuri e Sena Madureira – Manuel Urbano, sem relação com as cultivares (folhas de feijão e milho e sementes de feijão) aparentemente não absorveram Hg (Figura 43).

Destes K e Ca são os que apresentam as maiores concentrações em folhas (Figura 28 e 37) e sementes de feijão (Figura 29 e 37) e folhas de milho (Figura 32 e 37). Na figura 37 é possível observar que Ca se concentra mais na folha de feijão e K nas folhas de milho e sementes de feijão, além de Na que se sobressai em sementes de feijão, embora com menores concentrações que K. A absorção dos elementos,

principalmente dos macros e micronutrientes se mostra efetiva e será mostrada logo em seguida.

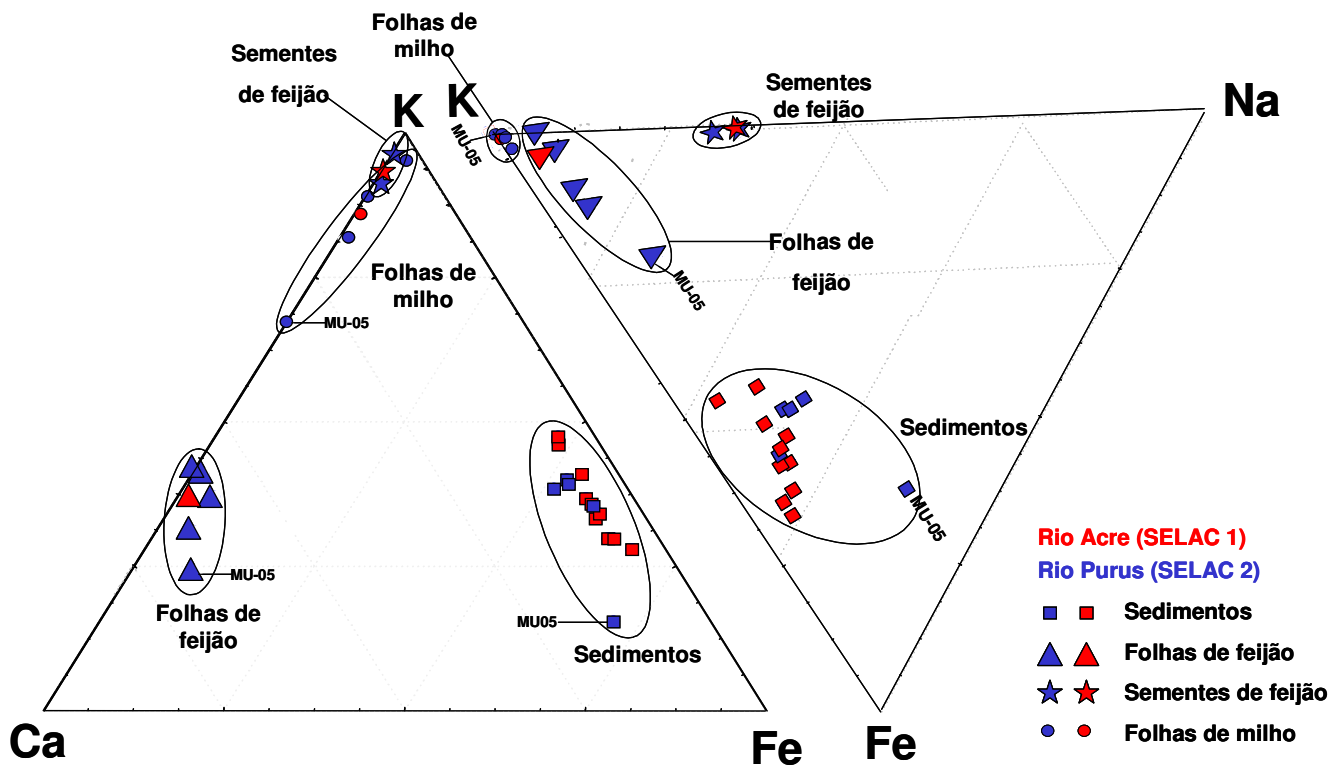


Figura 37- Distribuição das concentrações de Ca, Fe, K e Na em amostras de sedimentos, folhas e sementes de feijão e folhas de milho cultivadas em praias e barrancos dos rios Acre, Purus e afluentes.

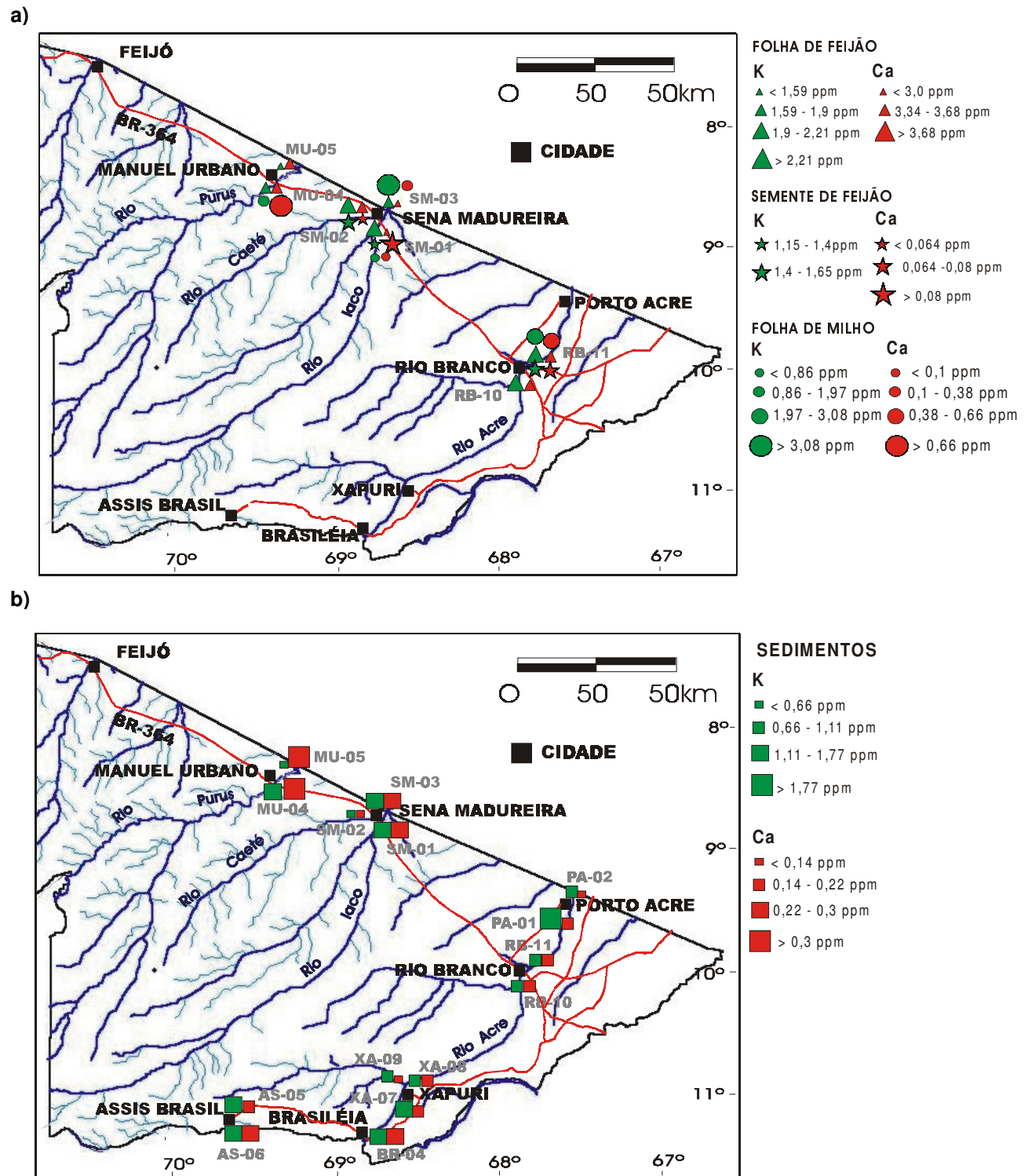
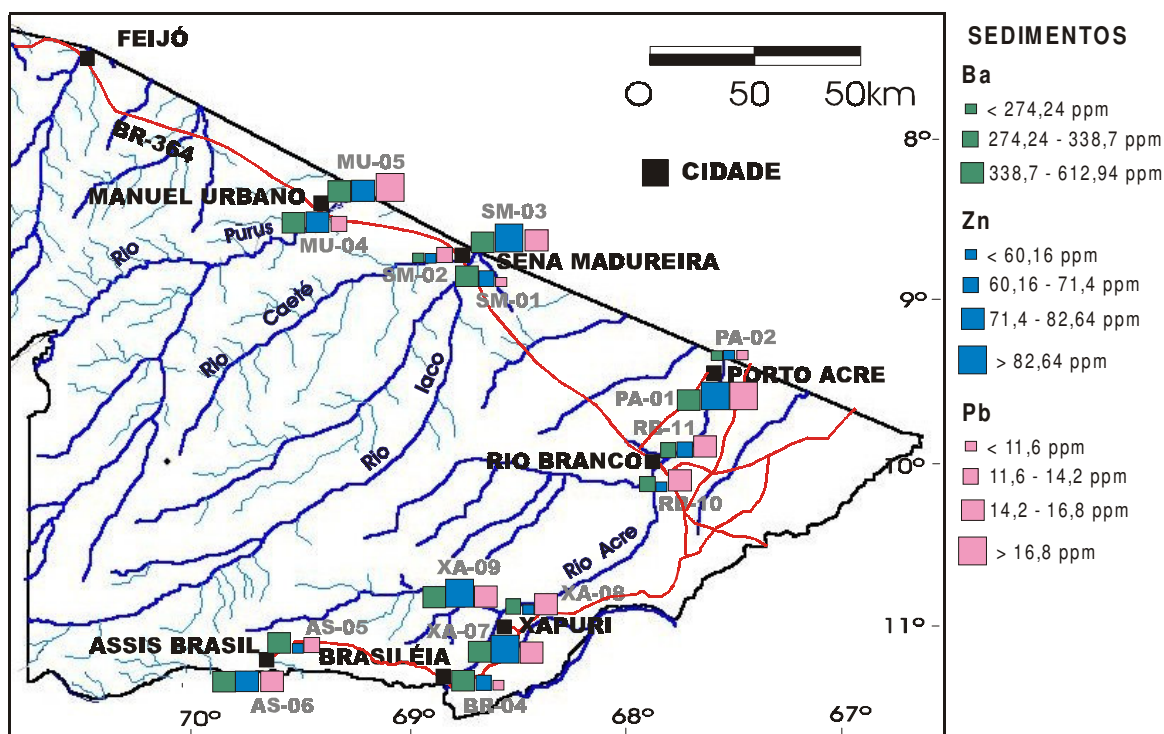
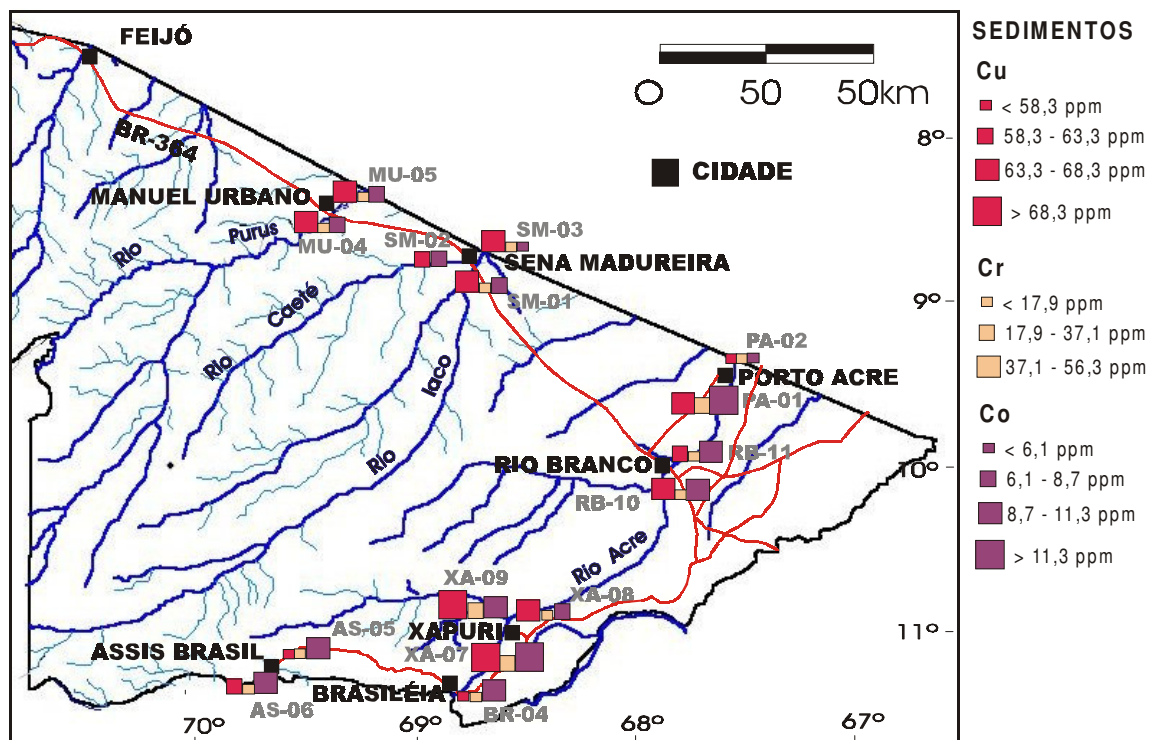
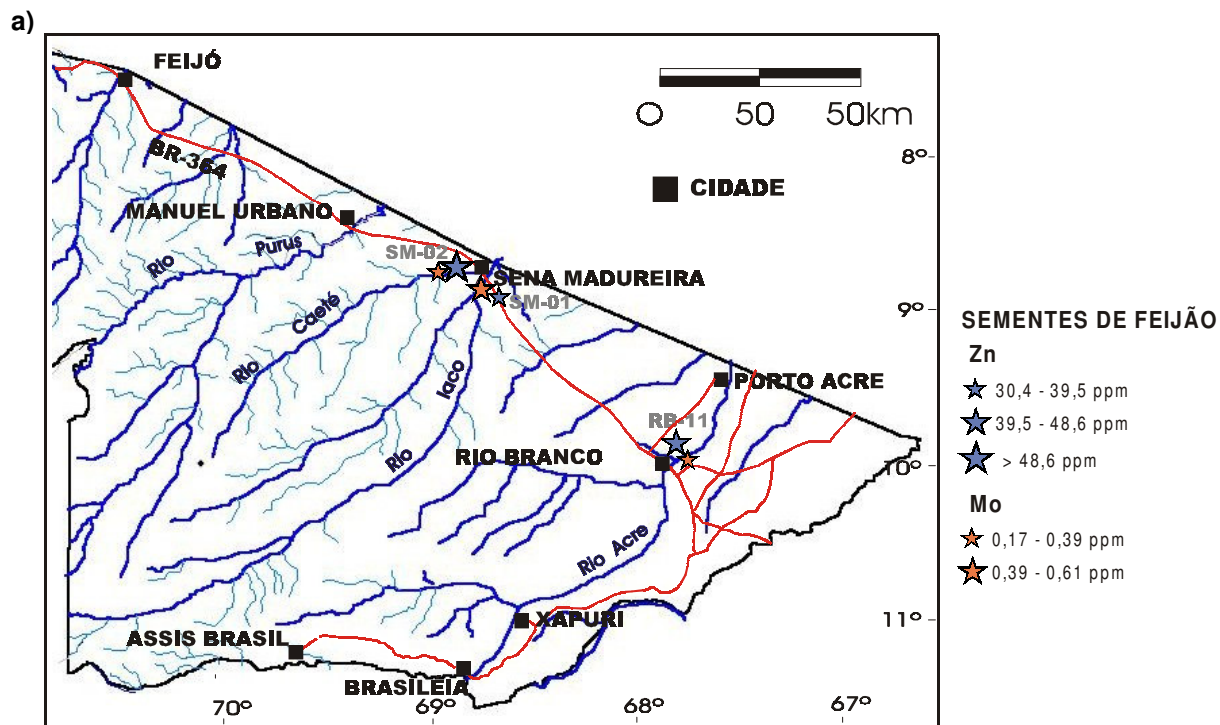


Figura 38- Distribuição das concentrações de K e Ca em sedimentos de praias e barrancos dos rios do Acre.

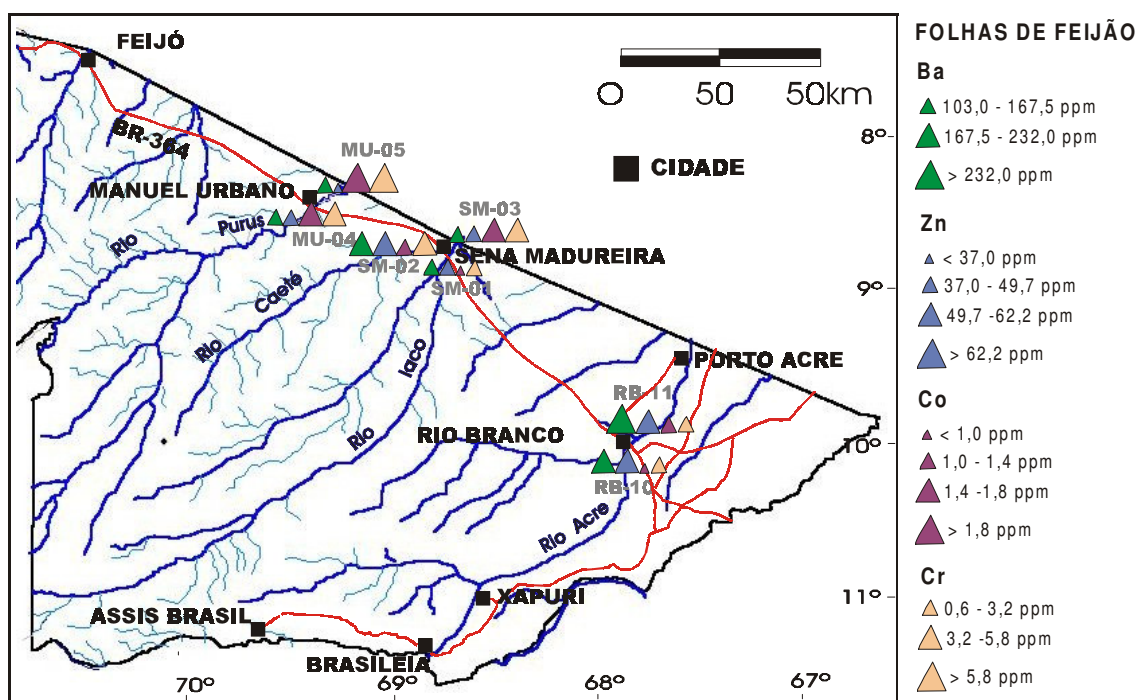


Obs: As concentrações de Mo em sedimentos de praia foram abaixo do limite de detecção <2 ppm.

Figura 39- Distribuição das concentrações dos elementos-traço em sedimentos de praias e barrancos dos rios do Acre.



Obs: As concentrações de Ba e Cr em semente de feijão foram abaixo do limite de detecção <5,0 ppm e <0,3 ppm respectivamente.



Obs: As concentrações de Mo em folha de feijão foram abaixo do limite de detecção <0,05 ppm.

Figura 40- Distribuição das concentrações dos elementos-traço em folhas e sementes de feijão cultivadas em praias e barrancos dos rios do Acre.

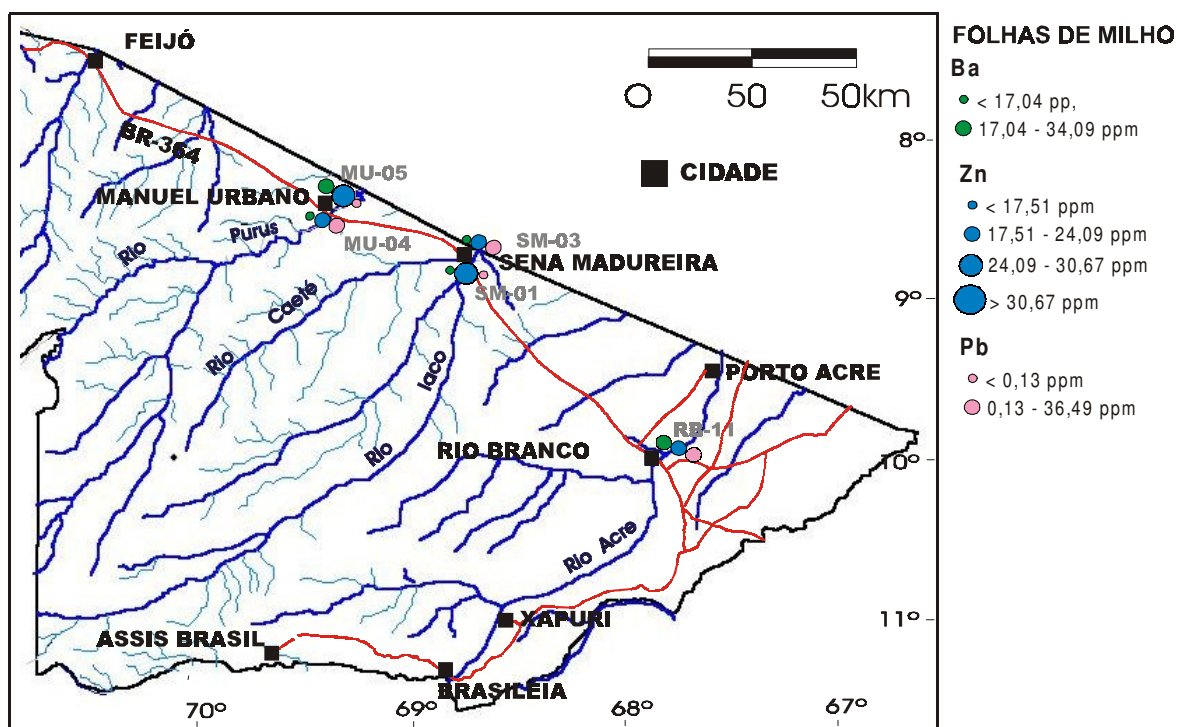
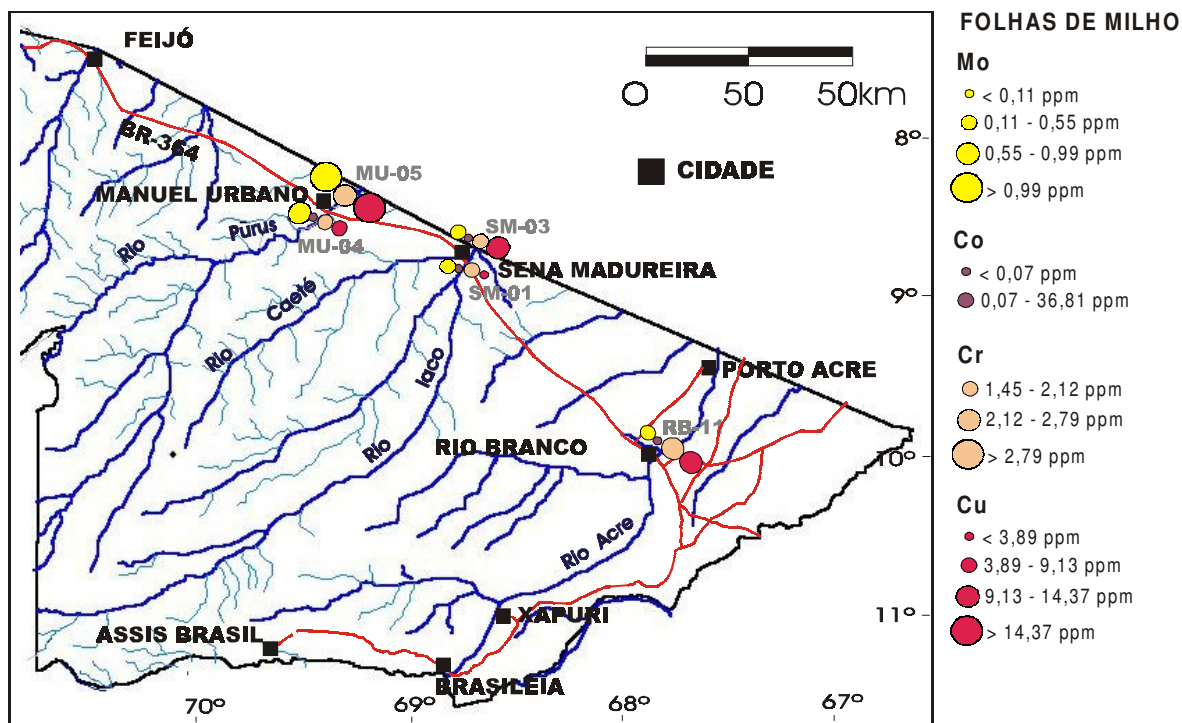


Figura 41- Distribuição das concentrações dos elementos-traço em folhas de milho cultivadas em praias e barrancos dos rios do Acre.

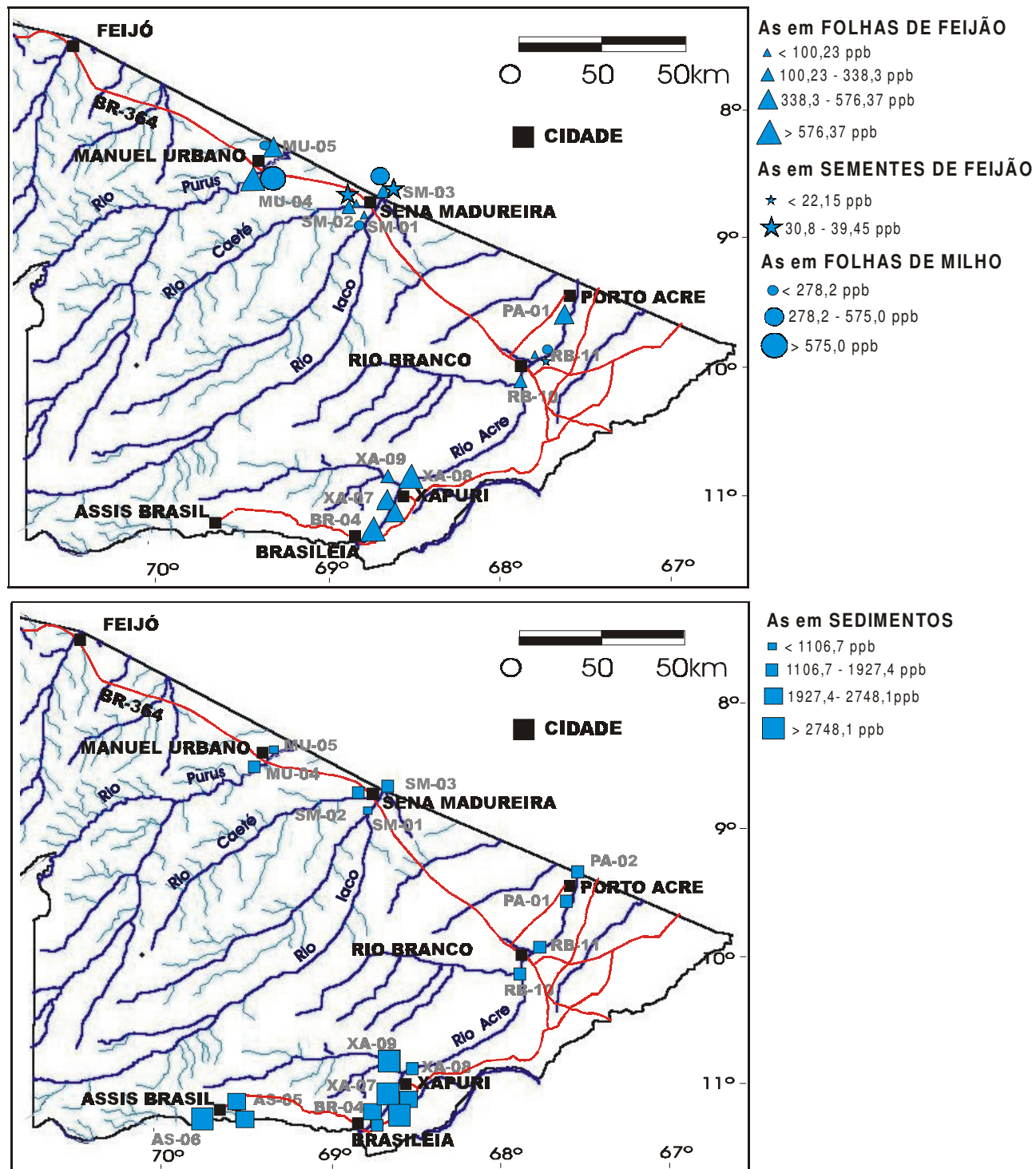


Figura 42- Distribuição das concentrações de As em sedimentos e cultivares plantados em praias e barrancos dos rios do Acre.

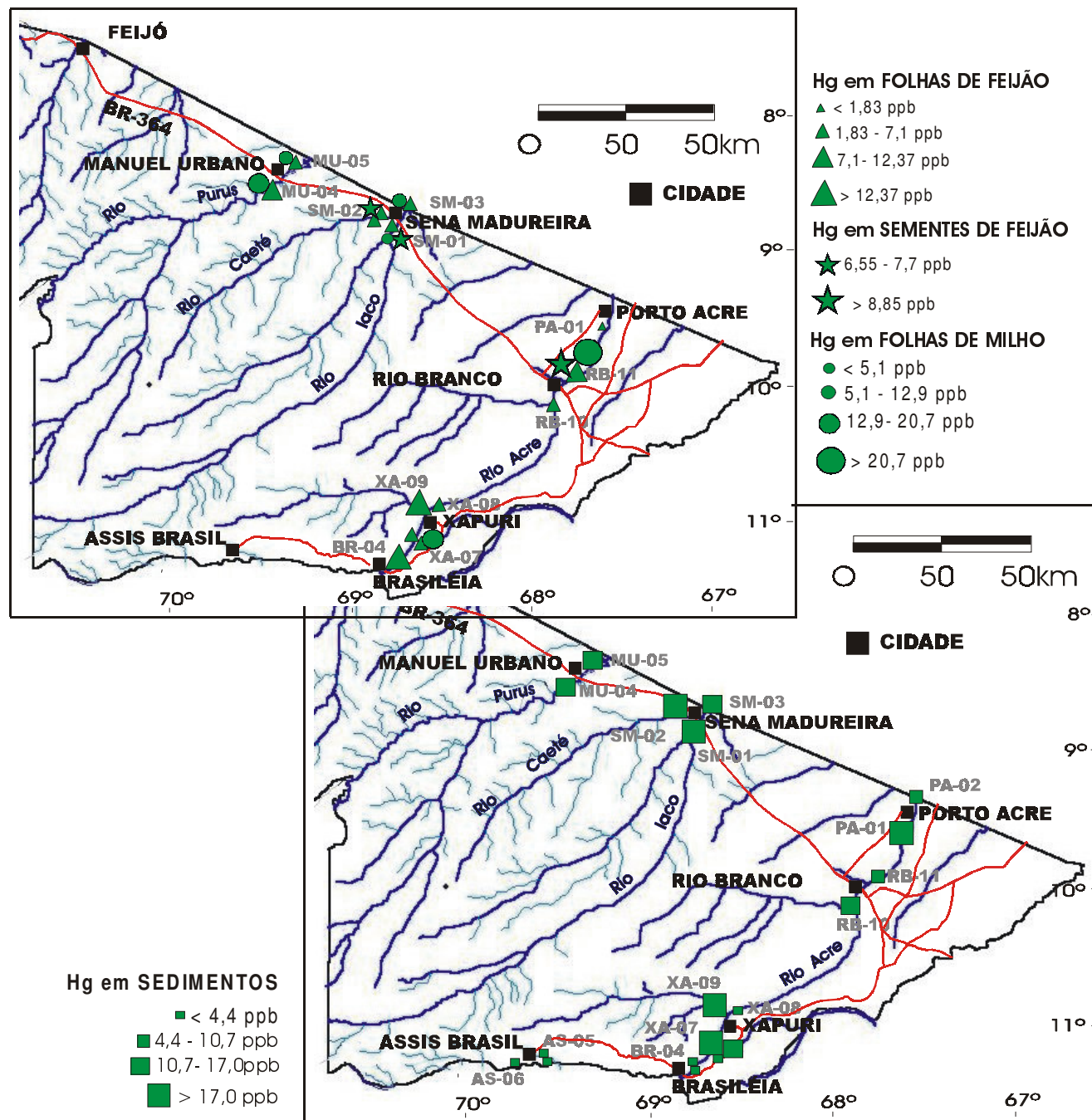


Figura 43- Distribuição das concentrações de Hg em sedimentos e cultivares plantados em praias e barrancos dos rios do Acre.

7.1- COEFICIENTE DE ABSORÇÃO BIOLÓGICA – CAB

No sentido de quantificar a transferência de elementos químicos de solos para os cultivares utilizou-se o coeficiente de absorção biológica – CAB (Brooks, 1983; Kabata-Pendias e Pendias, 1984 *apud* Lee *et al.*, 1998⁷) que é a razão entre a concentração média de cada elemento analisado em cultivares (Tabela 6 e 8) e a concentração média desses nos sedimentos (Tabela 3) sendo que o resultado mostra indicação do nível de transferência desses elementos do substrato para os cultivares.

$$\text{CAB} = \text{Cc} / \text{Cs}$$

Cc – concentração do elemento considerado em cultivares

Cs – concentração do elemento considerado em sedimentos

7.1.1- Ca, K, Fe e Na

Os valores de CAB (Tabela 12 e Figura 37) mostram que houve maior transferência de Ca e K dos sedimentos para as folhas de feijão, sendo que Ca foi quem mais se destacou ($\text{Ca} > \text{K} > \text{Na} > \text{Fe}$). Já para as sementes de feijão nota-se maior transferência de Na seguida de K na seguinte ordem ($\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Fe}$).

Nas folhas de milho (abertura: água régia + ICP) observa-se maior transferência de K seguida de Ca com pouca transferência de Na e Fe ($\text{K} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Fe}$). Estas diferenças podem representar as próprias necessidades nutricionais da cultivar entre as folhas de feijão e milho.

Tabela 12- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Ca, K, Fe e Na dos cultivares de praias do Acre.

CAB	Praias do Acre			China (1)	
	Folhas de Feijão	Sementes de feijão	Folhas de milho	Couve Verde	Grãos de milho
Ca	15,18	0,36	1,72	8,8	0,01
K	1,73	1,27	1,79	na	na
Fe	0,12	0,006	0,004	0,004	0,0002
Na	0,35	1,61	0,025	0,46	0,0002

na - não analisado e (1) Xiao *et al.*, (2004)

⁷ BROOKS, R. R., 1983. Biological Methods of prospecting for Minerals. Wiley, New York, 321pp.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., 1984. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, 315pp.

Xiao *et al.*, (2004) estudaram a transferência de elementos-traço e maiores de solos para couve verde e grãos de milho na região de Lanmuchang no sudoeste de Ghizhou (China), cuja geologia é dominada por calcários, siltitos, argilitos e intercalações de seqüências de carvão, sobre os quais desenvolveram-se solos relativamente ferruginosos compostos por illita, caulinita, quartzo e goethita. Nos arredores ocorrem também corpos sulfetados. Estes autores mostraram que há uma forte transferência de Ca (CAB = 8,8) dos solos para couve verde, seguido por uma pequena transferência de Na (CAB = 0,46) e Fe (CAB = 0,004). A mesma ordem de transferência foi encontrada para os grãos de milho, como mostrado na tabela 12. Esses resultados são semelhantes aos encontrados no presente estudo quanto à transferência de Ca, Na e Fe para folhas de feijão e milho que obedeceram à mesma ordem de transferência, mas com teores diferentes (Tabela 12).

Para sementes de feijão nota-se inversão na ordem de transferência entre Na e Ca do solo para o cultivar, começando com $Na > K > Ca > Fe$. Embora não se tenha encontrado na literatura valores que permitissem comparar os dados de folhas de sementes de feijão do presente estudo, foi possível inferir através de comparação com a couve verde que de fato as folhas e sementes de feijão mostram uma transferência bem elevada de Ca. Estas diferentes concentrações transferidas podem estar refletindo as necessidades de nutrientes desses cultivares ou mesmo a biodisponibilidade destes elementos neste ambiente. Já que no Acre os sedimentos apresentam mineralogia a base de esmectita compatível com grande adsorção de nutrientes, enquanto que na região de Lanmuchang (China) sua mineralogia oferece menos condições de retenção de nutrientes, portanto menor a biodisponibilidade.

7.1.2- Elementos-traço

Na transferência dos elementos-traço Ba, Zn, Cu, Cr, Pb, Co e Mo dos sedimentos para as cultivares foi possível observar que houve maior transferência de Zn para as folhas (Zn > Ba > Co > Cr > Hg > As) e sementes de feijão (Zn > Co > Hg > As) como mostra os valores CAB. Por outro lado para as folhas de milho observou-se maior transferência de Cr seguida de Zn (Cr > Zn > Cu > Co > Hg > As).

Tabela 13- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Ba, Zn, Cu, Cr, Pb, Co, Mo, Hg e As dos cultivares de praias do Acre.

	Praias do Acre			China (1)		Coréia (2)	
CAB	Folhas de Feijão	Sementes de feijão	Folhas de milho	Couve Verde	Grãos de milho	Couve chinesa	Grãos de Milho
Ba	0,5	nd	0,05	0,039	0,00017	na	na
Zn	0,7	0,55	0,34	0,76	0,3	0,185	0,148
Cu	nd	nd	0,14	0,058	0,024	0,49	0,22
Cr	0,008	nd	0,57	0,018	0,0011	na	na
Pb	nd	nd	0,009	0,024	0,0012	0,082	0,96
Co	0,16	0,022	0,008	na	na	na	na
Mo	nd	nd	nd	0,22	0,041	na	na
Hg	0,66	0,72	1,2	0,0023	0,00007	-	-
As	0,17	0,016	0,14	0,0025	nd	-	-

na - não analisado; nd - não determinado; (1) Xiao *et al.*, (2004) e (2) Lee *et al.*, (1998).

Comparando os resultados apresentados por Xiao *et al.*, (2004) para transferência de elementos-traço com os resultados do presente estudo (Tabela 13), pode-se notar que Zn foi que também apresentou maior transferência do solo para couve verde, diferindo para os outros elementos, na seguinte ordem de transferência Zn > Mo > Cu > Ba > Pb > Cr > Hg > As. Os grãos de milho apresentaram semelhanças na transferência dos metais com a couve verde para os três primeiros elementos (Zn, Mo e Cu) e diferentes para os demais com a seguinte ordem de transferência Zn > Mo > Cu > Pb = Cr > Ba > Hg > As. Vale ressaltar que a transferência para folhas de milho na área estudada foi maior que para os grãos de milho do referido autor.

Lee *et al.*, (1998) estudando a transferência dos elementos-traço de solos desenvolvidos sobre folhelhos negros em Okchon (Coréia) observaram maior transferência para couve chinesa de Cu > Zn > Pb e para grãos de milho a ordem de

transferência foi a seguinte $Pb > Cu > Zn$, conforme mostra a tabela 13. Esses resultados são bastante diferentes daqueles encontrados para os sedimentos praianos dos rios estudados no estado do Acre. Isto pode estar relacionado ao poder de retenção de cada um desses cultivos por elementos químicos, por exemplo, Zn demonstra ser melhor absorvido por couve verde na China e folhas e sementes de feijão no Acre. Sabendo-se que este elemento é o segundo mais absorvido em couve chinesa na Coreia e folhas de milho no Acre.

8. Hg NO SUBSTRATO-CULTIVAR-HOMEM

As concentrações de Hg nos sedimentos de praias, cultivares (folhas de feijão e milho e sementes de feijão) e cabelos humanos antes apresentados, são mostrados na figura 44 onde se observa além da distribuição areal as regiões de maior concentração. As maiores concentrações de Hg foram encontradas nos arredores das cidades de Xapuri, Porto Acre e em parte Sena Madureira, enquanto as maiores concentrações nas cultivares estão em Rio Branco e Xapuri, cabelos humanos foram em Manuel Urbano e Sena Madureira.

Esses resultados mostram que aparentemente não há correlação entre as cultivares e cabelos humanos.

Enquanto a maioria dos elementos maiores (macronutrientes ou não) e elementos-traço (micronutrientes ou não), citados anteriormente mostraram uma forte correlação entre os sedimentos praianos (solos) e as cultivares, mercúrio parece não se transferir dos solos para as cultivares de forma direta. Isto pode ser devido ao ciclo de vida da cultivar ou ainda, e principalmente aos valores já muito baixos nos solos (por exemplo na China nos solos foi de 280,1 ppm (Xiao *et al.*, 2004) e no Acre 10,7 ppb, respectivamente (650 ppb e 7,1 ppb) nas cultivares.

Portanto, as concentrações de Hg encontradas em cabelos humanos, aquelas com valores anômalos, não podem ser explicadas pela dieta vegetariana, pois os valores tanto nos solos e nas cultivares são muito baixos. De onde se conclui que os sedimentos (solos) de praias não se apresentam como fonte de contaminação do Hg.

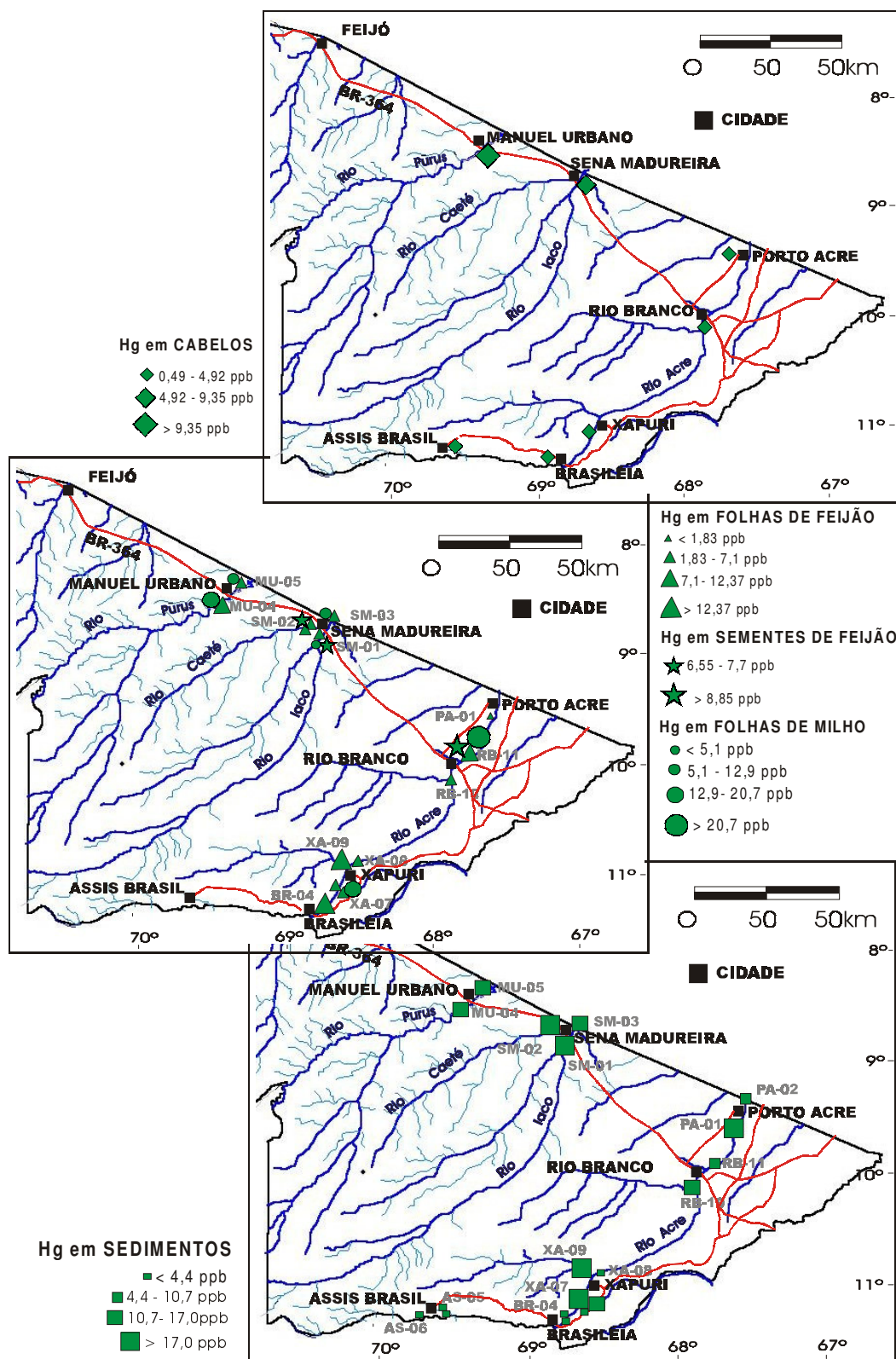


Figura 44- Distribuição das concentrações de Hg em sedimentos, cultivares e cabelos de humanos em praias e barrancos dos rios do Acre.

9- CONCLUSÕES

Com a decadência da atividade extrativista da borracha na Amazônia e sua desvalorização no mercado internacional, a população do Acre se viu diante de uma realidade jamais prevista que era de que com “um kilo de borracha só podia obter um punhado de sal” (IBGE, 1944). A população então se viu premida a desenvolver outras alternativas para sua sobrevivência, e a agricultura se apresentou como a forma mais viável. Como essa população era nordestina ou descendentes de nordestinos trouxe de sua terra a experiência com o cultivo de feijão, milho, entre outros. Os barrancos e as praias estavam disponíveis e dispensavam a broca e a queimada, e foram experimentados com base provavelmente na experiência indígena. Essas cultivares foram assim introduzidas as margens dos rios, fato observado por IBGE (1944) “com a cheia a água traz grande quantidade de detritos que se vão depositando nas margens e terrenos circunvizinhos, para na vazante apresentar uma terra completamente trabalhada: - é só jogar a semente”.

No período de estiagem ocorrem deposições de sedimentos recentes sobre os barrancos e surgem praias. Vários setores das praias apresentam granulometria fina (areia fina a silte) adequada para o cultivo, fornecendo aos ribeirinhos condições para desenvolvimento de plantações de pequeno ciclo, cultivando-se em geral, feijão caupi - *Vigna unguiculada* (L) Walp, milho - *Zea - mays* entre outros. Essas praias e barrancos são formados por sedimentos erodidos da Formação Solimões cuja composição química mostra a presença de concentrações relativamente altas de macro e micronutrientes, originando a alta fertilidade, que é justificada pela presença de feldspatos e argilominerais (esmectita) que possuem alta carga superficial, que adsorvem esses elementos tornando-os biodisponíveis para as cultivares, conforme mostrado por Almeida (2005) e Viana (2004). Ressalta-se que os sedimentos de praias e barrancos são renovados a cada período de enchente mantendo assim seu caráter fértil.

Embora a composição química desses sedimentos some mais de 93% de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 os valores de K_2O , MgO e Na_2O relativamente elevados quando

comparados com solos e sedimentos fluviais em geral mostrando-se assim compatível com a mineralogia encontrada.

Entre os elementos-traço Ba (média 338,7 ppm) é o que apresenta maior concentração nos sedimentos seguido de Zn, Cu e por último Mo que se encontrou abaixo do limite de detecção (2 ppm). Já as concentrações encontradas para Hg, As e Se em sedimentos são baixas, e em níveis sub-crustais. As concentrações desses elementos-traço mostram-se compatíveis com a natureza de rochas de composição intermediária que foram inicialmente rochas-fonte dos sedimentos e que fazem parte das rochas da Formação Solimões deixando clara a ausência de mineralizações ou contaminações desses metais na região estudada.

Os macronutrientes que mais se destacaram nas cultivares como por exemplo para folhas e sementes de feijão foram Ca (média 3,34 %) que se concentrou mais nas folhas de feijão, seguido por K (média 1,9 %). Nas sementes de feijão o que se mais concentrou foi K (média 1,4 %), Na (média 0,63 %) embora não seja um macronutriente encontra-se elevado. Provavelmente essas concentrações para sementes de feijão estejam refletindo a natureza química e mineralógica dos sedimentos (solos) ricos em K_2O e em parte Na_2O , na forma de esmectita, illita e K-fesdspatos, sabendo-se também que as folhas concentram os principais macronutrientes (K e Ca). Quanto aos micronutrientes os resultados obtidos para os elementos Ba, Zn, Mo, Co e Cr demonstraram que os mesmos se concentram preferencialmente nas folhas em relação as sementes de feijão, com exceção do molibdênio (média 0,39 ppm) que se concentrou nas sementes de feijão. Nos sedimentos Mo encontra-se abaixo do limite de detecção (< 2 ppm). Das concentrações obtidas para Hg, As e Se nas cultivares, apenas se destacaram as concentrações de As, que se concentra nas folhas de feijão (média 338,3 ppb) e sementes de feijão (média 30,8 ppb), Hg encontra-se igualmente nas folhas de feijão (7,1 ppb) e em sementes de feijão (7,7 ppb) e Se encontra-se abaixo do limite de detecção (20 ppb). Arsênio concentrou-se assim preferencialmente nas folhas, da mesma forma que Mo, Ba, Zn, Co, e Cr.

As concentrações obtidas para folhas de milho (abertura: água régia + ICP-MS) mostraram que K (média 1,97 %) foi que mais se destacou seguido de Ca (média 0,38 %), o que reflete novamente o enriquecimento de K nos sedimentos (solos) de praias

da área estudada. Já para os elementos Ba, Zn, Mo, Co, Cr, Cu e Pb verificou-se que Zn (média 24,09 ppm) e Ba (média 17,04 ppm) foram os que apresentaram as maiores concentrações, isto parece em parte refletir seus conteúdos nos sedimentos (solos), os quais não apresentaram variações expressivas regionais ao longo dos rios Acre e Purus.

Os resultados obtidos para Hg no presente estudo não permitiram avaliar a inter-relação sedimentos-cultivares-homem, pois aparentemente não há correlação entre os cultivares e cabelos de humanos na área estudada. Certamente o hábito alimentar não está centrado na dieta vegetariana, e esta não pode ser a fonte dos elevados valores de Hg encontrados em cabelos humanos na região do Purus. Resta, no entanto investigar outras fontes que possam justificar os elevados valores de Hg encontrados em cabelos humanos, e por que especificamente na micro-região Sena Madureira-Manuel Urbano. Poderia está ligada a dieta à base de peixes e carnes.

Analizando o nível de transferência desses elementos dos sedimentos (solos) para as cultivares, ou seja, o coeficiente de absorção biológica (CAB) a ordem de transferência para as folhas de feijão foi $\text{Ca} > \text{K} > \text{Na} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Hg} > \text{As}$ e para sementes de feijão $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Hg} > \text{As}$ e folhas de milho $\text{K} > \text{Ca} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{As}$, similarmente aos dados de Xiao *et al.*, (2004) e Lee *et al.*, (1998) o que pode estar representando as próprias necessidades nutricionais da cultivar, bem como a biodisponibilidade destes elementos no ambiente praiano. A contribuição do CAB com os altos valores de vários desses elementos (nutrientes ou não) encontrados nos tecidos dos cultivares está assim refletindo os valores relativamente elevados desses elementos químicos (K, Ca, Mg, Zn, Ba e Cr) nos sedimentos praianos e de barrancos, espelhando a alta fertilidade desses sedimentos, representada esquematicamente na figura 45.

O presente trabalho corrobora assim o aprendizado empírico das populações ribeirinhas do Acre ao identificar os sedimentos praianos e de barrancos como adequado para a agricultura e mostra a grande importância dos rios de água branca para a agricultura de subsistência, cujos sedimentos, no Acre, estão em desequilíbrio químico-mineral com o clima tropical quente e úmido vigente atualmente na região.

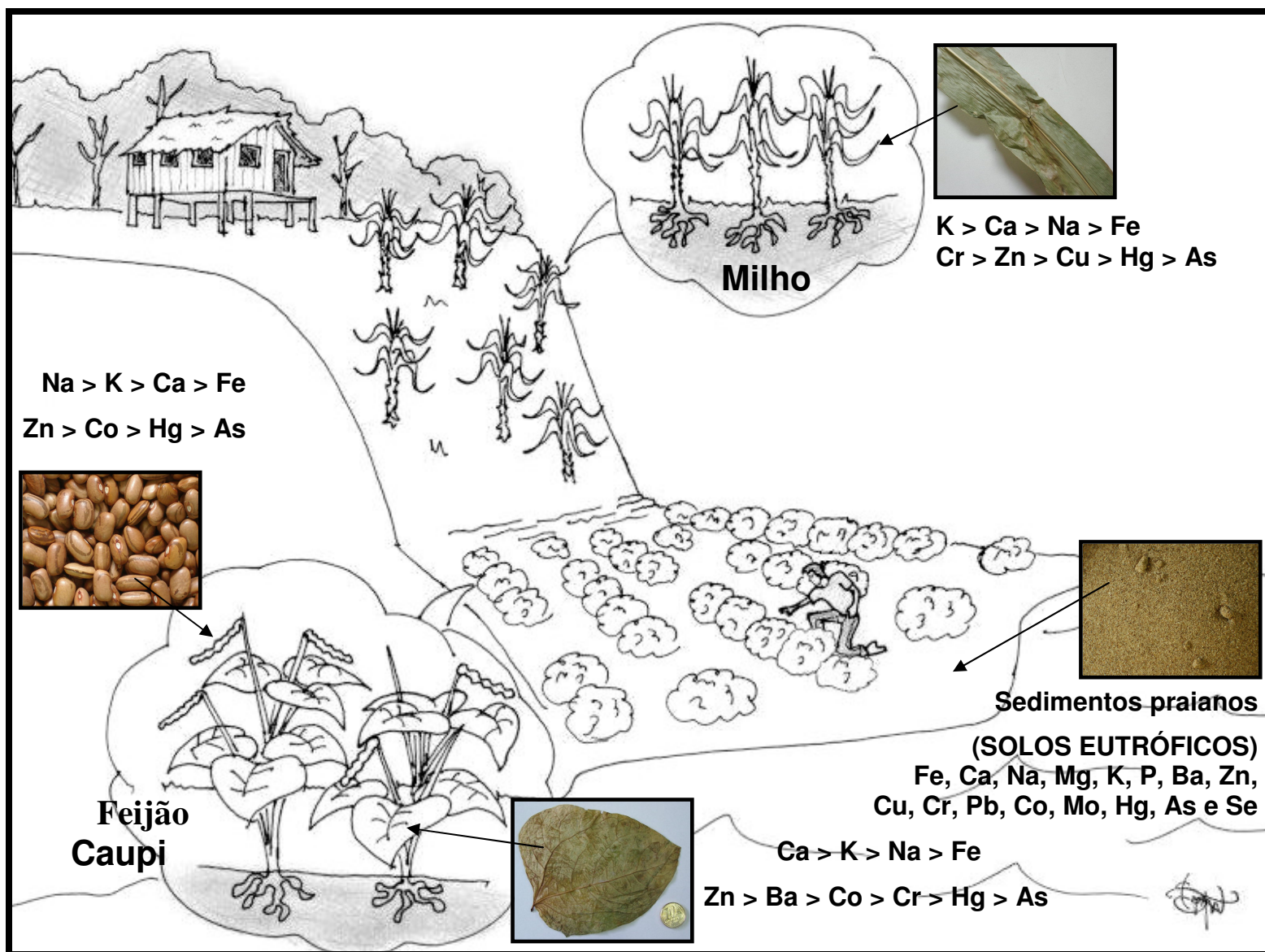


Figura 45- Ilustração de plantação de feijão e milho em praia e barranco dos rios do Acre mostrando a ordem de transferência dos elementos para os cultivares.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACRE. 2000. Governo do Estado do Acre. Programa Estadual de zoneamento Ecológico-Econômico do Estado do Acre. **Zoneamento ecológico-econômico: recursos natural e meio ambiente - documento final**. Rio Branco: SECTMA. V. I
- ACTLABS Group Website Canadian Schedule of Services and Fees, 2000. <<http://www.actlabs.com/docs/Service%20Guide%20-%20Canada%20-0web.pdf>>. Acesso em jan de 2000.
- ADRIANO, D. C. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Velag, New York. 533p.
- AKAGI, H. & NISHIMURA, H. 1990. Speciation of mercury in the environmental. In: SUZUKI, T.; IMURA, N.; CLARKSON, T. W. **Advances in mercury toxicology**. New York, Prenum Press. 53-76 p.
- AKAGI, H.; M., Y., KASHIMA, Y.; GUIMARÃES, J. R. D.; OLIVEIRA, R. B.; HARAGUSHI, K., PFIEFFER, W. C.; TAKIZAWA, Y.; KATO, H. 1995. Human exposure to Mercury Due Gold Mining in the Tapajós River Basin, Amazon, Brazil: Speciation of Mercury in Human Hair, Blood and Urine. **Water, Air and Soil Pollution**, **80**:85-94.
- ALARCÓN, J. P. D.; ALARCÓN, M. N.; SERRANA, H. L. G.; MARTINEZ, M. C. L. 1994. Determination of Selenium Levels in Vegetables and Fruits by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. **J. Agric. Food Chem.** **42**, 2848 – 2851.
- ALEXANDER, J. & HÖGBERG, J. 1986. **Toxicology of metals**. Amsterdam. New York. Oxford. V. 2. cap.19, p. 482-520.

- ALMEIDA, H. D. F. 2005. **Mineralogia, geoquímica, fertilidade e origem dos sedimentos de praias (barra em pontal) do Acre**. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de mestrado).
- AMORIM, MIM; MERGLER, D; BAHIA, MO; DUBEAU, H; MIRANDA, DC; LEBEL, J; BURBANO, RR; LUCOTTE, M. 2000. Cytogenetic Damage Related to Low Levels of Methyl Mercury Contamination in the Brazilian Amazon. **An. Acad. Bras. Ci.** 72(4):497-507
- AUBERT, H. & PINTA, M. 1977. **Trace elements in soils**. Amsterdam, Elsevier Scientific Publ., Co. 395p.
- AZEVEDO, F.A. 2003. **Toxidade do mercúrio**. São Carlos: RIMA. São Paulo: Intertox. 292 p.
- AZEVEDO, F.A. & CHASIN, A. A. M. 2003. **Metais: Gerenciamento da toxidade**. São Paulo: Editora ATHNEV. 554 p.
- BAHIA, M.O. 1997. **Le potentiel génotoxique du mercure: mutations HPRTet effects cytogénétiques**. Dissertação de Mestrado, Montreal: Université du Québec à Montreal. pp. 119 (Dissertação de Mestrado).
- BAOYAN. M. & XUELIN. Z.; 2000. Regional ecological risk assesemt of selenium in Jilin province, China. **The science of the total environment**, v. 262, p. 103-110.
- BARBOSA, A.C.; GARCIA, A. M.; SOUZA, J.R. 1997. Mercury contamination in hair of riverine population of Apiacás reserve in the Brazilian Amazon. **Water Air Soil Poll.** 97:1-8.
- BARBOSA, A. C.; JARDIM, W.; DÓREA, J.G.; FORBERG, B.; SOUZA, J. 2001. Hair Mercury Speciation as a Function of Gerder, Age, and Body Mass Index in

- Inhabitants of the Negro River Basin, Amazon, Brasil. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** **40**. 439-444.
- BEN-OZER, E. Y; ROSENSPIRE, A. J; McCABE Jr, M. J; WORTH, R. G; KINDZELSKII, A. L; WARRA, N. S e PETTY, H. R. 2000. Mercury Chloride Damages Cellular DNA by a Non-apoptotic Mechanism. **Mutation Research.** **2000**, 470(1):19-27
- BEZERRA, J. W. F. 1991. **Estimativas de cargas de mercúrio liberadas para o meio ambiente por atividades industriais.** In: Riscos e conseqüências do uso do mercúrio. Rio de Janeiro, 1989, Brasília. Anais. Rio de Janeiro: FINEP, 1990. p. 91-109.
- BOENING, D. W. 2000. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere.** **40**: 1335 – 1351.
- BRABO, E. S., ANGÉLICA, R. S. SILVA, A. P. FAIAL, K. R. F. MASCARENHAS, A. F. S. SANTOS, E. C. O. JESUS, I. M. LOUREIRO, E. C. B. 2003. Assessment of Mercury Levels in Soils, Waters, Bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon. **Author's Proof. Water, Air, and Soil Pollution.** **00**: 1-17.
- CAO, Z.H.; WANG, X. C.; YAO, D.H.; ZHANG, X. L.; WONG, M. H. 2001. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta. **Environment International.** **26**, 335-339.
- CARDOSO, P. C. S. LIMA, P. L. BAHIA, M. O. AMORIM, M. I. M. BURBANO, R. R. FARIAS, R. A. F. 2002. **Efeitos biológicos do mercúrio e seus derivados em seres humanos – Uma revisão bibliográfica.** Belém, Universidade Federal do Pará. CNPq.
- COSTA, M. L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. Revista Brasileira de Geociências **21** (2): 146-160.

- COSTA, M. L. 2002. Mineralização de fragmentos de tecidos ósseos fósseis de sedimentos da bacia do Acre. In: KLEIN, E.L.; VASQUES, M.L.; ROSA-COSTA, M.L. da (Ed.). *Contribuições à Geologia da Amazônia*. Belém, SBG. v. 3, p. 301-308.
- COSTA, M. L.; ALMEIDA H. D. F.; REGO, J. A. R.; VIANA, E. C. A.; MARTINS, M. M. M. 2002. **Os sedimentos de praias do estado do Acre: Natureza imatura e aptidão agrícola**. Resumo. Congresso Brasileiro de Geologia. p. 355.
- COSTA, M.L.; COSTA, W.A.M.; SANTOS, A.J.M., 1989. Exploração geoquímica para fosfatos no Estado do Acre. In: *Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica*. Sociedade Brasileira de Geoquímica. Rio de Janeiro, RJ, p. 29-37.
- DISSANAYAKE, C.B. 1996. Assessing environmental geochemistry and health in the tropics. In: BERGER, A. R. & IAMS, W. J. (Eds.), **Geoindicators – Assessing Rapid Environmental Changes**. Rotterdam, A. A. Balkema, p. 119 – 135.
- DISSANAYAKE, C.B & CHANDRAJITH, R. 1999. Medical geochemistry of tropical environments. **Earth-Science Reviews**. 47. 21-258
- ESPINOZA, M. A. 1994. **Contaminação do Lago Xolotlán causada pelos despejos vertidos pela área Metropolitana da cidade de Manágua, Nicarágua**. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Tese de Doutorado)
- FAIAL, K. F. 2003. **Avaliação dos teores de Hg e Se em espécies de peixes mais consumidos na cidade de Rio Brancos – Acre**. (Dissertação de Mestrado) Belém, Universidade Federal do Pará. 61 p.
- FAIRWEATHER-TAIT, S. J. 1997. Bioavailability of selenium. **European Journal of Chemical Nutrition**. 51. (1); Supplement 20-23.

- FAURE, G. 1991. **Principles and applications of inorganic geochemistry**. New York. Macmillan Publishing Company. 626 p.
- FYFE, W. S., KRONBERG, B. I., LEONARDOS, O. H., OLORUNFEMI, N., 1983. Global tectonics and agriculture: a geochemical perspective. **Agric. Ecosyst. Environ.** **9**, 383 – 399.
- GREENBERG, R. R.; ZOLLER, W. H. & GORDON, G. E. 1978. Elemental characterization of the National Bureau of Standards Milk Powder Standard Reference Material by instrumental and radiochemical neutron activation analysis. **Environmental Science Technology**. **12**, 566.
- HOORN, C. 1993. *Marine incursions and the influence of Andean tectonics on the Miocene depositional history of northwestern Amazonia: results of a palynostratigraphic study*. In: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeogeography. - Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. 267- 309 p.
- IBGE 1944. Amazônia Brasileira. Expector da Revista Brasileira de Geologia. Edição do Conselho Nacional de Geografia no Congresso Brasileiro de Geografia. Rio de Janeiro. p. 479.
- http://www.cpdoc.fgv.br/nav_historia.htm. Acesso 16 de fevereiro de 2003.
- JESUS, I.M., SILVA, P.A., SANTOS, O.E., BRABO, E.S., CÂMARA, V.M., MASCARENHAS, A.F.S., FAIAL, K.F., LOUREIRO, E.C.B., 2003. **Mercúrio em populações de áreas sem impacto ambiental de garimpagem de ouro na Amazônia brasileira, Estado do Acre, Brasil**. In: IX Congr. Bras. Geoq., IX, Belém, SBGq., Anais. **1**: 109-111.

- JUNG, M. C.; THORNTON, I.; CHON, H. T. 2002. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea. **The Science of the Total Environmental**. **292**: 81-89.
- KABATA-PENDIAS, A. 2004. **Soil – plant transfer of trace elements – an environmental issue**. Geoderma. p. 7.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 2000. **Trace elements in soil and plants**. 4a ed., Boca Raton, CRC Press. 331p.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 1992. **Trace elements in soils and plants**. Flórida: CRC Press. 365p.
- KADRABOVA, J.; MADARIC, A.; GINTER, E. 1996. The selenium content of selected food from the Slovak Republic. **Food Chemistry**, 58 (1/2): 29-32.
- KAISER, G. & TÖLG, G. 1980. Mercury In: HUTZINGER, O. (ed.) **The Handbook of Environmental Geochemistry. Antropogenic Compounds**. V. 3, Parte A. p. 1-58. Berlin, Springer – Verlag.
- KNIGHT, A. L. 1975 **Mercury and its compounds**. In: Zenz, C. (Ed.). Occupational medicine: principles and pratical apprications. Chicago: **Year Book Med. Pub.** 668-677p.
- KONHAUSER, K. O.; FYFE, W. S.; KROBERG, B. I. 1994. Multi-element chemnistry of some Amazonian Waters and soils. **Chemical Gelogy**. Amsterdam. **111**, 155-175.
- KRONBERG, B. I. FYFE, W. S., LEONARDOS, O. H., SANTOS, A. M. 1979. The chemistry of some Brazilian soils: element mobility during intense weathering. **Chem. Geol.** **24**, 211 – 229.

- LATRUBESSE, E. M; RANGY, A; RAMONELL, C; SOUZA FILHO, J. P. 1994. A Formação Solimões: uma formação do Mio-Plioceno da Amazônia sul ocidental. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA. 4. Belém, **Anais**, Belém, SBG. P.204-205.
- LAVADO, R.S.; PORCELLI, C. A.; ALVAREZ, R. 2001. Nutrient and heavy metal concentration and distribution in corn, soyebean and wheat as affected by different tillage systems in the Argentine Pampas. **Soil & Tillage research**, **62**. 55-60.
- LEBEL, J; MERGLER D; LUCOTTE M; AMORIM, MIM; DOLBEC, J; MIRANDA, D; ARANTES, G; RHEAULT, I; PICHET, P. 1996. Evidence of Early Nervous System Dysfunction in Amazonian Populations Exposed to Low-Levels of Methylmercury. **Neurotoxicology**. **17**:157-168
- LEE, J. -S.; CHON, H. -T; KIM, K. -W. 1998. Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea. **Journal of Geochemical Exploration**. **65**. 61-78.
- LEVANDER, O. A. , ALFTHAN, G.; ARVILOMMI, H.; GRET, C. G.; HULTMAN, J. K.; KATAJA, M., KOIVOISTOINEN, P.; PIKKARAINEN, J. 1983. Bioavailability of selenium to finnish men as assessed by platelet glutathione peroxidase and other blood parameters. **American Journal Clinical Nutrition**. **37**: 887– 897.
- LIMA, M. O. 2003. **Característica geoquímica de arsênio total águas e sedimentos em áreas de rejeitos de minérios de manganês no município de Santana – Estado do Amapá**. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de Mestrado)
- LIN, CJ & PEHKONEN, S.O. 1999. The Chemistry of Atmospheric Mercury: a review. **Atmospheric Environment**. **33**:2067-2079.

- LLOBET, J. M.; FALCO, G. CASAS, C.; TEIXIDO, A.; DOMINGO, J. L. 2003. Concentrations de Arsenic, Cadmium, Mercury, and Lead in Common Foods and Estimated Daily Intake by Children, Adolescents, Adults, and Seniors of Catalonia, Spain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 51. 838-842.
- MALAVOLTA, E. 1994. **Fertilizantes e seu impacto ambiental:** micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica. p. 40-62.
- MARINHO, J. T. S.; PEREIRA, R. C. A.; COSTA, J. G. 2001. **Caracterização de Cultivares de Caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp), em Plantios no Acre.** (Embrapa-Boletim de Pesquisa, 31).
- MARQUES, J.J.G.S.M., CURI, N., SCHULZE, D.G. 2002. Trace elements in Cerrado soils. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, 2: 103-142.
- MARQUES, M.O., MELO, W.J., MARQUES, T.A. 2001. Metais pesados e o uso de biossólidos na agricultura. In: TSUTYIA, M.T. et al. (eds). **Lodo de esgoto na Agricultura**. São Paulo SABESP. p. 365-404.
- MASCARENHAS, A. F. S.; BRABO, E. S.; SILVA, A. P.; FAYAL, K. F.; JESUS, I. M.; SANTOS, E. C. O. 2004. Avaliação da concentração de mercúrio em sedimentos e material particulado no rio Acre, estado do Acre, Brasil. **Acta Amazônica**. 34. (1): 61-68.
- MELO, G. P.; MELO, V. P.; MELO, W. J. 2004. Uso de lodo de esgoto na agricultura e impacto ambiental por metais pesados In: **Wanderley J Melo; Gabriel P Melo; Valeria P Melo. (Org.)**. CONAMA. p. 98.
- MORALES, G. P. 1997. **Distribuição de metais pesados e hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos de fundo dos rios Magdalena e Bogotá**

(Colômbia). Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Tese de Doutorado).

MUÑOZ, O.; DIAZ, O. P.; LEYTON, I.; NUÑEZ, N.; DEVESA, V.; SUÑER, A.; VELEZ, D. MONTORO, R. 2002. Vegetables collected in the Cultivated Andean Area of Northern Chile: Total and Inorganic Arsenic Contents in Raw Vegetables. **J. Agric. Food Chem.** **50**: 642-647.

NRIAGU, J.O. & PACYNA, J.P. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, **333**:34-139.

OLIVEIRA, M. S.; COSTA, M. L.; ALMEIDA, H. F. D.; VIANA, E. C. A. 2003. Minerais pesados e prováveis rochas-fonte dos sedimentos praianos dos rios do Acre. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica. 9., Belém, **Anais**. SBGQ. p. 273.

ORTUÑO, J.; ROS, G. PERIAGO, M.J.; MARTINEZ, C.; LÓPEZ, G.; RODRIGO, J. 1997. Importância nutricional del selênio. **Archivos Latinoamericanos de nutrición**. **47**: 7-13.

PLANT, J. A., BALDOCK, J. W., SMITH, B., 1996. The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing countries: a review. In: APPLETON, I. D., FUGE, R., MCCALL, G. J. H. (Eds.), **Environmental Geochemistry and Health**. pp. 7-22. (Geological Society Special Publication, UK. N°. 113).

PONTIUS, F. W. BROWN, K. G. CHEN. C. J. 1994. Health implications of arsenic in drinking water. J. Am. **Water Works Ass.** **86** (9): 52-63

- POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. 1999. Análise de Cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, 22 (6): 838- 846.
- QUEIROLO, F.; STEGEN, S.; RESTOVIC, M. PAZ, M.; OSTAPCZUK, P.; SCHWUGER, M.J.; MUÑOZ. L. 2000. Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. **The Science of the Total Environment**, 255: 75-84.
- QUEIROZ, I. R. 1995. **Determinação do metilmercúrio e peixes de região de garimpo**. São Paulo - Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade de São Paulo. 109 p. (Dissertação de Mestrado)
- RADAMBRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. 1976. **Levantamento de recursos naturais (geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra)**. Folha SC. 19, Rio Branco, v. 12. Rio de Janeiro. DNPM.
- RAPTIS, S. E.; KAISER, G.; TÖLG, G. 1983. Fresenius'Z. **Anal Chemical**. 316, 105-123.
- REYLLY, C. 1996. *Selenium in food and Health*. [s.l.; s.n.], 85p. Ribeiro Jr., M. G.; Silva Filho, E.V.; Souza, M. & Lacerda, L.D. (1999). Mercury burden in soils from Central Amazon. *In: Mercury As A Global Pollutant - V International Conference*. (Abstracts). Rio de Janeiro - Brazil. p. 558.
- ROULET, M; LUCOTTE, M; FARELLA, N; SERIQUE, G. COELHO, H., PASSOS, S.C.J; DE JESUS DA SILVA, E. 1998a **Proceedings of the Fourth International**

Conference on Mercury as a Global Pollutant.. In: -Forschungszentrum Geesthacht, Hamburg, Germany. **Anais.** GKSS. p. 95.

ROULET, M; LUCOTTE, M; SAINT-AUBIN, A; RHEAULT, I; FARELLA, N; SILVA, E.J; DEZENCOURT, J; PASSOS, S.C.J; SOARES, G.S; GUIMARÃES, J.R.D.; MERGLER, D.; AMORIM, M.I.M. 1998b. The Geochemistry of Mercury in Central Amazonian Soils Developed on the Alter-do-Chão Formation of the Lower Tapajós River Valley, Pará State, *Brazil*. **Sci T Env.** **223**:1-24

SANTOS, E.C.O.; CÂMARA, V.M.; JESUS, I.M.; BRABO, E.S.; LOUREIRO, E.C.B.; MASCARENHAS, A.F.S.; FAIAL, K.F.; SÁ FILHO, G.C.; SAGICA, F.E.S.; LIMA, M.O.; HIGUCHI, H.; SILVEIRA, I.M. 2002a. A contribution to the Establishment of Reference Values for Total Mercury Levels in Hair and Fish in Amazonia. **Environmental Research Section A** **90**, 6-11.

SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M. CÂMARA, V. M.; LOUREIRO, E. C. B. MASCARENHAS, A. F. S.; FAIAL, K. F. SILVA, A. P.; SILVA, R. U.; LUIZ, R. R.; HIGUCHI, H. 2002b. Exposure to Mercury in the Urban Population of Rio Branco City, State of Acre, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** **69**:314-319.

SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; BRABO, E. S.; FAIAL, K. F. SÁ, G. C. LIMA, M. O.; MIRANDA, A. M. M.; MASCARENHAS, A. F. S.; SÁ, L. L. C.; SILVA, A. P.; CÂMARA, V. M. 2003. Exposição ao Hg e As em estados da Amazônia: Síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. **Revista Brasileira Epidemiológica.** **6** (2): 15.

SHENKER, B. J.; GUO, T.L.; SHAPIRO, I.M. 2000. **Mercury-Induced Apoptosis in Human Lymphoid Cells : Evidence That the Apoptotic Pathway Is Mercurial Species Dependent.** *Enviromental Research.* **84A**:89-99

- SHIMELIS, E. A. RAKSHIT, S. K. 2005. Proximate composition and physico-chemical properties of improved dry bean (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties grown in Ethiopia. **LWT. 38**: 331-338.
- SILVA, A. P.; SANTOS, E. O.; BRABO, E. S.; CÂMARA, V. M.; MASCARENHAS, A. F. S.; JESUS, I. M. FAIAL, K. F. LOUREIRO, E. C. B. 2000. Contribuição ao Estudo da Poluição por Mercúrio no Estado do Acre, Brasil. **Revista Saúde e Ambiente, 3** (1/2): 34 – 42.
- SILVA, L. L.; RIVETTE, M.; DEL'ARCO, J.O.; ALMEIDA, L.F.G.; DREHER, A .M.; TASSINARI, C.C.G. 1976. Geologia, *In*: BRASIL. Projeto RADAMBRASIL, **Folha SC. 19, Rio Branco**. Rio de Janeiro 116p. (Levantamento de Recursos Naturais, 12).
- TOCANTINS, L. 1979. **Formação Histórica do Acre**. Rio de Janeiro: Civilização Brasileira, Vol. I, II e III.
- VADIVEL, V. & JANARDHANAN, K. 2001. Diversity in nutritional composition of wild jack bean (*Canavalia ensiformis* L. DC) seeds collected from south India. **Food Chemistry. 74**: 507-511.
- VELÁSQUEZ, GERARDO ALFONSO SILVA. 1995. Diagnóstico da Contaminação Ambiental Gerada pela Atividade Minerária sobre os Rios Súcio, Mico e Sinecapa, Nicarágua. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de Mestrado).
- VIANA, E. C. A. 2004. **Aspectos granulométricos, mineralógicos e químicos de sedimentos de praias (Barra em pontal) do rio Acre e sua relação com a fertilidade**. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. (Dissertação de Mestrado)
- WANG, Z & GAO, Y. 2001. Biogeochemical cycling of selenium in Chinese environments. **Applied Geochemistry. 16**, 1345-1351.

- WASSERMAN, J. C.; HACOON, S. S.; WASSERMAN, M.A. 2001. O Ciclo do Mercúrio no Ambiente Amazônico. **Mundo & Vida**. 2(1/2). 46-52.
- WEDEPOHL, K. H. 1995. *"The composition of the continental crust"*. **Geochimica et cosmochimica Acta**.59 (7): 1271-1232.
- WHO. World Health Organization. 1987. **58: Selenium. World Health Organization**, Geneva. Environmental Health Criteria. 306 p.
- WHO. World Health Organization. 1990. **Methylmercury**. Geneva. Environmental Health Criteria. 144p.
- WHO. World Health Organization. 1998. **Elementos traços na nutrição e saúde humana**. São Paulo: ROCA. 297p.
- WOTRUBA, H.; HRUSCHKA, F.; HENTSCHEL,T.; PRIESTER, M. 1998. **Manejo Ambiental en la Pequeña Minería**. La Paz. 302p.
- XIAO, T.; GUHA, J.; BOYLE, D.; LIU, C. –Q.; CHEN, J. 2004. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China. **The science of the Total Environmental**. **318**: 223 – 244.
- YANG, S.; JUNG, H-S.; LI, C. 2003. Two unique weathering regimes in the Changjiang and Huanghe drainage basins: geochemical evidence from river sediments. **Sedimentary Geology**. *(Article in press)*
- ZOLLER, W. H. & REAMER, D. C. 1976. Proceedings, Symposium on Selenium – Tellurium in the Environment. In: Industrial Health Foundation, Pittsburgh. p. 54 – 66.