UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

Dissertação

"Avaliação do índice de mercúrio e silício em material particulado no distrito de Antônio Pereira, Ouro Preto - MG."

Paulo Henrique de Carvalho

Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQUIM

Ouro Preto
2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química

AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE MERCÚRIO E SILÍCIO EM MATERIAL PARTICULADO NO DISTRITO DE ANTÔNIO PEREIRA, OURO PRETO - MG

Autor: **Paulo Henrique de Carvalho**

Orientadora: **Prof.ª Dr.ª Roberta Eliane Santos Froes-Silva**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração:
Química Analítica

Ouro Preto/MG
Julho de 2018

C253a Carvalho, Paulo Henrique de .
Avaliação do índice de mercúrio e silício em material particulado no Distrito de Antônio Pereira, Ouro Preto - MG [manuscrito] / Paulo Henrique de Carvalho. - 2018.
70f.: il.: color; grafs; tabs; mapas.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Eliane Santos Froes Silva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.
Área de Concentração: Química Analítica.

1. Mercúrio. 2. Partículas . 3. Pele - Doenças. I. Silva, Roberta Eliane Santos Froes. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Titulo.

CDU: 543

Catalogação: www.sisbin.ufop.br

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química

"Avaliação do Índice de Mercúrio e Silício em Material Particulado no Distrito de Antônio Pereira, Ouro Preto - MG"

Autor: Paulo Henrique de Carvalho

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 20 de julho de 2018, pela comissão examinadora composta pelos membros:

Prof. Dr. Alexandre Carvalho Bertoli
UFMG

Prof.ª Dr.ª Olívia Maria de Paula Alves Bezerra
UFOP

Prof.ª Dr.ª Roberta Eliane Santos Froes-Silva
UFOP

Dedico, ao meu pai Geraldo e a Vovó Lia, que já se foram, mas se fazem presente em todos os dias da minha vida. Sei que, de algum lugar eles olham por mim.

Agradecimentos

À Deus, por desenhar a vida na forma em que as pessoas certas, aparecem no momento certo, mas compreendemos apenas após todo caminho percorrido.

A minha esposa Deise, por toda paciência, compreensão, carinho e amor.

A minha mãe e ao meu irmão, pelo apoio e conselhos nos momentos certos.

A República Complexo (Dani, Rodolfinho, Mestre, Xandi, Fubú, Iago e Júlio), pelo acolhimento em Ouro Preto e pela convivência esses anos.

Ao grupo de pesquisa do LEAT, Júlia e Roberto pela recepção e ensinamentos. Aos colegas Emylle, Rodrigo, Josiane, Letícia, Ana , Tamiris, Daiane, Natália e Raphael pela companhia, auxilio e momentos de descontração. Agradeço em especial a professora Liliane pela disponibilidade.

À professora Roberta Eliane S. Froes-Silva, pela oportunidade, por seus ensinamentos, paciência e confiança nessa jornada.

Aos garimpeiros de Antônio Pereira e as famílias que aceitaram colaborar com este trabalho.

A Universidade Federal de Ouro Preto e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade.

Ao Instituto Federal de Minas Gerais – Campus Ouro Preto em especial aos Professores Renato, Silvia, Lucas e ao grande amigo Marco Túlio por gentilmente cederem o Hi-vol.

RESUMO

Pênfigo foliáceo endêmico (PFE), ou “fogo selvagem”, é uma doença autoimune, cuja causa ainda está sendo investigada. Fatores de ordem ambiental, genéticos e imunológicos podem desencadear a enfermidade. Entre os fatores ambientais, a exposição a mercúrio e a poeiras minerais devem ser considerados. Em Antônio Pereira, distrito de Ouro Preto – MG, existem alguns casos de PFE. Esta região possui como principal atividade a mineração de ferro e o garimpo artesanal de ouro, que utiliza mercúrio para fazer amálgama. Buscou-se neste trabalho investigar possíveis relações da incidência da patologia com a presença de particulados no ar, em especial a sílica e o mercúrio. Foi utilizado um amostrador de ar de grandes volumes (Hi-Vol) e amostradores passivos. A quantificação foi feita por espectrometria de absorção atômica e espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio. Os resultados obtidos mostraram a presença de silício e de mercúrio no ar e elevados teores de particulados.

ABSTRACT

Endemic pemphigus foliaceus (PFE), or "Fogo selvagem", is an autoimmune disease, the cause of which is still being investigated. Environmental, genetic and immunological factors can trigger the disease. Among environmental factors, exposure to mercury and mineral dust should be considered. In Antônio Pereira, district of Ouro Preto - MG, there are some cases of PFE. This region has as main activity the mining of iron and the artisanal gold mining, which uses mercury to make amalgam. In this paper, we investigated possible relationships between the incidence of the disease and the presence of particulates in the air, especially silica and mercury. A large volume air sampler (Hi-Vol) and passive samplers were used. The quantification was done by atomic absorption spectrometry and atomic absorption spectrometry with cold vapor generation. The results showed the presence of silicon and mercury in the air and high levels of particulates.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Benefícios de auxilio doença acidentários concedidos pela Previdência Social, Brasil – 2006 a 2009 9

Tabela 2: Concentração de mercúrio em µg/L, média (x) e desvio padrão (σ) no branco e nos filtros confinados no dessecador. 28

Tabela 3: Determinação de silício em quartzo por digestão ácida em microondas. 28

Tabela 4: Determinação de mercúrio nos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no Campus da UFOP. 32

Tabela 5: Concentrações de mercúrio atmosférico em diferentes regiões (ng/m^3). 34

Tabela 6: Concentrações de mercúrio, média e desvio padrão dos filtros do amostrador passivo. 34

Tabela 7: Resultados das determinações de silício nos filtros na campanha realizada no Campus da UFOP. 36

Tabela 8: Determinação de mercúrio nos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no distrito Antônio Pereira e na Vila Samarco 40

Tabela 9: Determinação de Silício nos filtros do Hi-Vol na campanha realizada em Antônio Pereira (centro) e em Antônio Pereira (Vila Samarco) 43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: PM_{10} e $PM_{2,5}$ comparados com um fio de cabelo (~70 µm) e um grão de areia (~90 µm).....3

Figura 2: Valores do relatório global de avaliação de emissões, considerando-se fontes antropogênicas e geogênicas, publicados pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) em 2013 5

Figura 3: Mostra os arranjos de rede de quartzo (a), cristobalita (b) e tridimita (c) 8

Figura 4: Representação esquemática do princípio de funcionamento dos dispositivos de amostragem das técnicas passivas (I), denudação (II) e dinâmicas (III). As letras representam: C - concentração de poluente; Q - taxa de fluxo de amostra; t – tempo de amostragem; d - diâmetro do tubo; L - altura do ar estagnado. 13

Figura 5: Esquema da metodologia. 16

Figura 6: Amostrador de grandes volumes com teto e portas abertos. 17

Figura 7: Amostrador Passivo de Caixa.....18

Figura 8: Ponto de amostragem com o Hi-vol e amostrador passivo na UFOP. 19

Figura 9: Vila Samarco e distrito Antônio Pereira, onde foram instalados os amostradores Hi-Vol.....20

Figura 10: Carta de leitura do Hi-Vol energética. 22

Figura 11: Alicate cortador de foto 3x4 (a direita) e filtro de celulose. 24

Figura 12: Concentrações de PTS na estação de amostragem do Instituto de Ciências Exatas, no período de 16 janeiro de 2017 a 03 fevereiro de 2017, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA 03/1990). 30

Figura 13: Médias das concentrações de mercúrio em ng m^{-3} dos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no Campus da UFOP 33

Figura 14: Médias das concentrações de silício em µg/m^3 dos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no Campus da UFOP. 37

Figura 15: Concentrações de PTS obtidas no período de maio de 2017 a julho de 2017 em Antônio Pereira e Vila Samarco e os Padrões de Qualidade (Padrão Secundário) estabelecidos pelo CONAMA 03/90. 38

Figura 16: Médias das concentrações de mercúrio em ng/m^3 dos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no distrito Antônio Pereira (AP) e na Vila Samarco (VS). 41

Figura 17: Concentrações médias de silício obtidas nas amostragens de Antônio Pereira e na Vila Samarco. 44

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1 JUSTIFICATIVA 2
2. ESTADO DA ARTE 3
2.1 PARTICULADOS 3
2.2 MERCÚRIO 4
2.3 SÍLICA 8
2.4 PÊNFIGO 11
2.5 AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA 12
3. OBJETIVOS 15
3.1 OBJETIVO GERAL 15
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 15
4. MATERIAIS E MÉTODOS 16
4.1 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM 16
4.2 FILTROS 18
4.3 PROGRAMA DE AMOSTRAGEM 19
4.4 PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO DOS FILTROS APÓS COLETA DO MATERIAL PARTICULADO 23
4.5 DIGESTÃO ÁCIDA EM FORNO MICRO-ONDAS 24
4.6 TESTE DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO 25
4.7 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM TECIDO SINTÉTICO DE AVENTAL USADO PELOS GARIMPEIROS 25
4.8 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E SÍLICA EM MATERIAL PARTICULADO 26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 27
5.1 TESTES DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO 27
5.2 TESTES DE DIGESTÃO ÁCIDA PARA DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO 28
5.3 COLETAS REALIZADAS NO CAMPUS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO 30
5.4 COLETAS REALIZADAS NO DISTRITO ANTÔNIO PEREIRA E NA VILA SAMARCO 38
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 47
7. CONCLUSÕES 49
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 50

1. INTRODUÇÃO

Em meados do século XVIII a Vila Rica de Ouro Preto foi instaurada pela motivação da descoberta do ouro na região das Minas Gerais, o que atraiu muitas pessoas até esta região. Desde então, atividades mineradoras fazem parte da economia da cidade. A cidade de Ouro Preto é constituída além da sede, por 13 distritos. Dentre eles está Antônio Pereira, que é cercado por mineradoras e tem como principal atividade econômica, a mineração de ferro e o garimpo artesanal de ouro. Essas atividades trazem benefícios econômicos à região, mas, em contrapartida podem causar danos ao meio ambiente e à saúde da população (BEZERRA et al., 2017; CARNEIRO et al., 2017).

O garimpo artesanal de ouro na região de Ouro Preto não é uma atividade enriquecedora, é basicamente uma atividade de subsistência que foi consideravelmente intensificada após o rompimento da Barragem do Fundão, em Bento Rodrigues, distrito de Mariana, em novembro de 2015. Grande parte dos moradores de Antônio Pereira eram trabalhadores da empresa Samarco, que teve suas atividades suspensas após o acidente. Diante desta nova situação, parte da população, buscou outras fontes de renda, dentre elas o garimpo artesanal de ouro (BEZERRA et al., 2017; CARNEIRO et al., 2017).

No processo do garimpo artesanal de ouro, o minério contendo o metal é misturado com mercúrio para formar uma liga metálica com o ouro (amálgama) possibilitando a separação do ouro. Posteriormente, essa amálgama é queimada para eliminar o mercúrio e obter o ouro puro. Neste processo, os garimpeiros podem ter contato direto ou indireto com mercúrio de três diferentes formas: por inalação, quando não utilizam máscaras específicas; via cutânea, devido ao manuseio sem equipamento de proteção e, por último, a contaminação ambiental, pois o mercúrio é volatilizado e os restos são descartados no meio ambiente, com potencial para causar sérios danos ambientais e à saúde. (STECKLING et al., 2017).

No distrito de Antônio Pereira, em 2013, foram registrados 12 casos de pênfigo foliáceo endêmico - PFE, doença conhecida como “fogo selvagem”. Relatos de profissionais do posto de saúde revelam que atualmente existem 23 casos de PFE em tratamento no distrito. Na literatura, diversos estudos apontam diferentes fatores como possíveis desencadeadores da patologia como a picada do mosquito *Simulium nigrimanum,* popularmente conhecido como “borrachudo”, uso de drogas

contendo um radical sulfidril (forma farmacoinduzida), exposição a mercúrio, além das exposições à poeira, ao mercúrio e à sílica livre cristalina - quartzo (BEZERRA et al., 2017; HERTL, 2001; RIBEIRO et al., 2010). A ocorrência desta patologia está historicamente relacionada à exploração do ouro, em especial à exposição ao mercúrio (PRADO, 2012; SILVESTRE; DE ALMEIDA NETTO, 2005; VIEIRA, 2017).

Estudos realizados na região apontam um aumento da deposição de metais em Antônio Pereira (PALMIERI, 2006; WINDMÖLLER et al., 2007; VIEIRA, 2017). Desta forma, pesquisas sobre possíveis causas da incidência de PFE, com foco principal na possível contaminação da biota por mercúrio, vêm sendo realizadas pela equipe do Laboratório de Espectrometria Atômica da Universidade Federal de Ouro Preto. O intuito é constatar os índices de mercúrio nesta região, sendo, para tanto, realizados estudos do solo, água e vegetais. Torna-se necessária, então, uma investigação sobre os particulados presentes no ar para complementar essa avaliação.

1.1 JUSTIFICATIVA

A perspectiva da pesquisa na região do distrito de Antônio Pereira é devida a alta incidência de PFE. O garimpo é uma atividade econômica de subsistência na região, o alto índice de desemprego, principalmente após o rompimento da barragem em Bento Rodrigues, distrito de Mariana/MG, aumentou o número de garimpeiros e, assim, aumentou a disponibilidade de mercúrio na região. Como a exposição à sílica e ao mercúrio são potenciais fatores do desencadeamento da patologia, faz-se necessário a quantificação dessas substâncias nas matrizes ambientais, como ar, solos e água. Vieira e colaboradores (2017) avaliaram a contaminação por mercúrio em vegetais, água e sedimentos de Antônio Pereira. Nos estudos em sedimentos e vegetais alimentícios, foram apontadas algumas regiões com alta concentração de mercúrio, sendo que essa contaminação se deu, possivelmente, por deposição atmosférica (GRIMALDI; GRIMALDI; GUEDRON, 2008).

Nesse contexto, faz-se necessário uma avaliação do material particulado quanto ao índice de mercúrio e silício, possíveis desencadeadores da patologia PFE. Os resultados desse estudo podem embasar a implementação de medidas de saúde coletiva e de vigilância ambiental, que poderão beneficiar toda a população local.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 PARTICULADOS

Partículas totais em suspensão no ar - PTS consistem em uma mistura heterogênea de partículas sólidas e vapores suspensos no ar, de variados tamanhos e composições químicas. A poluição atmosférica é causada pelo elevado índice de particulados e pode causar sérios danos à saúde. Mais de dois milhões de mortes são estimadas globalmente a cada ano como consequência direta do ar poluído, que causa diversas doenças do sistema respiratório (HARRISON; YIN, 2000; KIM; KABIR; KABIR, 2015).

Algumas partículas suspensas no ar como de poeira e fuligem, possuem tamanho ou coloração escura suficientes para serem percebidas a olho nu. Outras partículas são pequenas e podem ser vistas apenas por microscópio eletrônico. Como forma de serem classificadas, encontramos a PM_{10} (partículas inaláveis com diâmetro menor que 10 micrometros) e $PM_{2,5}$ (partículas inaláveis finas, com diâmetro menor que 2,5 micrometros). Partículas com estes diâmetros (PM_{10} e $PM_{2,5}$, como comparadas na Figura 1) causam grandes problemas à saúde, pois podem ir diretamente para o pulmão e para corrente sanguínea (ENGLE et al., 2017; KEMERICH et al., [s.d.]; KIM; KABIR; KABIR, 2015; SAUVAIN et al., 2017; UNITED STATES EPA, 2017a).

Figura 1: PM_{10} e $PM_{2,5}$ comparados com um fio de cabelo (~70 µm) e um grão de areia (~90 µm)

Fonte: UNITED STATES EPA (2017).

A constituição de PTS é complexa e pode incluir nitratos, sulfatos, compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos); compostos biológicos (endoxinas, fragmentos de células); e constituintes inorgânicos (ferro, cobre, níquel, mercúrio, arsênio e outros) (KIM; KABIR; KABIR, 2015; WHO, 2013).

2.2 MERCÚRIO

Mercúrio (Hg), número atômico 80, metal de transição do grupo 12 (II B) com configuração eletrônica ($5d^{10}\ 6s^{2}$) é uma exceção entre os metais, pois é o único que é encontrado no estado líquido em temperatura ambiente, e no estado elementar na forma de gás. Trata-se de um elemento presente nas matrizes ambientais de ar, água e solo. É emitido na atmosfera naturalmente por vulcões, áreas geotérmicas e outras, ou por fontes antropogênicas, tais como: queima de combustíveis fosseis e atividades mineradoras (FERLIN; FOSTIER; MELENDEZ-PEREZ, 2014; LIN; PEHKONEN, 1999; WHO, 2008).

Encontrado nas formas inorgânica e orgânica, o mercúrio é persistente no meio ambiente. As três formas predominantes incluem: mercúrio elementar (Hg^{0}), mercúrio iônico (Hg^{+}, Hg^{2+} ou Hg(I), Hg(II)) e mercúrio orgânico como metil, etil e dimetil mercúrio que são de alta toxidade para o ser humano (RICE et al., 2014; SANTIBÁÑEZ-ANDRADE et al., 2017; WHO, 2008). O mercúrio não é um elemento importante para o funcionamento ou manutenção de nenhum organismo. Concentrações naturais variam entre 0,080 a 0,400 µg/Kg em rochas, sedimentos ou amostra de solos. Mercúrio nativo é raro na natureza, mas aparecem usualmente em complexos com Mn, Zn, Fe e outros metais na camada terrestre. A emissão de mercúrio por causas antropogênicas são estimadas em cerca de 3 – 30 x 10^{6} Kg/ano (MALEHASE; DASO; OKONKWO, 2016).

Emissões de mercúrio por fontes antropogênicas se diferem de suas fontes naturais, porque geralmente emitem maior porcentagem de mercúrio gasoso oxidado (37% do total emitido) e particulados de mercúrio (10% do total emitido) (PACYNA et al., 2010). Uma significativa proporção de mercúrio advinda de atividades humanas tem um tempo de vida mais curto na atmosfera, sendo depositada rapidamente por deposição seca ou úmida, próximas às fontes emissoras (ALBUQUERQUE et al., 2017; BARGAGLI, 2016).

O garimpo de ouro artesanal, em pequena escala é identificado como uma das maiores fontes antropogênicas de emissão de mercúrio, contabilizando 37% do total emitido na atmosfera, seguido pela combustão de carvão e outros combustíveis

fosseis com 25%. Outras fontes significativas de mercúrio na atmosfera são: produção de metais não ferrosos (10%), produção de cimento (9%), produção de ouro em larga escala (5%), de sítios contaminados (4%), descarte de produtos eletrônicos (4%), produção de ferro gusa (2,3%), indústria de cloro e álcalis (1,5%), refino de óleo (1,4%), produção de mercúrio (0,6%) e amálgama dentária emitida na cremação (0,2%) (SUNDSETH et al., 2017).

O ciclo biogeoquímico do mercúrio está presente no ar, solo e água. O seu transporte pela atmosfera por origem antrópica tem alterado este ciclo, elevando excessivamente os níveis desse elemento em muitas regiões do global (FOSTIER; MICHELAZZO, 2006; STREETS et al., 2018; WINDMÖLLER et al., 2007).

A Figura 2 mostra um esquema das liberações e emissões de mercúrio em diferentes formas.

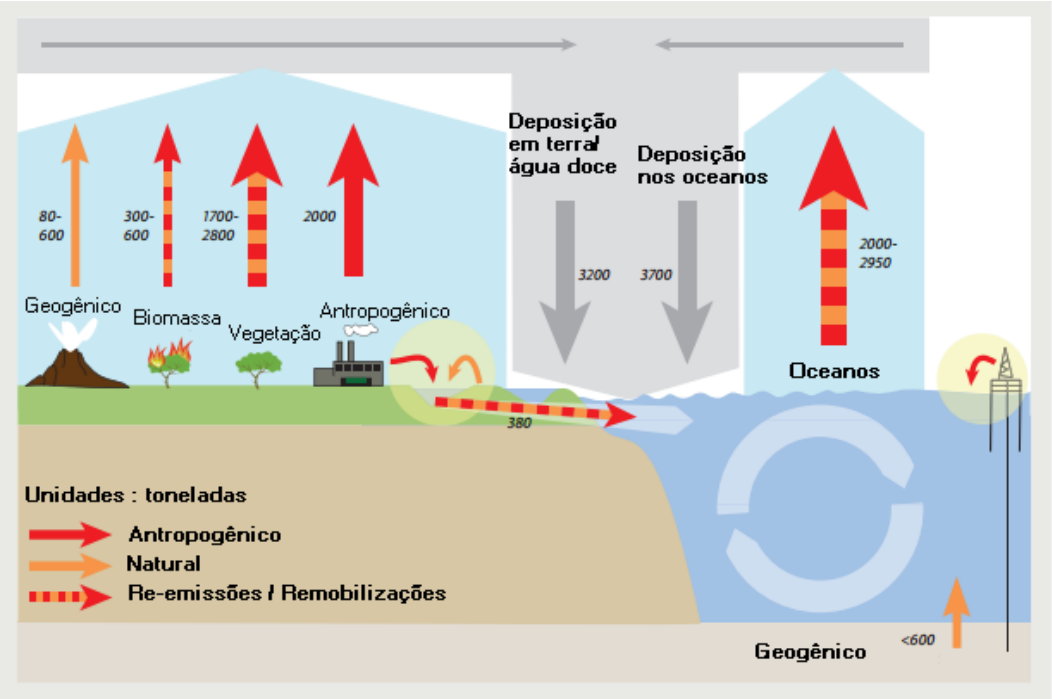


Figura 2: Valores do relatório global de avaliação de emissões, considerando-se fontes antropogênicas e geogênicas, publicados pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) em 2013

Fonte: UNEP,(2013).

Os efeitos tóxicos do mercúrio dependem de sua forma química. Compostos de metilmercúrio são considerados mais tóxicos que o mercúrio elementar e os sais inorgânicos. O metilmercúrio é eficientemente absorvido pelo trato gastrointestinal e passa por barreiras do sangue, cérebro e placenta, afetando

primeiramente o sistema nervoso central. Em vários casos, especificas áreas do cérebro quando afetadas, sofrem danos irreversíveis (LEERMAKERS; BAEYENS; QUEVAUVILLER, 2005).

Encontrado em pelo menos 25 minerais, a única forma economicamente explorada do mercúrio é o cinábrio (HgS – sulfeto de mercúrio II), presente em veios e fraturas minerais, próximo às fontes de águas termais e aos depósitos localizados em áreas com atividade vulcânica recente. As regiões com maiores depósitos deste mineral são: Espanha, Argélia, China, Quirquistão, Estados Unidos e México (GRAY et al., 2014; HYLANDER; MEILI, 2003).

O mercúrio no Brasil é importado e utilizado principalmente na fabricação de soda cáustica, de cloro, em equipamentos eletrônicos (lâmpadas fluorescentes, condutores elétricos), obturações dentárias, em equipamentos hospitalares e em várias outras atividades. No caso da mineração de ouro, o uso do mercúrio metálico apenas é permitido mediante licenciamento ambiental, de acordo com o decreto de 97507, de 13 de fevereiro de 1989 (BRASIL, 1989; UNEP 2013., 2013).

Na saúde, os primeiros efeitos causados pelo mercúrio foram identificados no Japão na década de 50, após o consumo de peixe contaminado. Outros casos de alimentos contaminados foram reportados no Iraque e em Niigata (Japão). Em vistas desses incidentes, as Nações Unidas através do Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP) (UNEP 2013), em 10 de outubro de 2013, durante a conferência diplomática de Kumamoto, no Japão, aprovou a convenção de Minamata, para a proteção da saúde humana e do meio ambiente dos efeitos adversos do mercúrio (EVERS et al., 2016; MCLAGAN et al., 2015).

Dentre os principais pontos da convenção de Minamata, destacam-se o banimento de novas minas de mercúrio, a eliminação das existentes, eliminação ou redução do uso do mercúrio em processos e produtos, controle e medição das emissões no ar e os descartes em água e solos, além da regulamentação dos setores informais de extração de ouro artesanal e em pequena escala. A Convenção também aborda o armazenamento provisório de mercúrio e sua disposição, pois, ao se tornar resíduo, contamina o ambiente, e pode provocar problemas de saúde (EVERS et al., 2016; HA et al., 2016).

No Brasil a regulamentação para restrição do mercúrio metálico, resultará na ratificação da Convenção de Minamata e sua futura realização em território nacional. No Diário Oficial da União, de 11/05/2015, foi publicada a instrução normativa do IBAMA n° 8, de 08/05/2015, que estabelece o Cadastro Técnico Federal de

Atividades Potencialmente Poluidoras e Utilizadores de Recursos Ambientais (CTF/APP), bem como os formulários do relatório de mercúrio metálico, com os instrumentos de controle para produção, comercialização e o procedimento de solicitação de importação deste material por pessoas físicas e jurídicas.

A instrução 8/2015 do IBAMA tem um papel relevante na elaboração do normativo para a recepção da Convenção de Minamata, assinada pelo Brasil em outubro de 2013, e aprovada em 04/07/2017 no plenário do senado. O texto desta convenção sobre o Mercúrio (PSD 114/2017), segue para promulgação do presidente do senado. A ratificação do Brasil acontecerá na próxima convenção, com a presença do ministro do meio ambiente em exercício. Hoje, a Convenção conta com 94 ratificações das 128 assinaturas (LEITE, 2017; UNITED., 2017).

No Brasil, existem poucos estudos sobre concentração de mercúrio atmosférico e/ou em particulados. A maior parte foi obtida na Amazônia, devido aos vários projetos de pesquisa realizados na região e ligados à atividade de garimpo de ouro, principais usuários de mercúrio e principal fonte de emissão no Brasil, durante as últimas décadas do século XX (FOSTIER; MICHELAZZO, 2006; PINTO et al., 2013). O Mercúrio transportado pelo ar se difere de outros metais, por se apresentar 95% na forma de mercúrio elementar (Hg^0), como compostos gasosos $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, $HgBr_2$ ou espécies orgânicas gasosas, em pequenas porções, tal qual o dimetilmercúrio (CH_3CH_2Hg) e metilmercúrio (CH_3Hg) (FERLIN; FOSTIER; MELENDEZ-PEREZ, 2014; REN et al., 2016).

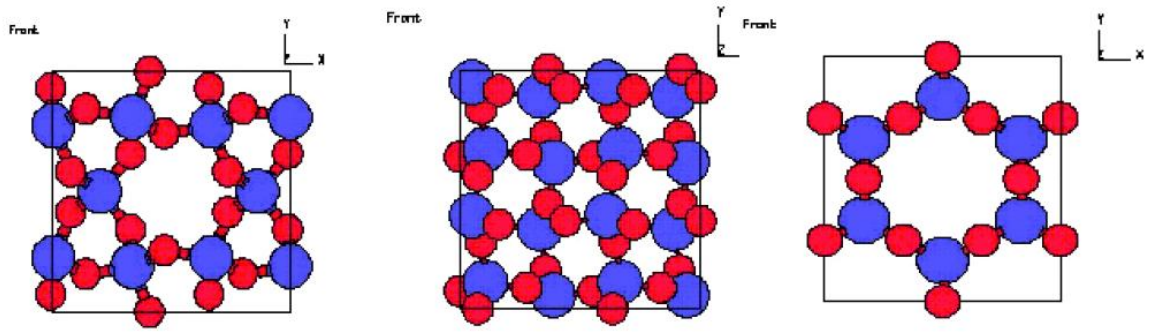
Várias técnicas têm sido utilizadas para análise de mercúrio em nível traço em amostras ambientais. A baixa concentração dos níveis do metal, impõem a necessidade de técnicas de alta sensibilidade, entre elas: espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CVAAS), espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CVAFS), análise por ativação com nêutrons, cromatografias líquida e gasosa, plasma acoplado indutivamente, métodos eletroquímicos utilizando eletrodos quimicamente modificados, análise direta de mercúrio (DMA), técnica de termodessorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TDAAS) e métodos colorimétricos (DE WUILLOUD et al., 2002; FERLIN; FOSTIER; MELENDEZ-PEREZ, 2014; JARDIM; MICARONI; BUENO, 2000; VIEIRA, 2017).

A técnica CVAAS se popularizou devido à facilidade de operação, boa sensibilidade e baixo custo, quando comparada às outras técnicas. Esta técnica necessita que o mercúrio que foi oxidado durante a digestão ácida seja reduzido por completo à forma elementar, com posterior arraste do vapor formado para a cela de

absorção postada no caminho ótico do equipamento de absorção atômica. O sinal de absorbância observado é proporcional à concentração do mercúrio na solução. (BUSSAN; SESSUMS; CIZDZIEL, 2015; MARTINIANO et al., 2008; PALMIERI, 2006).

2.3 SÍLICA

A Sílica é comumente encontrada na crosta terrestre e refere-se ao dióxido de silício (SiO_2). As propriedades físicas (tais como a gravidade específica, índice de refração e padrão de difração de raios-X) e propriedades toxicológicas dependem da composição química e da estrutura molecular. A sílica pode ocorrer tanto na forma cristalina quanto não cristalina. Na forma cristalina, as moléculas de dióxido de silício são dispostas segundo um padrão repetitivo, que tem espaçamento único, estrutura de treliça e relação angular dos átomos. Em seu estado, natural pode ser encontrada em formas diferentes. Entre as classificadas como cristalinas, são encontradas 17 formas, como o quartzo, cristobalita e tridimita, cujas estruturas estão apresentadas na Figura 3. (KEY-SCHWARTZ et al., 2003)



(a) **(b)** **(c)**

Figura 3: Mostra os arranjos de rede de quartzo (a), cristobalita (b) e tridimita (c)

Fonte: MAGALHÃES, (2005).

O perigo devido à inalação de sílica cristalina respirável tem sido reconhecido e muitos países têm adotado limites de exposição ocupacional de concentração de sílica em indústrias que possuem alto teor de sílica cristalina na poeira (CARNEIRO et al., 2017; OJIMA, 2003). A sílica é um cristal que quando incorporado por macrófagos, pode estimular o sistema imunitário para a produção de auto-anticorpos contra vários antígenos, desencadeado doenças auto-imune (BEZERRA et al., 2017; HERTL, 2001).

A exposição ocupacional à sílica cristalina respirável é associada com o desenvolvimento de silicose, câncer de pulmão, tuberculose pulmonar e doenças das vias aéreas. Estas exposições podem também estar relacionada com o desenvolvimento de doenças auto-imunes como o pênfigo foleáceo, doença renal crônica e outros efeitos adversos para a saúde (KEY-SCHWARTZ et al., 2003).

Em 2007, Ribeiro (2010), estimou que aproximadamente 3,2 milhões de trabalhadores no Brasil estavam expostos a diversos tipos de poeiras. Neste estudo o número de trabalhadores em Minas Gerais foram da ordem de 500 mil. A quantidade de trabalhadores nessas condições aumentou ao longo do tempo, pois os estudos de Ribeiro (2004) indicaram que em 1985 eram aproximadamente 1,5 milhões e para 2001 eram 2 milhões. (CARNEIRO et al., 2017; RIBEIRO et al., 2010).

No período, de janeiro a novembro de 2009, foram concedidos 1 milhão e 600 mil benefícios previdenciário por auxílio doença pela previdência social, por patologias pulmonares, devido a agentes externos. Possivelmente relacionados com a sílica, foram 52 benefícios. Conforme a Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Benefícios de auxilio doença acidentários concedidos pela Previdência Social, Brasil – 2006 a 2009

Auxílio doença	**2006**	**2007**	**2008**	**2009***
Total Brasil	2.188.671	1.825.508	356.336	1.600.000
Doenças pulmonares devidos a agentes externos	587	294	169	241
Pneumoconioses	376	146	97	131
Silicose	184	61	69	52

*janeiro a novembro de 2009.

Fonte: RIBEIRO et al., (2010).

No Brasil, a Portaria 3214/78 do Ministério do Trabalho e Emprego estabelece os Limites de Tolerância (LT), atualizada em 2014, para fins de insalubridade ocupacional de 0,10 mg/m^3 para 48h semanais de trabalho. O limite de exposição recomendado pela NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) e a ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygenists) é de 0,05 mg/m^3 para 40 horas de trabalho semanais, ou seja o limite de tolerância do Brasil está 60 % acima quando comparado com as agências reguladoras da Europa e EUA (ESSWEIN et al., 2013; “Portaria MTE n.º 732, de 22 de maio de 2014”, 2014).

As partículas em suspensão são originárias de fontes tanto antrópicas (móveis ou estacionárias) quanto naturais. Partículas com o diâmetro menores de

100 µm são inaláveis e atingem a região nasofaringeal, menores que 25 µm são depositadas na região traqueobronquial, enquanto aquelas com diâmetro inferior a 10 µm (PM 10) são inalados pelos pulmões, sendo que as que podem provocar danos irreversíveis aos alvéolos pulmonares (BRAIT; ANTONIOSI FILHO, 2010).

Uma variedade de métodos de amostragem e determinação de particulados para determinar à exposição dos trabalhadores à sílica cristalina foram publicados pelo National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), o Safety and Health Administration Occupational (OSHA), o Safety and Health Administration Mine (MSHA), o United Kingdom Health and Safety Executive (UKHSE) e outros. A estrutura da sílica, efeitos na saúde, normas de exposição aérea, as considerações de amostragem e considerações analíticas foram estudadas. O objetivo era fornecer informações sobre qual método para determinação sílica cristalina devem ser usados, e os procedimentos de garantia de qualidade que devem ser empregados para obter resultados precisos (KEY-SCHWARTZ et al., 2003).

Existem diversos métodos para a determinação de silício e estes fazem o uso das técnicas de absorção atômica, colorimetria, gravimetria, microscopia, espectroscopia de infravermelho (IR), e difração de raios-X (DRX). A metodologia de avaliação ambiental compreende a coleta e a análise gravimétrica da poeira respirável e, posteriormente, a determinação da sílica livre cristalizada presente por meio de métodos diretos de análise, sendo os mais empregados a difração de raios-X (DRX) e a espectrometria de infravermelho (KEY-SCHWARTZ et al., 2003; STONES et al., 2016; WANG; TOPHAM; WU, 2011).

A vantagem da DRX é que ela é capaz de distinguir entre as três formas principais dos polimorfos da sílica cristalina (quartzo, cristobalita e tridimita) e pode, simultaneamente, analisar cada polimorfo com correções para interferentes que podem estar na amostra. A maior vantagem da espectrometria de infravermelho é quanto ao custo do equipamento de análise, quando comparado ao difratômetro de raios-X entretanto, IR não pode distinguir diretamente os polimorfos de sílica cristalina (LIMA; CAMARINI, 2006).

2.4 PÊNFIGO

Pênfigo foliáceo endêmico é uma doença bolhosa autoimune em que divisões na epiderme superficial resultam em erosões cutâneas. Uma das características típicas do pênfigo é a presença de auto-anticorpos (IgG) contra a superfície celular dos acantócitos (AOKI et al., 2005; BEZERRA et al., 2017; CARNEIRO et al., 2017). Os auto-anticorpos presentes nestas doenças reagem com as moléculas de adesão celular, levando à acantólise e à perda de coesão entre os queratinócitos, fato que provoca a formação de vesículas e bolhas (PINHEIRO; FRANCO, 2014). As lesões atingem predominantemente a face, couro cabeludo, região torácica anterior e posterior das mucosas. As lesões podem levar a sensação de queimação que piora com o calor ou exposição solar, por isso surgiu o termo “fogo selvagem”, como a doença é popularmente conhecida. (ABRÉU VÉLEZ et al., 2003; BEZERRA et al., 2017).

Fatores de cunho ambiental, genéticos e imunológicos, são investigados como possíveis causadores da doença. A sua própria endemicidade, com a existência de focos geograficamente definidos, demonstra a importância de fatores ambientais no desencadeamento do pênfigo foliáceo. As pessoas com pênfigo são geralmente trabalhadores rurais ou seus familiares, vivem em más condições sociais e habitações muito simples que muitas vezes são próximas aos córregos em meio a animais domésticos e grande quantidade e variedade de insetos. (AOKI et al., 2005; BEZERRA et al., 2017; CARNEIRO et al., 2017).

A atividade mineradora sempre esteve presente na região de Ouro Preto e Mariana que são municípios do estado de Minas Gerais localizados cerca de 100 km da capital, Belo Horizonte. Conhecidos mundialmente por sua rica história e pela beleza de sua arquitetura colonial, a mineração teve como marco histórico o Ciclo do Ouro, que atingiu seu apogeu no Brasil colonial. Moradores de alguns distritos e pequenas localidades rurais dos dois municípios ainda sobrevivem do garimpo informal de ouro (que faz o uso de mercúrio) e da produção de artesanatos em pedra-sabão (BEZERRA et al., 2017; VIEIRA, 2017).

Antônio Pereira é um distrito pertencente ao município de Ouro Preto, Minas Gerais, que se localiza cerca de e 14 km do Centro Histórico de Ouro Preto e 130 km da capital, Belo Horizonte. Trata-se de um pequeno distrito rural cuja população aproximada, de acordo com dados da Prefeitura Municipal de Ouro Preto, é de

aproximadamente 3.500 habitantes. A principal atividade econômica do distrito é a extração e beneficiamento do minério de ferro, estando situadas em suas proximidades duas grandes empresas mineradoras. Também são encontradas atividades informais relacionadas à extração de ouro e gemas. O número de 25 casos de PFE em tratamento em 2017 é uma quantidade alarmante considerando a população total. Desta forma, uma investigação sobre as causas potenciais torna-se necessária.

2.5 AMOSTRAGEM ATMOSFÉRICA

A legislação Brasileira estabeleceu limites de níveis de partículas totais em suspensão para curtos e longos períodos de tempo. Padrão primário para períodos de 24h (curto) a legislação prevê limite máximo de 240 $\mu g/m^3$ de particulados no ar, podendo ser ultrapassado apenas uma vez ao ano e como padrão secundário 150 $\mu g/m^3$. Concentrações abaixo do Padrão Secundário terão o mínimo de efeitos prejudiciais à saúde. Para longos períodos, foram definidas as médias geométricas anuais nos valores de 80 $\mu g/m^3$ como padrão primário e 60 $\mu g/m^3$ como padrão secundário (ABNT, 1997; BRAIT; ANTONIOSI FILHO, 2010).

Na análise do ar, devido às baixas concentrações é necessário usar técnicas especiais. Geralmente, três técnicas de amostragem são utilizadas:

- Técnicas dinâmicas (MARKOVIC et al., 2015);
- Técnicas passivas (BRAIT; ANTONIOSI FILHO, 2010);
- Técnicas de denudação (FU et al., 2008; LYMAN; JAFFE; GUSTIN, 2010; PANDEY; KIM; BROWN, 2011).

Os princípios de funcionamento dos dispositivos de amostragem específicos pertencentes a cada grupo estão esquematicamente apresentados na Figura 4.

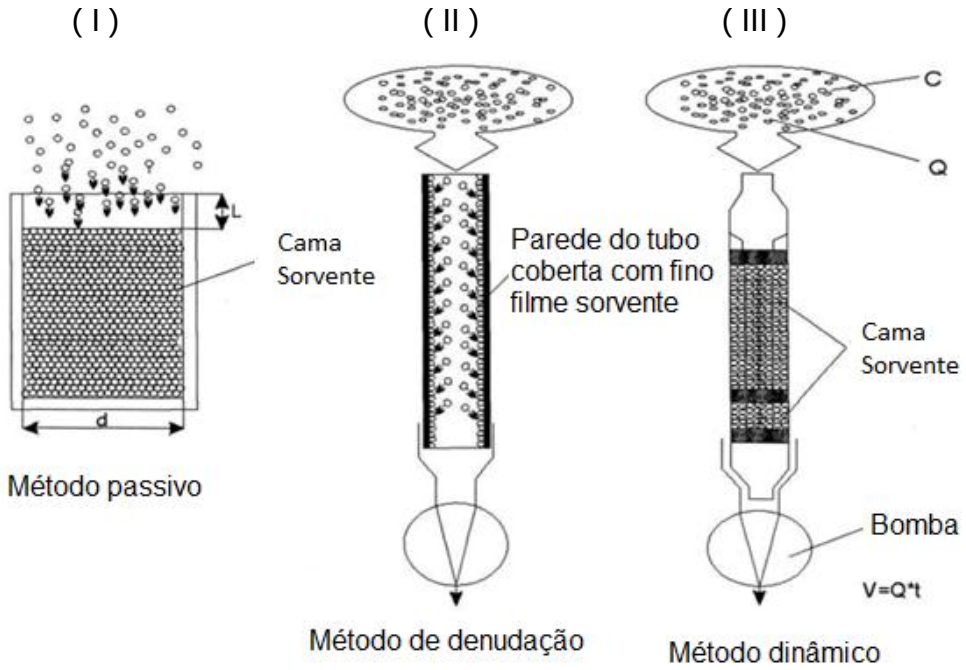


Figura 4: Representação esquemática do princípio de funcionamento dos dispositivos de amostragem das técnicas passivas (I), denudação (II) e dinâmicas (III). As letras representam: C - concentração de poluente; Q - taxa de fluxo de amostra; t – tempo de amostragem; d - diâmetro do tubo; L - altura do ar estagnado.

Fonte: (NAMIEŚNIK; WARDENCKI, 2002)

Um sistema ideal de amostragem de ar deve atender aos seguintes requisitos: a amostra deve ser representativa da matriz; o procedimento de amostragem deve ser simples, para que possa ser utilizado em qualquer região (inclusive em áreas remotas); o tamanho da amostra obtida deve ser compatível com a sensibilidade do método analítico e, não devem ocorrer perdas/degradação da amostra durante o período de amostragem, ou durante o tempo entre a amostragem e a análise (CRUZ; CAMPOS, 2008).

Os métodos de amostragem em passivo e ativo foram classificados por Cruz, Campos (2008). Na amostragem ativa, o ar é succionado para dentro do dispositivo de amostragem com o auxílio de uma bomba de sucção, sendo necessário medidores de fluxo de ar. Embora o uso de bombas represente uma dificuldade, especialmente em áreas remotas, exigindo o uso de energia elétrica, os métodos de amostragem ativa têm sido mais comumente aplicados que aqueles de amostragem passiva no monitoramento de constituintes traços atmosféricos. Amostradores passivos foram desenvolvidos para aplicação no monitoramento de exposição pessoal em ambientes com altos teores de poluentes. Estes dispositivos são

capazes de reter gases e vapores da atmosfera a uma taxa controlada por processos físicos, tais com absorção, adsorção e permeação (CRUZ; CAMPOS, 2008; WARDENCKI; NAMIEŚNIK, 2011).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a presença de silício e mercúrio em materiais particulados na região de Antônio Pereira e correlacionar com a incidência da doença pênfigo foliáceo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quantificar as concentrações de mercúrio e silício obtidas por amostrador ativo (HI-VOL), amostrador passivo de caixa, e amostrador tecido.

Comparar métodos de amostragem de particulado com o desenvolvimento de um amostradores passivos e emprego do amostrador ativo Hi-Vol.

Colaborar com o projeto CNPq 448203/2014-6, intitulado “Diagnóstico ambiental do distrito de Antônio Pereira, Ouro Preto, MG - Qualidade do ar e biota - Verificação da presença de mercúrio e Silício e a sua relação com a incidência da patologia pênfigo foliáceo”, contribuindo assim para a identificação de efeitos agravantes e/ou causadores da patologia pênfigo foliáceo na região.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

Um esquema geral da metodologia utilizada no trabalho e apresentado na figura 5.

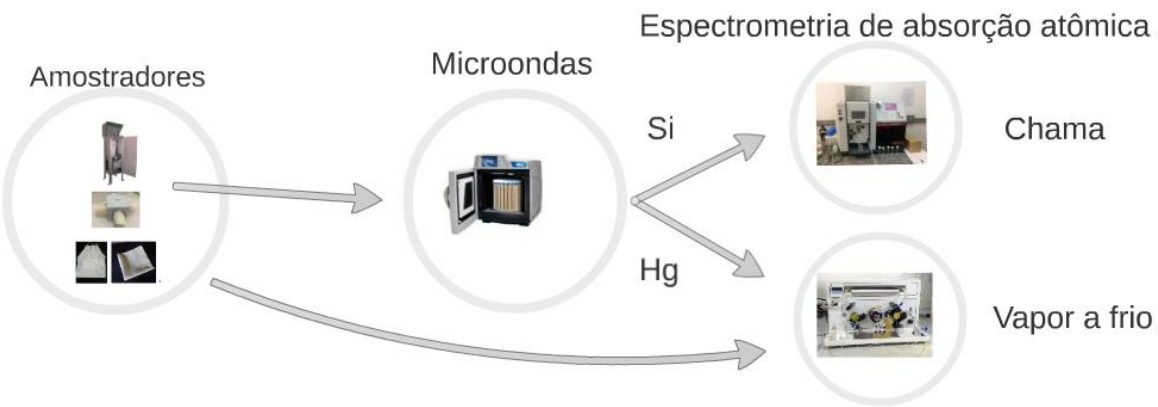


Figura 5: Esquema da metodologia.

A amostragem ativa de PTS seguiu a metodologia estabelecida ABNT-NBR 9547 (ABNT, 1997) que, por sua vez, baseia-se nas normativas da *EPA* (USEPA, 1988) e NIOSH 7500.

4.1.1 AMOSTRADOR DE GRANDES VOLUMES (Hi-Vol)

A coleta do material particulado atmosférico foi feita pelo método dinâmico que utiliza o amostrador de grandes volumes, usualmente designado por Hi-Vol, do inglês “High Volume Sampler”, apresentado na Figura 6.

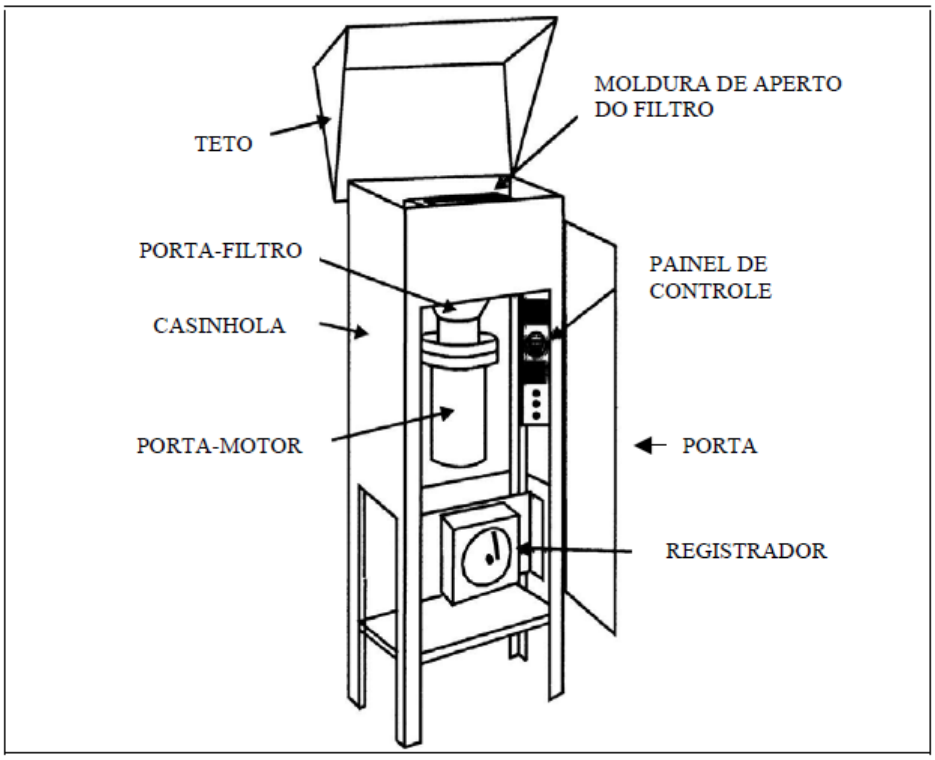


Figura 6: Amostrador de grandes volumes com teto e portas abertos.

Fonte: ENERGÉTICA (2001).

O equipamento é constituído por três partes: o conjunto motor aspirador/porta filtro, a casinhola de abrigo e os dispositivos auxiliares de regulagem de tensão, de programação de tempo, de indicação de vazão e de medida do tempo de amostragem. O aparelho aspira um fluxo controlado e conhecido de ar através de um filtro de celulose ou fibra de vidro ou fibra de quartzo posicionado no porta-filtro. A coleta ocorre por um período contínuo de 24h em cada amostragem, de acordo com a norma da ABNT. As partículas com diâmetro aerodinâmico entre 0,3 μm e 100 μm são retidas na superfície do filtro. A direção do fluxo de ar dentro Hi-Vol na casinhola de abrigo está ilustrada na Figura 6. As partículas de diâmetro maior que 100 μm não são coletadas em função da geometria de entrada de ar na casinhola e da vazão imprimida (ABNT, 1997; DIAS, 2016).

4.1.2 AMOSTRADORES PASSIVOS

O amostrador passivo de caixa, apresentado na Figura 7, foi confeccionado com quatro canos de PVC de 100 mm de diâmetro, cortados transversalmente e acoplados a uma caixa de gordura de dimensões de 20 mm, utilizando um filtro de celulose ao fundo da caixa.

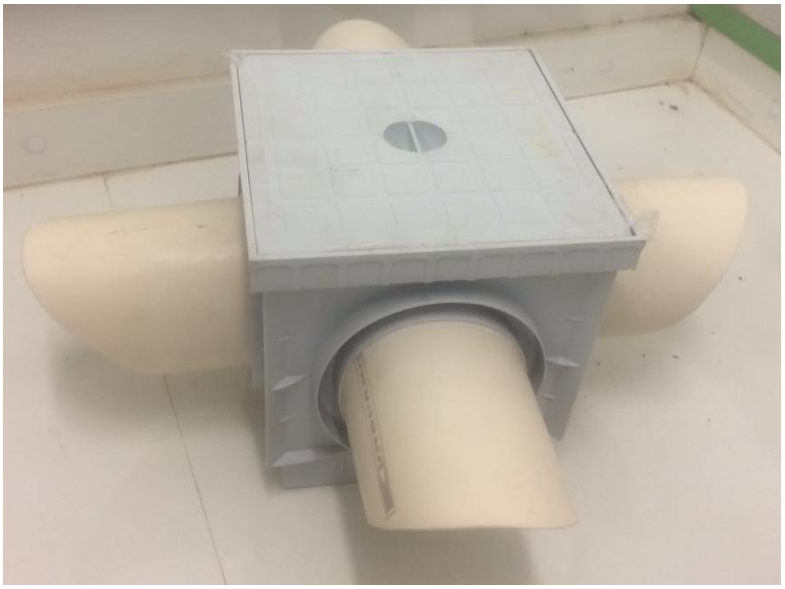


Figura 7: Amostrador Passivo de Caixa
Fonte: Autoria própria

A segunda amostragem passiva é uma metodologia ainda em desenvolvimento, chamada água de lavagem. Nessa metodologia, um tecido sintético é exposto ao ambiente de possível contaminação e a água de sua lavagem é analisada. Nesse trabalho foi utilizado o tecido Oxford.

4.2 FILTROS

Um filtro para amostragem de partículas em suspensão apresenta propriedades para possibilitar sua retenção e permitir a passagem do fluxo de ar, bem como capacidade de coletar certa quantidade de amostra que facilite a determinação da concentração de PTS (KRUG et al., 2017). Os principais tipos de filtro são de fibra de vidro, fibra de quartzo recoberta com membrana de Teflon, celulose, fibra de quartzo, policarbonato e nitrato/acetato de celulose (FERLIN et. al, 2014; FOSTIER; MICHELAZZO, 2006).

O filtro utilizado neste trabalho é de celulose, da marca Whatman™ GR 418X10IN, com folhas retangulares de dimensões 203 X 254 mm e área de coleta de 40.645 mm^2, com uma eficiência de 75% para partículas com diâmetro 0,3 µm. O filtro de celulose é utilizado apenas quando não for possível o uso de filtros de fibra de vidro e de quartzo, como, por exemplo, em ambiente com partículas a base de sílica, pois estes filtros interferem na determinação, por possuírem silício em sua composição (DIAS, 2016).

4.3 PROGRAMA DE AMOSTRAGEM

Neste trabalho, as amostragens foram realizadas de três formas com um amostrador ativo, um amostrador passivo de caixa e outro com tecido de material sintético.

Amostrador Ativo

Realizou-se a amostragem em um período de vinte e quatro horas, no intervalo de 16 janeiro de 2017 a 03 de fevereiro de 2017 na entrada superior do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) no Campus da Universidade Federal de Ouro Preto (como ilustrado na Figura 8), conforme regulamentação da ABNT, perfazendo um total de 13 filtros coletados. O foi escolhido pelo apresentar um bom fluxo de ar e ser um local próximo e de difícil acesso a terceiros.

Figura 8: Ponto de amostragem com o Hi-vol e amostrador passivo na UFOP.
Fonte: Google Earth

Após a amostragem no ICEB, realizou-se uma nova amostragem, utilizando o Hi-Vol, em um período de vinte e quatro horas, no intervalo de 18 de maio de 2017 a 27 de julho de 2017, no distrito de Antonio Pereira (Vila Samarco) e no distrito de Antônio Pereira (Centro) (Figura 9), perfazendo um total de 11 filtros coletados, sendo cinco no bairro da Vila Samarco e seis no centro de Antônio Pereira. Os dois pontos de amostragem foram gentilmente cedido pelos moradores que disponibilizaram o espaço, segurança e energia elétrica para o funcionamento do Hi-Vol.

Figura 9: Vila Samarco e distrito Antônio Pereira, onde foram instalados os amostradores Hi-Vol.

Fonte: Google Earth

Os filtros utilizados para amostragem no Hi-Vol e no amostrador passivo de caixa foram identificados e acondicionados em um dessecador por vinte e quatro horas, antes e após a coleta, para evitar a absorção de umidade. A massa do material particulado retido no filtro, expressa em microgramas (μg), foi calculada pela diferença entre as massas do filtro antes e após a coleta.

O volume de ar amostrado, expresso em metros cúbicos (m^3), foi calculado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem, sendo ainda corrigido para as condições-padrão, ou seja, temperatura de 25ºC e pressão de 760 mmHg (CONAMA, 1990; ABNT, 1997).

O resultado de uma amostragem é a concentração de PTS no ambiente, que pode ser determinada dividindo-se a massa de partículas coletada pelo volume de ar

amostrado e expressa em microgramas por metro cúbico (µg/m^3), conforme Equação 1:

$$PTS = (10^6)\frac{\Delta m}{V_p} \qquad \text{Equação 1}$$

Em que:

PTS = concentração de partículas totais em suspensão, em µg/m^3;
Δm = ganho líquido de PTS no filtro durante a amostragem, em g;
V_p = volume total de amostrado em unidade padrão de volume, em m^3 padrão;
10^6 = fator de conversão, µg/g.

O volume de ar passado pelo filtro durante a coleta é calculado integrando-se a curva da vazão registrada na carta gráfica ao longo do tempo da coleta. Desta forma, aproxima-se a integração pela somatória dos volumes de ar que passam sucessivamente pelo filtro, em intervalos de tempo preestabelecidos de 24 horas de amostragem em 24 intervalos de 1 hora (60 minutos) cada, conforme Equação 2.

$$V_p = \sum_i^{24} V_{pi} \qquad \text{Equação 2}$$

Em que:
V_p = volume total de ar amostrado em 24 horas de volume, m^3/24 horas.
V_{pi} = volume de ar amostrado no intervalo de 1h de volume, m^3/hora.
Vpi, por sua vez, é dado por:

$$V_{pi} = Q_{pi}\, x\, \Delta t \qquad \text{Equação 3}$$

Em que:
Q_{pi} = vazão padrão média no intervalo, m^3-padrão/min.
Δt = tempo do intervalo, 60 min.

Q_{pi}, a vazão média em cada intervalo de 60 minutos *i*, é determinada pela Equação 4.

$$Q_{pi} = \frac{1}{a_2}\left(\sqrt{D_i\left(\frac{P_3}{P_p}\right)\left(\frac{T_p}{T_3}\right)} - b_2\right) \qquad \text{Equação 4}$$

Em que:

D_i = deflexão média obtida da leitura na carta para o intervalo *i* considerado

P_3 = pressão barométrica média durante a amostragem, mmHg

P_p = 760 mmHg

T_p = 298 K

T_3 = temperatura ambiente média durante a amostragem, K

a_2 = inclinação da reta de ensaio do AGV PTS

b_2 = intercepto da reta de ensaio do Hi-Vol.

Os dados do clima e tempo são anotados dos web site www.climatempo.com.br e www.tempoagora.com.br pois influenciam nos cálculos para vazão do ar aspirado pelo equipamento e quantidade de particulados amostrados.

A carta de leitura é essencial para o cálculo da quantidade de ar aspirada pelo equipamento e identificação de alguma anomalia, como queda de energia ou grande variação do fluxo. A Figura 10 apresenta um exemplo de carta de leitura.

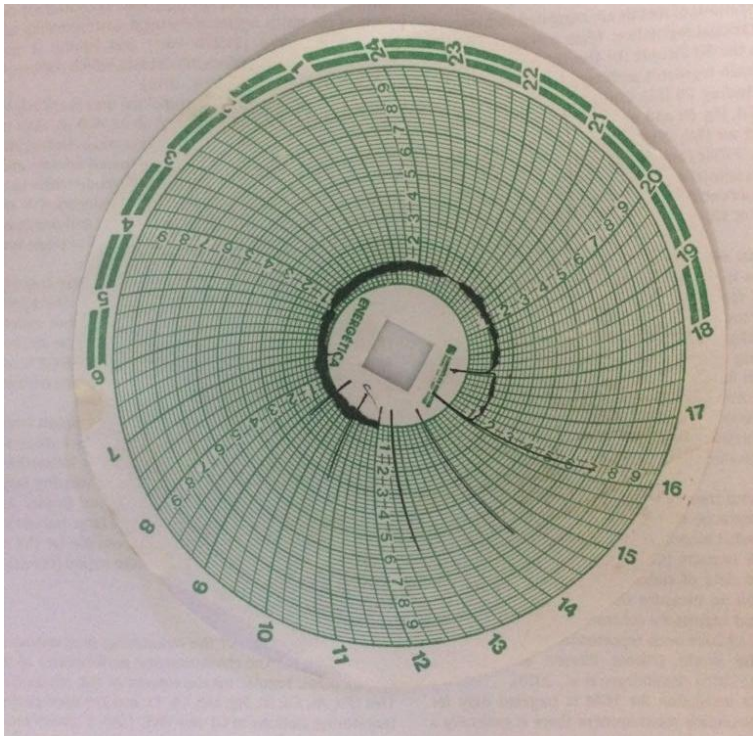


Figura 10: Carta de leitura do Hi-Vol energética.
Fonte: Autoria própria

Amostragem Passiva

O Amostrador Passivo de Caixa foi instalado próximo ao Hi-Vol, no ICEB, com o mesmo tipo de filtro (celulose). Foram realizadas duas amostragens utilizando o filtro de celulose, em um período de sete dias de exposição para cada coleta.

O amostrador passivo de tecido sintético, foi exposto de duas diferentes formas: cada um dos quatro garimpeiros voluntários com um avental utilizado durante os procedimentos da queima de amalgama e, na outra forma, uma amostra do tecido nas dimensões (50x50cm) foi instalado a uma distância de 2 a 3 metros do local onde ocorreu o processo de queima para separação do ouro do mercúrio, na região de garimpo em Antônio Pereira.

Após o procedimento de coleta, os quatro tecidos foram recolhidos e armazenados em sacos plásticos vedados. A lavagem de cada um desses tecidos foi realizada com um litro de água deionizada em recipiente plástico e com espátulas de plástico para movimentação do tecido, previamente lavada em banho de solução de ácido nítrico 5 % e água deionizada. O tecido permaneceu de molho por uma hora. Após a lavagem, retirou-se uma alíquota de 125 mL que foi armazenada em geladeira, para posterior análise.

4.4 PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO DOS FILTROS APÓS COLETA DO MATERIAL PARTICULADO

Para a realização das determinações químicas, foi utilizada a estrutura física do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEAT) do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

De cada filtro coletado foram recortadas cinco frações de forma aleatória no tamanho de 30 mm x 40 mm, totalizando uma área de 6000 mm^2, para as determinações de mercúrio e silício. Para cortar tais frações, foi utilizado um alicate cortador de foto 3x4, apresentado na Figura 11, padronizando, assim, o tamanho e a massa das amostras.

Figura 11: Alicate cortador de foto 3x4 (a direita) e filtro de celulose.
Fonte: Autoria Própria

Após o corte, os filtros foram pesados e armazenados no dessecador, até o momento da digestão em forno micro-ondas.

4.5 DIGESTÃO ÁCIDA EM FORNO MICRO-ONDAS

O uso de fornos micro-ondas como fonte de calor reduz drasticamente o tempo de aquecimento da solução. Isso acontece devido a energia do micro-ondas ser transferida uniformemente e ao mesmo tempo por toda a amostra (GERBOLES et al., 2011). Compostos como água e outros líquidos polares absorvem energia microondas rapidamente. A amostra no microondas com um líquido polar ou solução iônica (usualmente um ácido) em altas pressões e temperaturas causa a digestão da amostra, em um curto prazo de tempo (CORPORATION, 2016).

4.5.1 **Metodologia de digestão para a determinação de sílica**

A metodologia utilizada para digestão da sílica foi baseada na metodologia descrita no artigo de Wang *et al.* 2011(WANG; TOPHAM; WU, 2011). Testou-se a digestão com três misturas ácidas:

- (10,0 ± 0,1) mL de HNO_3 (ácido nítrico).
- Mistura de HNO_3 /HF (ácido fluorídrico), (9,0 ± 0,1) mL/(1,0 ± 0,1) mL, baseada na Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA 3052) (EPA, 1996) que dissolve completamente partículas metálicas e sílica (WANG; TOPHAM; WU, 2011). Após a digestão, adicionou-se ácido bórico (H_3BO_3) para eliminar os íons fluoreto livres, prevenindo, assim, a ocorrência de algum dano ao equipamento empregado para as determinações. A quantidade de H_3BO_3 foi calculada com base na reação química 1:

$$H_3BO_3 + 4HF \rightarrow HBF_4 + 3H_2O \qquad \text{Reação 1}$$

- Água régia (HNO_3: HCl, (7,5 ± 0,1) mL: (2,5 ± 0,1) mL, v/v) método de digestão baseado no padrão ISO 11466.

4.5.2 Metodologia de digestão para a determinação de mercúrio

A metodologia de digestão para determinação de mercúrio foi baseada no método EPA 3051A, que consiste na adição de (10,0 ± 0,1) mL HNO_3 com baixo teor de mercúrio na alíquota de amostra.

Todas as digestões foram realizadas em tubos de Teflon® (politetrafluoretileno) chamados tubos *Xpress*, compatíveis com o forno micro-ondas usado.

4.6 TESTE DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO

Os filtros utilizados para o teste de adsorção (TA) foram identificados e acondicionados em dessecador por vinte e quatro horas, antes e após da coleta, para evitar a adsorção de água. A massa do mercúrio retido no filtro, expressa em microgramas (μg), foi calculada pela diferença das massas inicial e final do filtro, antes da exposição e após o confinamento por 90 dias em dessecador.

Retiraram-se cinco porções de tamanhos iguais a 30 x 40 mm, totalizando 6000 mm^2 do filtro. Digeriu-se as amostras em microondas pelo método EPA 3051A, e adicionaram-se permanganato de potássio ($KMnO_4$) para oxidar o mercúrio presente na amostra à forma de Hg^{2+}. O excesso de $KMNO_4$ foi eliminado adicionando-se Cloridrato de hidroxilamina ($H_3NO.HCl$). (ALBUQUERQUE et al., 2017; SCHLECHT; KEY-SCHWARTZ, 2003; TIAN et al., 2016). Todas as análises (filtros e branco) foram realizadas em triplicata.

4.7 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM TECIDO SINTÉTICO DE AVENTAL USADO PELOS GARIMPEIROS

A metodologia inédita de análise da água de lavagem para avaliar o grau de contaminação de tecidos expostos em área de risco ambiental foi empregada pelo uso de um avental pelos garimpeiros e a fixação de um tecido a poucos metros do local de queima do amalgama. Para esse estudo, quatro garimpeiros que trabalhavam em Antônio Pereira, gentilmente colaboraram para a execução deste trabalho, usando os aventais amostradores durante o processo de queima do amalgama de mercúrio. A cada um desses garimpeiros foi entregue ainda um tecido para ser exposto a poucos metros do local onde ocorreria a queima do amalgama. Os quatro conjuntos, avental e tecido, foram recolhidos após um dia de queima, armazenados em sacos plásticos, vedados e levados ao laboratório para análise. Vale ressaltar que o tecido foi previamente lavado com sabão neutro e água em

excesso para remover qualquer resíduo de tratamento sofrido no processo de convecção.

As amostras foram enxaguadas e esfregadas com o auxílio de luvas, em um recipiente com água deionizada, por 5 minutos, o pano ficou em repouso em água por uma hora . A solução resultante foi recolhida e analisada empregando a mesma curva de calibração empregada para a determinação de mercúrio nos filtros. O resultado encontrado, para os três conjuntos (avental + pano) foram abaixo do limite de detecção para mercúrio empregando essa curva. Após a obtenção desses resultados, levantou-se a hipótese de um possível efeito de matriz estar ocorrendo visto que a curva de calibração ter sido construída com a solução padrão de Hg, cloreto estanoso, permanganato de potássio e água deionizada.

Portanto, como ainda restava um conjunto de amostrador para análise, foi construída uma curva de calibração para a determinação de mercúrio utilizando a água de lavagem de uma peça de tecido que não havia sido exposta ao ambiente de garimpo nem utilizado como amostrador. Esfregou-se o tecido em um litro de água deionizada, simulando um processo de lavagem das demais amostras e essa água foi utilizada para fazer a curva de calibração. O coeficiente de regressão linear (R^2) da curva obtido foi satisfatório de (R^2 = 0,998695).

4.8 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO E SÍLICA EM MATERIAL PARTICULADO

Para realizar uma amostragem única avaliando silício e mercúrio, foi empregado o filtro de celulose mesmo sabendo que o mais indicado para a amostragem para determinação de mercúrio é o filtro de fibra de vidro. Para comprovar a capacidade de adsorção de mercúrio pelo filtro de celulose, foram confinados dois filtros (2,2033 e 2,3215g ± 0,0001g) e uma porção de mercúrio metálico (6,8506g ± 0,0001g) em um dessecador por 90 dias.

Após digestão ácida, a solução resultante foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL e diluída em água para posterior análise.

Para a determinação da sílica na forma de silício nas amostras foi usado um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama (Flame Atomic Absorption Spectrophometry - FAAS), SprectrAA 50B Varian (Agilent), em comprimento de onda 251,6 nm, fenda de 0,2 nm e limite de detecção (LD) 3,0 mg/L. Foi utilizada

uma lâmpada de cátodo oco com cátodo de silício (Varian). Para preparação da curva de calibração usou-se padrões de 10000 mg/L da Specsol.

Para a análise de mercúrio total, utilizou-se um CVAAS, com sistema de injeção em fluxo (Flow Injection Mercury System - FIMS) modelo 400, Perkin Elmer. Essa técnica exigiu que o mercúrio total na amostra estivesse em sua forma inorgânica Hg^{2+}, em solução aquosa ácida. O mercúrio orgânico em sua totalidade é reduzido a mercúrio metálico (Hg^0) durante análise, através da solução de cloreto estanoso ($SnCl_2$) (PALMIERI, 2006). O mercúrio elementar é carreado pelo fluxo de argônio, transportado a uma célula de quartzo inserida na trajetória de um feixe de radiação de comprimento de onda igual a 253,7 nm característico do elemento. Essa radiação é emitida por uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio e é absorvida pelo mercúrio elementar presente na solução. O detector determina a quantidade de luz absorvida, proporcional à concentração do elemento.

Para a curva de calibração das análises, fez-se uso de padrão de mercúrio 1000 mg/L (SpecSol). Adicionou-se 1 mL de HNO_3 (J.T. Baker) concentrado nas amostras e nos padrões e aproximadamente 0,2 mL de solução 5% m/v de um oxidante forte, neste caso o permanganato de potássio ($KMnO_4$) (Synth), que tem como papel oxidar o mercúrio presente na amostra para a forma de Hg^{2+}. Foram adicionados também e 0,5 mL de solução 20% m/v de cloridrato de hidroxilamina ($H_3NO.HCl$) (Fluka), que elimina o excesso de $KMnO_4$. A solução carreadora é preparada com ácido nítrico e ácido sulfúrico (H_2SO_4, Synth) 2:1 v/v em 3% do volume total da solução. A solução redutora foi preparada utilizando-se cloreto estanoso ultrapuro (Merck), na concentração de 1,1% e ácido clorídrico PA 3% v/v (Synth).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES DE ADSORÇÃO DE MERCÚRIO

Os dados obtidos no teste de adsorção encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração de mercúrio em µg/L, média ($\bar{x}$) e desvio padrão (σ) no branco e nos filtros confinados no dessecador.

	Variação da massa (g)	Triplicata	mg/g	$\bar{X}$	σ
Filtro 1	+0,0630	TA 1	0,69	**0,75**	**0,12**
		TA 2	0,67		
		TA 3	0,89		
Filtro 2	+0,0347	TA 4	0,51	**0,39**	**0,11**
		TA 5	0,32		
		TA 6	0,34		
Branco	-	Branco 1	0,04	0,04	0,01
		Branco 2	0,04		
		Branco 3	0,03		

É possível afirmar que houve retenção de mercúrio no filtro de celulose, pois a concentração de mercúrio nos filtros do teste no dessecador foi superior aos valores obtidos do branco. Subtraiu-se o valor do branco e então as médias adsorvidas pelos filtros 1 e 2, foram iguais a 0,74 e 0,35 mg/g respectivamente.

5.2 TESTES DE DIGESTÃO ÁCIDA PARA DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO

Foram testados dois diferentes métodos de determinação de silício, com ataque ácido em forno microondas cujas metodologias foram utilizadas por Wang 2011, utilizando diferentes quantidades de ácidos, os dados estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3: Determinação de silício em quartzo por digestão ácida em microondas.

Amostra	Quantidade de ácidos	mg/mL	$\bar{x}$	σ
1	10 mL de HNO_3	48,1	47,77	0,57735
2		48,1		
3		47,1		
4	9 mL de HNO_3 + 1 mL de HF	791,5	674,0	200,4925
5		442,5		
6		788,0		
7	9 mL de HNO_3 + 2 mL de HF	349,0	666,16	576,404
8		1331,5		
9		318,0		
10	9 mL de HNO_3 + 3 mL de HF	644,5	678,12	65,28817
11		636,5		
12		753,37		

Como todas as amostras possuem 99,09 % de sílica (SiO_2), 46% em massa são referentes ao silício. O ataque ácido foi mais intenso ao usar o ácido fluorídrico, quando comparado ao ácido nítrico puro. Pôde-se observar ainda a mistura comm HF, que os resultados obtidos não foram influenciados pelas quantidades de ácido fluorídrico (1, 2 ou 3 mL) usados no ataque. Por isso, nas digestões dos filtros foram utilizando 9ml de ácido nítrico acrescido de 1mL de ácido fluorídrico.

Para as determinações de silício foram avaliados apenas os filtros coletados na campanha da UFOP com o amostrador ativo Hi-Vol. Como o Amostrador de Caixa não é seletivo ao tamanho das partículas amostradas e a presença do silício torna-se prejudicial, as vias áreas, quando possuem dimensões menores que 100 µm, não foram feitas as determinações de silício para os filtros deste amostrador.

5.3 COLETAS REALIZADAS NO CAMPUS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO.

5.3.1 PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO

A estação de amostragem instalada sobre o prédio do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB) na Universidade Federal de Ouro Preto localizado na latitude 20° 18' 24.48' e longitude 43° 30' 34.43", é apresentada na Figura 8.

Os dados de concentração de PTS foram obtidos no período de janeiro de 2017 a fevereiro de 2017, e avaliados comparando com os padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90, conforme observado na Figura 12.

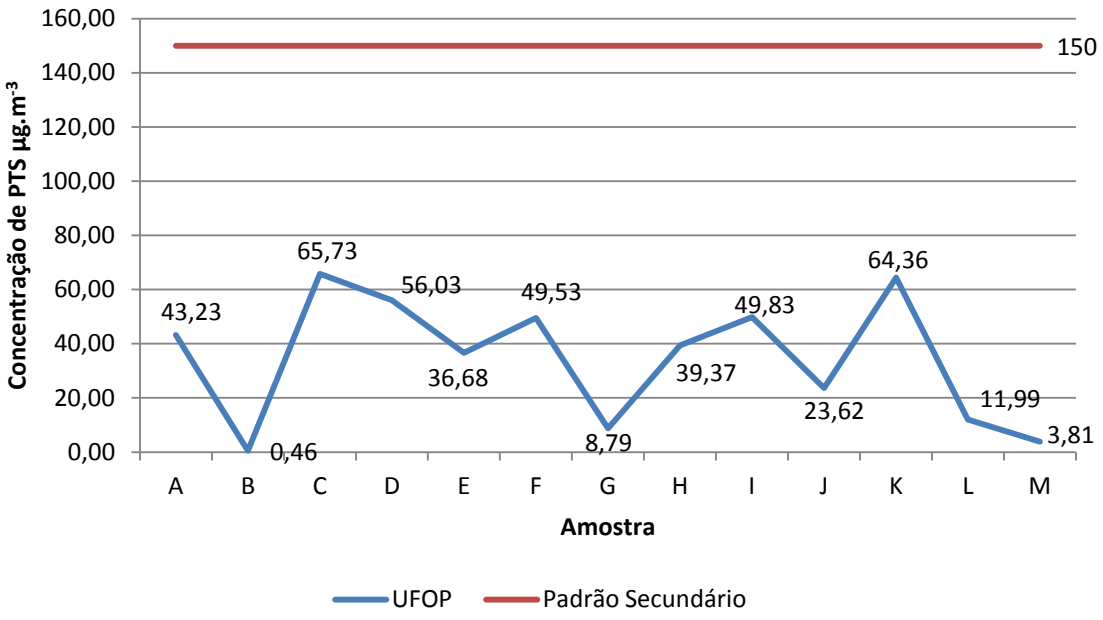


Figura 12: Concentrações de PTS na estação de amostragem do Instituto de Ciências Exatas, no período de 16 janeiro de 2017 a 03 fevereiro de 2017, comparadas aos padrões de qualidade do ar (CONAMA 03/1990).

Os meses de Janeiro e fevereiro atingiram índices de pluviosidade iguais a 70 mm e 142 mm respectivamente (ACCUWEATHER.COM, 2017). Esses valores de precipitação são elevados quando comparados a outros meses do mesmo ano, como por exemplos Junho (5 mm) e Julho (1 mm) (ACCUWEATHER.COM, 2017). Isso faz com que os níveis de PTS sejam menores que em meses com menor índice de pluviosidade. Para as 13 amostras a concentração de PTS esteve abaixo do valor estipulado como padrão secundário de 150 µg/m^3 pela CONAMA 03/1990, ou seja,

não causa danos adversos a saúde da população. (ALBUQUERQUE et al., 2017; FU et al., 2008; MAGALHÃES, 2005).

5.3.2 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO DOS FILTROS DO HI-VOL NA CAMPANHA REALIZADA NO CAMPUS DA UFOP

Na Tabela 4 são mostrados os resultados das determinações de mercúrio obtidos dos filtros do Hi-Vol por CVAAS. Os dados de concentração de mercúrio (conc. em µg/L) foram obtidos do equipamento. Para o cálculo das concentrações em ng/m^3 foram utilizados cinco recortes dos filtros nos tamanhos 30 x 40 mm, totalizando uma área de 6000 mm^2.

Com esses valores foi possível estimar a massa de mercúrio presente no filtro, que continha 40645 mm^2. Com os dados de massa e volume de ar succionado pelo Hi-Vol, foi possível calcular a concentração de mercúrio em ng/m^3.

Na Tabela 4, cada letra representa uma amostragem e os números são replicatas.

Tabela 4: Determinação de mercúrio nos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no Campus da UFOP.

Amostras	Data da Coleta	Conc. em µg/L	Precipitação em mm	V_t de ar em m^{-3}	Conc. em ng m^{-3}	$\bar{X}$	σ
A1	17/jan	0,47	0,00	1940,97	0,10	0,08	0,02
A2		0,30		1940,97	0,07		
A3		0,33		1940,97	0,07		
B1	18/jan	0,38	0,00	1951,59	0,08	0,07	0,02
B2		0,23		1951,59	0,05		
B3		0,32		1951,59	0,07		
C1	19/jan	0,23	0,00	1860,59	0,05	0,15	0,09
C2		1,01		1860,59	0,22		
C3		0,85		1860,59	0,18		
D1	23/jan	< LD	1,00	1998,07	< LD	< LD	< LD
D2		< LD		1998,07	< LD		
D3		< LD		1998,07	< LD		
E1	24/jan	0,58	0,00	1936,56	0,12	0,07	0,05
E2		0,35		1936,56	0,07		
E3		0,11		1936,56	0,02		
F1	25/jan	0,13	0,00	1835,39	0,03	0,06	0,03
F2		0,43		1835,39	0,09		
F3		0,28		1835,39	0,06		
G1	26/jan	0,44	2,00	1901,03	0,09	0,37	0,52
G2		4,52		1901,03	0,97		
G3		0,19		1901,03	0,04		
H1	27/jan	0,26	0,00	1933,38	0,06	0,05	0,02
H2		0,12		1933,38	0,03		
H3		0,75		1933,38	0,06		
I1	30/jan	0,43	0,00	1821,09	0,09	0,05	0,04
I2		0,02		1821,09	0,00		
I3		0,54		1821,09	0,05		
J1	31/jan	1,52	0,00	1961,22	0,39	0,25	0,20
J2		1,26		1961,22	0,33		
J3		0,14		1961,22	0,02		
K1	01/fev	3,01	1,00	1964,31	0,78	0,68	0,43
K2		3,05		1964,31	1,05		
K3		1,34		1964,31	0,21		
L1	02/fev	1,85	2,00	1910,1	0,56	0,62	0,23
L2		1,41		1910,1	0,42		
L3		2,52		1910,1	0,87		
M1	03/fev	2,45	3,00	1968,59	0,84	0,64	0,17
M2		2,05		1968,59	0,53		
M3		3,23		1968,59	0,56		

Na Figura 13 pode-se observar a variação média entre as amostragens realizadas em diferentes datas, no Campus da UFOP.

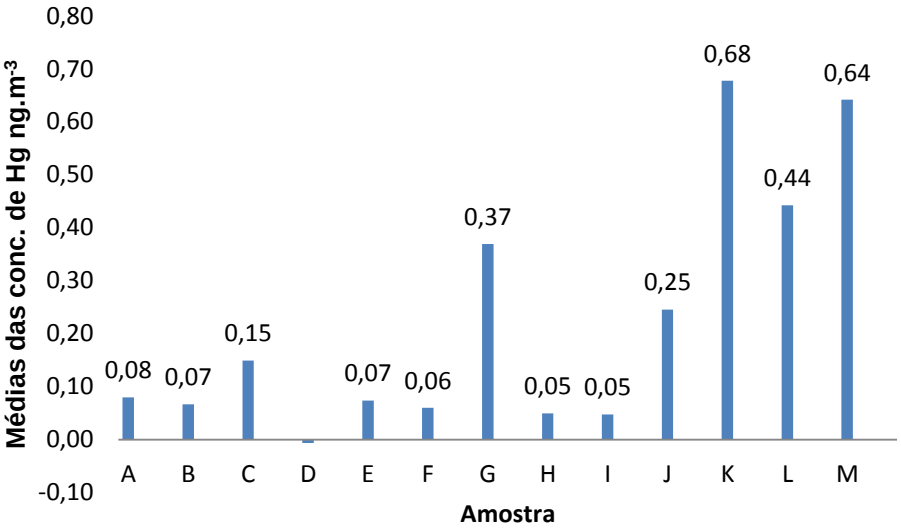


Figura 13: Médias das concentrações de mercúrio em ng m^{-3} dos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no Campus da UFOP

Dados climáticos, retirados do site clima tempo e observados diariamente, mostraram que a temperatura máxima foi de 27° C e a mínima de 16°C. Esses valores de temperatura máxima e mínima permaneceram todos os dias de coleta, mas o fator pluviométrico variou nos dias 1, 2 e 3 de fevereiro de 2017, referentes as amostras K, L e M. Estas amostras apresentaram maior concentração de mercúrio. Albuquerque (2017), também encontrou maiores concentrações de mercúrio em análises realizadas em clima úmido.

Os valores constatados no campus da UFOP são concordantes com as concentrações obtidas por pesquisadores em diferentes locais. Em áreas remotas, as concentrações de mercúrio no ar variam entre 1,0 – 2,0 ng m^{-3}, já em áreas urbanas são observados valores maiores que 10 ng m^{-3} (CHEN et al., 2016; FU et al., 2008; PANDEY; KIM; BROWN, 2011). Na Europa o nível médio de mercúrio varia de 1,3 a 2,1 ng/m^3 , atingindo valores maiores que 10,0 ng/m^3, em regiões próximas às afetadas por fontes emissoras de mercúrio (ALBUQUERQUE et al., 2017), e valores de centenas de ng/m^3 em áreas de mineradoras. O dados obtidos no Campus UFOP foram de menor que o LD a 1,35 ng/m^3 e, como pode ser

observado na Tabela 4 e na Figura 13, se encontram dentro dos padrões de pesquisas realizadas no Brasil e no exterior como mostrado na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5: Concentrações de mercúrio atmosférico em diferentes regiões (ng/m^3).

Localização	**Média**	**Min.**	**Máx.**
Meio Oeste norte americano	1,57 - 4,05	1,75 – 2,00	5,28 – 12,00
Canadá região dos grandes lagos	1,00 – 2,57	0,03 – 2,60	1,77 – 16,31
Corea do Sul, Seul	4,61 – 6,23	0,01 – 2,32	25,40 – 225,0
China – Waliguam	1,70 – 2,57	0,50 – 6,00	4,60 – 31,0
Brasil – São Paulo	1,25 – 12,80	0,30 – 1,20	7,00 – 37,80
Brasil – Amazônia	1,30 – 1,60	0,50 – 2,80	2,00 – 15,00

Fonte: (ENGLE et al., 2008; FOSTIER; MICHELAZZO, 2006; FU et al., 2008; PINTO et al., 2013).

5.3.3 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO DOS FILTROS DO AMOSTRADOR PASSIVO NA CAMPANHA REALIZADA NO CAMPUS DA UFOP

Foram realizadas a coletas de 3 filtros durante a campanha realizada na Universidade Federal de Ouro Preto. Porém, um dos filtros coletados precisou ser descartado, devido a uma inundação no coletor durante uma forte chuva. Os valores obtidos nos dois filtros analisados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Concentrações de mercúrio, média e desvio padrão dos filtros do amostrador passivo.

Amostras	**Data da coleta**	**Conc. de Hg em µg/L**	$\bar{X}$	**σ**
PA1.1	17/01 a 23/01	0,13		
PA1.2	17/01 a 23/01	1,60	0,86	1,03
PA1.3	17/01 a 23/01	0,86		
PA2.1	24/01 a 30/01	0,57		
PA2.2	24/01 a 30/01	0,36	0,42	0,13
PA2.3	24/01 a 30/01	0,32		

Comparando as médias obtidas pelos filtros do Amostrador Passivo (Tabela 6) com as médias obtidas pelos filtros do Hi-Vol (Tabela 4), pode-se inferir que ambos possuem a mesma tendência. Para o Amostrador Passivo entre os dias

17/01 a 23/01 foi obtida uma média 0,86 µg/L maior que a média 0,42 µg/L na semana compreendida entre os dias 24/01 a 30/01. O mesmo acontece com as coletas realizadas pelo Hi-Vol que, calculadas as médias da primeira semana (17 a 23/01), resultam em 0,28 ng/m^3, já na segunda semana (24 a 30/01) a média foi de 0,12 ng/m^3.

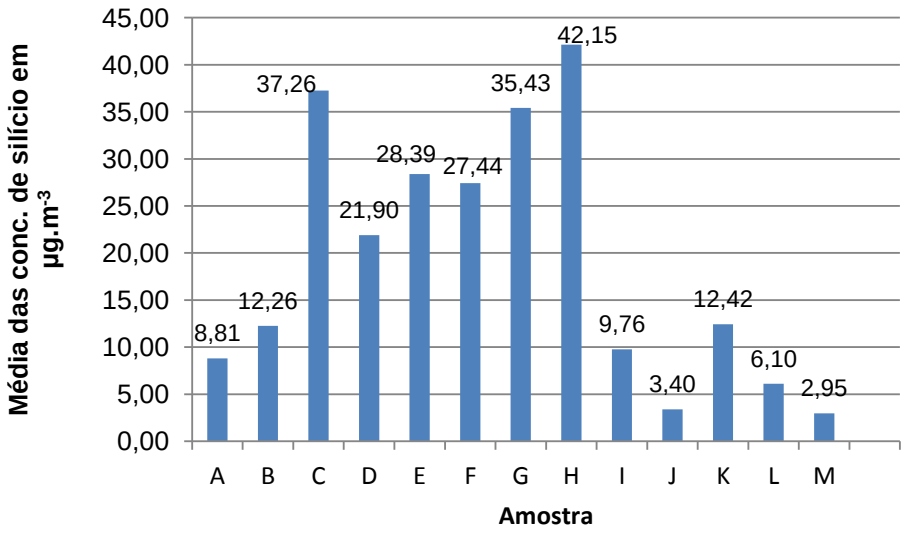
5.3.4 DETERMINAÇÃO DE SÍLICIO DOS FILTROS DO Hi-Vol NA CAMPANHA REALIZADA NO CAMPUS DA UFOP

Na Tabela 7 são mostrados os resultados de determinação de silício nos filtros por FAAS, dados em concentração (conc. em µg/mL), bem como o desvio padrão (σ) de cada análise, calculado pela porcentagem representativa do desvio padrão pela média calculada.

Tabela 7: Resultados das determinações de silício nos filtros na campanha realizada no Campus da UFOP.

Data da Coleta	Amostras	Conc. em µg/mL	V_t de ar em m^3	Conc. em 10^3 µg/m^3	$\bar{X}$	σ
16/jan	A1	10,30	1940,97	8,99	8,81	0,80
	A2	10,90	1940,97	9,51		
	A3	9,10	1940,97	7,94		
18/jan	B1	11,00	1951,59	9,46	12,16	4,45
	B2	20,10	1951,59	17,29		
	B3	11,30	1951,59	9,72		
19/jan	C1	47,60	1860,59	40,95	35,21	6,35
	C2	33,00	1860,59	28,39		
	C3	42,20	1860,59	36,30		
23/jan	D1	25,00	1998,07	21,51	22,22	1,17
	D2	27,40	1998,07	23,57		
	D3	25,10	1998,07	21,59		
24/jan	E1	28,70	1936,56	24,69	27,93	5,46
	E2	39,80	1936,56	34,24		
	E3	28,90	1936,56	24,86		
25/jan	F1	29,70	1835,39	25,55	25,58	2,02
	F2	27,40	1835,39	23,57		
	F3	32,10	1835,39	27,62		
26/jan	G1	35,20	1901,03	30,28	34,21	6,36
	G2	35,80	1901,03	30,80		
	G3	48,30	1901,03	41,55		
27/jan	H1	63,60	1933,38	54,71	41,40	11,53
	H2	40,60	1933,38	34,93		
	H3	100,40	1933,38	34,55		
30/jan	I1	10,30	1821,09	8,86	9,03	3,88
	I2	15,10	1821,09	12,99		
	I3	15,20	1821,09	5,23		
31/jan	J1	4,50	1961,22	3,87	3,38	2,66
	J2	6,70	1961,22	5,76		
	J3	1,50	1961,22	0,52		
01/fev	K1	16,00	1964,31	13,76	12,39	4,21
	K2	18,30	1964,31	15,74		
	K3	22,30	1964,31	7,67		
02/fev	L1	4,40	1910,1	3,79	5,92	1,90
	L2	7,60	1910,1	6,54		
	L3	21,60	1910,1	7,43		
03/fev	M1	8,80	1968,59	7,57	2,95	4,02
	M2	0,30	1968,59	0,26		
	M3	3,00	1968,59	1,03		

Na Figura 14 pode-se verificar a variação média de concentração de silício das amostras.



.

Figura 14: Médias das concentrações de silício em **µ**g/m^3 dos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no Campus da UFOP.

A: 16 de janeiro de 2017; **B:**18 de janeiro de 2017; **C:**19 de janeiro de 2017; **D**: 23 de janeiro de 2017; **E**: 24 de janeiro de 2017; **F**: 25 de janeiro de 2017; **G**: 26 de janeiro de 2017; **H**: 27 de janeiro de 2017; **I**:30 de janeiro de 2017; **J**: 31 de janeiro de 2017; **K**: 01 de fevereiro de 2017; **L**: 02 de fevereiro de 2017; **M**: 03 de fevereiro de 2017.

Os desvios padrão obtidos (mostrados na Tabela 7) foram altos se comparados com os desvios encontrados para o mercúrio (Tabela 4). A legislação vigente trata apenas da quantidade de particulados totais em suspensão e 46,6 µg/m^3 de silício estes não foram ultrapassados para maiores avaliações sobre a sílica.

Até a coleta realizada em 27 de janeiro de 2017 (ponto H) as concentrações de sílica eram crescentes (8,81 µg/m^3 em 16 de janeiro de 2017 e 42,15 µg/m^3 em 27 de janeiro de 2017). Após essa data as concentrações de sílica foram consideravelmente menores, chegando a apresentar concentração igual a 3,40 µg/m^3). Possivelmente esses resultados foram influenciados por uma variação pluviométrica, de umidade e de temperatura, pois nos dias que a concentração de silício se apresentou baixa, eram nublados e/ou chuvosos (ACCUWEATHER.COM, 2017).

5.4 COLETAS REALIZADAS NO DISTRITO ANTÔNIO PEREIRA E NA VILA SAMARCO

5.4.1 PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO

A estação de amostragem Hi-Vol foi instalada em residências gentilmente cedidas por moradores do distrito de Antônio Pereira localizado na latitude 20° 17' 18.69" Sul e longitude 43° 28' 30.14" Oeste; e na Vila Samarco na localidade de latitude 20° 18' 24.48" Sul e longitude 43° 28'43.09" Oeste (Figura 9).

Os dados de concentração de PTS obtidos no período de maio de 2017 a julho de 2017, e os padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo CONAMA 03/90, são apresentados na Figura 15.

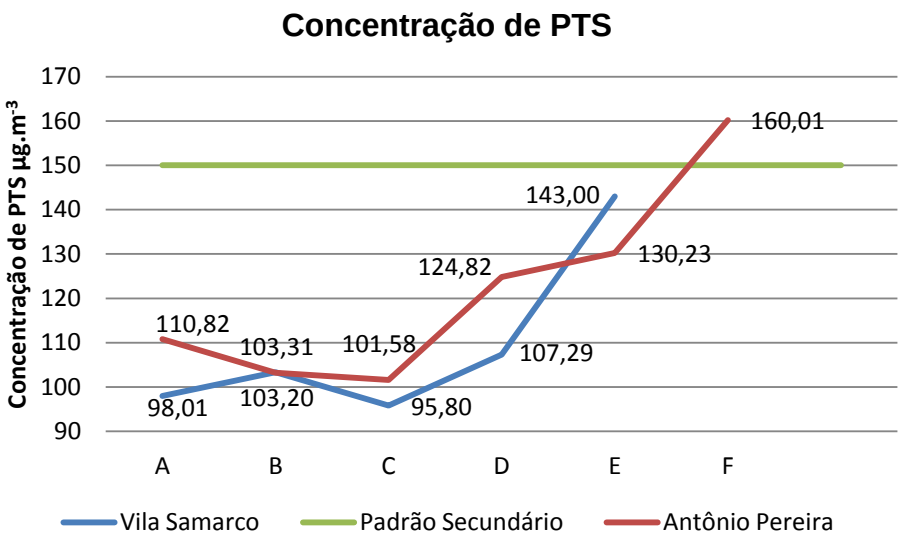


Figura 15: Concentrações de PTS obtidas no período de maio de 2017 a julho de 2017 em Antônio Pereira e Vila Samarco e os Padrões de Qualidade (Padrão Secundário) estabelecidos pelo CONAMA 03/90.

A: Vila Samarco em 18 de maio de 2017 e Antônio Pereira em 06 de julho de 2017.

B: Vila Samarco em 25 de maio de 2017 e Antônio Pereira em 07 de julho de 2017.

C: Vila Samarco em 01 de junho de 20017 e Antônio Pereira em 20 de julho de 2017.

D: Vila Samarco em 08 de junho de 2017 e Antônio Pereira em 25 de julho de 2017.

E: Vila Samarco em 15 de junho de 2017 e Antônio Pereira em 26 de julho de 2017.

F: Antônio Pereira em 17 de julho de 2017.

Os índices de silício foram coletados nos meses de maio a julho que são com baixos índices pluviométricos e baixa umidade na região. Espera-se então que nessa época do ano a quantidade de particulados dispersos no ar seja maior.

Dos pontos coletados, apenas um (Ponto F: Antônio Pereira em 17 de julho de 2017) ultrapassou o padrão secundário estipulado pelo CONAMA, cujo valor é de 150 µg/m^3 e não deve ser excedido mais de uma vez por ano. Os padrões secundários são valores limiares dos quais os poluentes iniciam o efeito adverso sobre o bem-estar da população, aos materiais, à flora, à fauna e ao meio ambiente em geral.

Observa-se que foram realizadas apenas 6 coletas no distrito Antônio Pereira sendo que uma destas superou o limite secundário que pode ser ultrapassado apenas uma vez no ano, indicando que, possivelmente, a quantidade de particulados no ar nesta região merece atenção.

5.4.2 DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO DOS FILTROS DO Hi-Vol NA CAMPANHA REALIZADA EM ANTÔNIO PEREIRA E VILA SAMARCO

Na Tabela 8 são mostrados os resultados das análises de mercúrio obtidos dos filtros do Hi-Vol por CVAAS. Os dados de concentração de mercúrio (conc. em µg/L) foram obtidos do equipamento. Para o cálculo das concentrações em ng/m^3 foram utilizados cinco recortes dos filtros no tamanho 30 x 40 mm, totalizando uma área de 6000 mm^2.

Com esses valores foi possível estimar a massa de mercúrio presente no filtro, que continha 40645 mm^2. Com os dados de massa e volume de ar succionado pelo Hi-Vol, foi possível calcular a concentração de mercúrio em ng m^{-3}.

Na Tabela 8, cada letra representa uma amostragem e os números as replicatas.

Tabela 8: Determinação de mercúrio nos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no distrito Antônio Pereira e na Vila Samarco

Data da Coleta	Amostra	Precipitação mm	Vt de ar em m^{-3}	Conc. em µg/L	Conc. em ng/m^{-3}	$\bar{X}$	σ
18/mai	VS A1	1,00	1358,04	0,55	0,14	0,10	0,03
	VS A2		1358,04	0,43	0,11		
	VS A3		1358,04	0,28	0,07		
25/mai	VS B1	0,00	1358,04	0,31	0,08	0,09	0,02
	VS B2		1358,04	0,31	0,08		
	VS B3		1358,04	0,44	0,11		
01/jun	VS C1	0,00	1358,04	0,15	0,04	0,08	0,08
	VS C2		1358,04	0,13	0,03		
	VS C3		1358,04	0,72	0,18		
08/jun	VS D1	0,00	1358,04	0,12	0,03	0,07	0,07
	VS D2		1358,04	0,58	0,14		
	VS D3		1358,04	0,13	0,03		
15/jun	VS E1	1,00	1358,04	0,18	0,04	0,02	0,02
	VS E2		1358,04	0,04	0,01		
	VS E3		1358,04	0,06	0,01		
06/jul	AP A1	0,00	1023,3	0,05	0,02	0,02	0,01
	AP A2		1023,3	0,10	0,03		
	AP A3		1023,3	0,03	0,01		
07/jul	AP B1	0,00	1023,3	0,04	0,01	0,03	0,02
	AP B2		1023,3	0,04	0,01		
	AP B3		1023,3	0,16	0,05		
	AP B4		1023,3	0,03	0,01		
	AP B5		1023,3	0,18	0,06		
	AP B6		1023,3	0,20	0,06		
	AP B7		1023,3	0,13	0,04		
20/jul	AP C1	0,00	1265,94	0,04	0,01	0,08	0,09
	AP C2		1265,94	0,65	0,17		
	AP C3		1265,94	0,13	0,04		
25/jul	AP D1	0,00	1387,64	0,09	0,02	0,04	0,02
	AP D2		1387,64	0,22	0,05		
	AP D3		1387,64	0,21	0,05		
26/jul	AP E1	0,00	1283,14	0,46	0,12	0,12	0,10
	AP E2		1283,14	0,83	0,22		
	AP E3		1283,14	0,06	0,02		
27/jul	AP F1	0,00	1043,13	1,03	0,33	0,44	0,18
	AP F2		1043,13	1,06	0,34		
	AP F3		1043,13	2,01	0,65		

A variação média de concentração de mercúrio das amostragens realizadas em diferentes datas, no distrito Antônio Pereira e na Vila Samarco podem ser observadas na Figura 16.

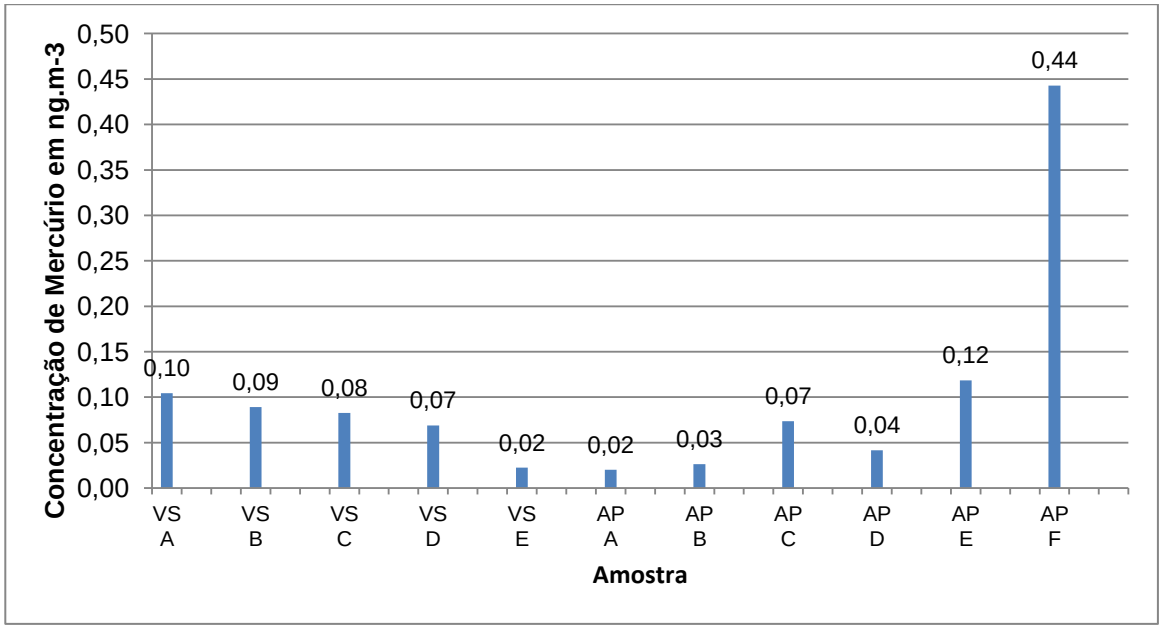


Figura 16: Médias das concentrações de mercúrio em ng/m^3 dos filtros do Hi-Vol na campanha realizada no distrito Antônio Pereira (AP) e na Vila Samarco (VS).

VS A: Vila Samarco em 18 de maio de 2017;

VS B: Vila Samarco em 25 de maio de 2017;

VS C: Vila Samarco em 01 de junho de 2017;

VS D: Vila Samarco em 08 de junho de 2017;

VS E: Vila Samarco em 15 de junho de 2017;

AP A: Antônio Pereira em 06 de julho de 2017;

AP B: Antônio Pereira em 07 de julho de 2017;

AP C: Antônio Pereira em 20 de julho de 2017;

AP D: Antônio Pereira em 25 de julho de 2017;

AP E: Antônio Pereira em 26 de julho de 2017;

AP F: Antônio Pereira em 27 de julho de 2017.

As concentrações de mercúrio encontradas no distrito Antônio Pereira e na Vila Samarco foram menores que as concentrações de mercúrio do campus da UFOP. Esses resultados não eram esperados uma vez que em Antônio Pereira (centro) existe atividade de garimpo artesanal de ouro e os garimpeiros fazem o uso de mercúrio e a Antonio (Vila Samarco) recebe grande quantidade de poeira da baragem Doutor. O índice pluviométrico,

a umidade e a temperatura são fatores que podem ter influenciado para obtenção das menores concentrações de mercúrio.

As condições climáticas se relacionam qualidade do ar e tem impacto direto sobre o processo de dispersão e acúmulo de poluentes.O clima atua, portanto, como um fator que pode condicionar a dispersão ou acúmulo de poluentes em uma dada localidade (DUAN et al., 2017; ENGLE et al., 2017; FANG et al., 2018; MENDONÇA; CASTELHANO, 2016; MONTE; ALBUQUERQUE; REISEN, 2017).

Mendonça e Castelhano (2016) ao estudar o clima e a poluição do ar por PTS na cidade de Curitiba – PR, observaram a existência de uma correlação entre as Partículas Totais em Suspensão (PTS) e algumas variáveis meteorológicas, em especial a umidade relativa do ar. Monte, Alburqueque e Reisen (2016) observaram que os ventos contribuem significativamente para o transporte de particulados atmosféricos. Fang e colaboradores (2017) avaliaram os índices de mercúrio na atmosfera e verificaram que o mercúrio pode ser transportado através do transporte de longo alcance e atingir longas distancias. Estudos de Lian Duan e colaboradores (2017) mostraram que os índices de mercúrio na atmosfera de Shanghai, China, são maiores no verão, que possui alto índice de precipitação, quando comparado ao inverno. Esses dados justificam os maiores valores de mercúrio encontrados no período chuvoso em relação ao período seco.

5.4.3 DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO NOS FILTROS DO Hi-Vol NA CAMPANHA REALIZADA EM ANTÔNIO PEREIRA (CENTRO) E EM ANTÔNIO PEREIRA (VILA SAMARCO)

Na Tabela 9 são apresentados os resultados de determinação de silício nos filtros por FAAS, dados em concentração (conc. em μg/mL), bem como o desvio padrão (σ) de cada análise, calculado pela porcentagem representativa do desvio padrão pela média calculada

Tabela 9: Determinação de Silício nos filtros do Hi-Vol na campanha realizada em Antônio Pereira (centro) e em Antônio Pereira (Vila Samarco)

Data da Coleta	Amostras	Vt de ar em m^{-3}	Conc. Si µg/mL	Conc. Si µg/m^3	$\bar{x}$	σ
18/mai	VS A1	1358,04	34,50	17,21	27,20	15,04
	VS A2	1358,04	39,90	19,90		
	VS A3	1358,04	44,60	44,49		
25/mai	VS B1	1358,04	50,00	24,94	38,15	21,35
	VS B2	1358,04	53,60	26,74		
	VS B3	1358,04	57,90	62,79		
01/jun	VS C1	1358,04	75,40	37,61	41,65	3,66
	VS C2	1358,04	85,40	42,60		
	VS C3	1358,04	89,70	44,74		
08/jun	VS D1	1358,04	92,30	46,04	31,68	12,44
	VS D2	1358,04	97,30	24,27		
	VS D3	1358,04	99,20	24,74		
15/jun	VS E1	1358,04	108,70	27,11	28,38	1,10
	VS E2	1358,04	116,30	29,01		
	VS E3	1358,04	116,40	29,03		
06/jul	AP A1	1023,3	125,20	82,88	55,72	23,54
	AP A2	1023,3	124,80	41,31		
	AP A3	1023,3	129,80	42,96		
20/jul	AP C1	1265,94	133,50	35,72	36,30	0,78
	AP C2	1265,94	134,50	35,99		
	AP C3	1265,94	139,00	37,19		
25/jul	AP D1	1387,64	148,10	36,15	38,15	1,73
	AP D2	1387,64	146,30	39,14		
	AP D3	1387,64	146,30	39,14		
26/jul	AP E1	1283,14	149,80	40,08	38,22	1,62
	AP E2	1283,14	152,00	37,10		
	AP E3	1283,14	153,60	37,49		
27/jul	AP F1	1043,13	162,20	39,59	41,87	1,99
	AP F2	1043,13	162,20	42,82		
	AP F3	1043,13	163,70	43,21		
28/jul	AP G1	1043,13	168,70	44,53	52,26	6,70
	AP G2	1043,13	171,90	55,82		
	AP G3	1043,13	173,80	56,43		

Na Figura 17 pode-se observar a variação média das concentrações de silício entre as amostragens realizadas no distrito Antônio Pereira e na Vila Samarco.

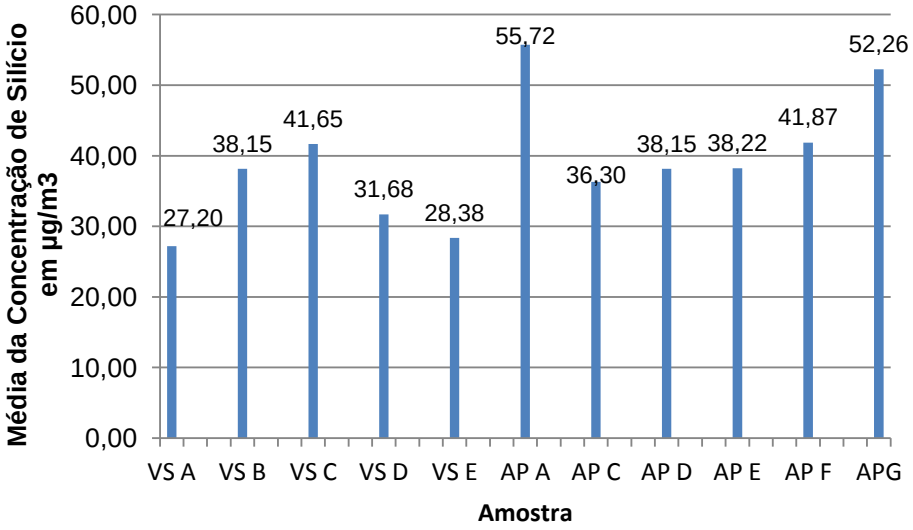


Figura 17: Concentrações médias de silício obtidas nas amostragens de Antônio Pereira e na Vila Samarco.

Os índices de concentrações de silício se mostraram bastante elevados, tanto no centro Antônio Pereira quanto no bairro Vila Samarco. Apesar de o silício ser bastante estudado, não foram encontrados na literatura estudos que indicasse as concentrações de silício nos particulados (LANDRÉ et al., 2018; LIMA; CAMARINI, 2006; YANG; ZHANG, 2018) .

Comparando a média de concentração de silício no Campus da Universidade Federal de Ouro Preto, em Antônio Pereira e na Vila Samarco pode-se afirmar que a média de concentração de silício do Campus da UFOP (17,41 µg/m^3) é cerca de 50 % menor que as concentrações encontradas em Antônio Pereira (43,75 µg/m^3) e na Vila Samarco (33,41 µg/m^3).

Carneiro e colaboradores (2017) investigaram os níveis de sílica na região de Corinto-MG e encontraram quantidades de silício entre 41,94 µg m^{-3} e 1365,38 µg m^{-3}. Esses elevados índices encontrados em Corinto se devem a amostragem ter sido feita, em ambiente fechado, dentro das oficinas de lapidação, onde os artesãos trabalham com pedras semipreciosas. Foram avaliados 118 lapidários entre 2006 e 2015, destes 48,3% apresentaram silicose e 3,5 % apresentaram doenças autoimunes (CARNEIRO et al., 2017). Os valores médios obtidos na vila Samarco e no centro de Antônio Pereira em amostragem em ambiente aberto, estão dentro da faixa obtida na amostragem em ambiente fechado do lapidário em Corinto indicando que a região estudada apresentou no período amostral, concentrações altas de

silício o que pode ser o desencadeador de diversos problemas de saúde na população local inclusive o pênfigo.

5.4.4 Determinação de mercúrio em tecido sintético de avental usado pelos garimpeiros em Antônio Pereira

A metodologia inédita de análise da água de lavagem para avaliar o grau de contaminação de tecidos expostos em área de risco ambiental foi empregada pelo uso de um avental pelos garimpeiros e a fixação de um tecido a poucos metros do local de queima do amalgama. Para esse estudo, quatro garimpeiros que trabalhavam em Antônio Pereira, gentilmente colaboraram para a execução deste trabalho, usando os aventais amostradores durante o processo de queima do amalgama de mercúrio. A cada um desses garimpeiros foi entregue ainda um tecido para ser exposto a poucos metros do local onde ocorreria a queima do amalgama. Os quatro conjuntos, avental e tecido, foram recolhidos após um dia de queima, armazenados em sacos plásticos, vedados e levados ao laboratório para análise. Vale ressaltar que o tecido foi previamente lavado com sabão neutro e água em excesso para remover qualquer resíduo de tratamento sofrido no processo de convecção.

As amostras foram enxaguadas e esfregadas com o auxílio de luvas, em um recipiente com água deionizada, por 5 minutos, o pano ficou em repouso em água por uma hora . A solução resultante foi recolhida e analisada empregando a mesma curva de calibração empregada para a determinação de mercúrio nos filtros. O resultado encontrado, para os três conjuntos (avental + pano) foram abaixo do limite de detecção para mercúrio empregando essa curva. Após a obtenção desses resultados, levantou-se a hipótese de um possível efeito de matriz estar ocorrendo visto que a curva de calibração ter sido construída com a solução padrão de Hg, cloreto estanoso, permanganato de potássio e água deionizada.

Portanto, como ainda restava um conjunto de amostrador para análise, foi construída uma curva de calibração para a determinação de mercúrio utilizando a água de lavagem de uma peça de tecido que não havia sido exposta ao ambiente de garimpo nem utilizado como amostrador. Esfregou-se o tecido em um litro de água deionizada, simulando um processo de lavagem das demais amostras e essa água foi utilizada para fazer a curva de calibração. O coeficiente de regressão linear (R^2) da curva obtido foi satisfatório de ($R^2 = 0,998695$).

Na análise do tecido que havia sido exposto ao ambiente de garimpo, próximo ao local da queima, aproximadamente 3 metros do local, foi obtido concentração de mercúrio igual 0,379 µg/L e no avental usado pelo garimpeiro essa concentração foi de 0,064 µg/L. Esses resultados indicam uma presença considerável de mercúrio nessas matrizes. A menor concentração de mercúrio no avental quando comparado ao tecido possivelmente está relacionado ao fato do garimpeiro se ausentar do local onde acontece a queima no momento em que as chamas se intensificam.

Não foi possível realizar mais coletas com esse tipo de amostragem devido à indisponibilidade dos garimpeiros em colaborar com o projeto decorrentes de ações policiais locais de repressão ao garimpo na mesma época do estudo. Mesmo não sendo possível a realização de mais análises para validação dessa metodologia, os valores de mercúrio encontrados nesse último conjunto podem indicar o grau de exposição a que esses garimpeiros, suas famílias, objetos pessoais e o ambiente no entorno do local de queima estão submetidos. Muitas vezes a queima acontece no próprio quintal ou em fogões a lenha usados também para o preparo de sua alimentação.

Estudos realizados por Velez e colaboradores (2003) sobre pênfigo foliáceo em El-Bagre, Colômbia, mostraram a presença de mercúrio na urina, pele, unhas e cabelos de pacientes com a doença. A patogênese dos pênfigos ainda não é totalmente conhecida, entretanto a implicação de fatores ambientais tem sido associados a elevada incidência de pênfigos. Bezerra e colaboradores (2017) estudaram a ocorrência de PFE nas Região de Antônio Pereira e identificaram 4,57 casos da doença para cada mil habitantes em acompanhamento na unidade básica de saúde local, valor que supera os dados obtidos por Pimentel entre 2005 e 2006 que foi de 0,012 casos para cada mil habitantes (ABRÉU VÉLEZ et al., 2003; BEZERRA et al., 2017; PIMENTEL, 2008).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A região estudada apresenta vários problemas ambientais que corroboram para o aprofundamento da pesquisa no local. O crescente índice da atividade garimpeira devido ao aumento do número de habitantes locais desempregados após o rompimento da barragem de Bento Rodrigues, pode causar o agravamento do índice de contaminantes no ar.

Os resultados encontrados neste trabalho indicam uma grande quantidade de particulados totais no ar no distrito de Antônio Pereira (160,01 $\mu g/m^3$). Vale ressaltar que as análises foram realizadas utilizando 3 pontos diferentes de amostragens e um deles ultrapassou o limite secundário estabelecido pelo CONAMA que poderia ser excedido no máximo uma vez ao ano.

Das análises de mercúrio dos filtros do Hi-Vol esperava-se uma maior concentração desse metal no distrito Antonio Pereira e na Vila Samarco, onde acontece o garimpo artesanal de ouro. No entanto, maior concentração de mercúrio foi observada no campus da Universidade Federal de Ouro Preto. A coleta dos filtros na UFOP aconteceu em dias chuvosos e consequentemente com elevada umidade do ar e em Antonio Pereira na Vila Samarco a coleta foi realizada em dias ensolarados e com a umidade do ar mais baixa. Esses resultados indicam que os índices pluviométricos, a umidade e a temperatura do dia de exposição do filtro podem influenciar na quantidade de mercúrio depositada.

Um comportamento contrário ao mercúrio em relação aos fatores pluviométricos foi observado para o silício. A concentração de silício no ar de Antônio Pereira e da Vila Samarco foi 50% maior que nas amostras coletadas no campus da UFOP. Os valores obtidos indicam que atenção local aos parâmetros de qualidade do ar deve ser observados.

A concentração de mercúrio obtida nos filtros do Amostrador Passivo de Caixa apresentou valores diferentes quando comparado as análises dos filtros do Hi-Vol, entretanto uma mesma tendência de valores (crescente ou decrescente) pode ser observada. Já as análises dos Tecidos usados pelos garimpeiros mostraram que grandes quantidades de mercúrio foram depositadas nesses amostradores indicando que a biota (vegetais, animais e solo) está sendo severamente impactada pelo alto índice de mercúrio como comprovado por Vieira, *et al.* (2017) que determinou mercúrio em amostras de vegetais alimentícios cultivados em região de garimpo. Não foi possível a instalação do Hi-Vol nos locais de queima para a

validação da metodologia de amostragem em tecido e determinação de mercúrio na água de lavagem.

Várias dificuldades para a amostragem foram encontradas no decorrer do projeto principalmente após o rompimento da barragem em Bento Rodrigues. Vários locais previamente selecionados tiveram o acesso negado e alguns garimpeiros que haviam se comprometido inicialmente com a utilização do avental, se recusaram a colaborar após uma série de investidas policiais de repressão ao garimpo.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudados os índices de particulados, silício e mercúrio presentes no ar de Ouro Preto, centro de Antônio Pereira e no bairro Vila Samarco (distrito de Ouro Preto) para correlacionar com a incidência da doença pênfigo foliáceo.

A quantidade de material particulado obtida no campus da Universidade Federal de Ouro Preto e na Vila Samarco, não são considerados de risco pois estão abaixo dos padrões estipulados pelo CONAMA. Já o PTS encontrado no centro de Antônio Pereira ultrapassa tal limite.

As concentrações de silício calculadas na UFOP foram menores que as de Antônio Pereira e Vila Samarco, que são comparáveis a potenciais de risco na literatura. O oposto foi verificado para o mercúrio, cuja maior concentração foi encontrada no campus da UFOP possivelmente devido às variações climáticas.

Uma investigação detalhada acerca do relevo e clima da região poderá contribuir com este trabalho, a fim de identificar a origem e direção dos ventos e verificar se estes estão disseminando os poluentes locais.

A alta incidência de pênfigo na região pode estar aliada aos elevados índices de particulados e a concentrações de mercúrio, que ainda necessitam ser mais exploradas. Para isso análises da pele, cabelo e unha da pessoas infectadas com a doença podem auxiliar na obtenção de resultados precisos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Material particulado em suspensSo no ar ambiente - Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume. v. NBR 9547, p. 14, 1997.

ABRÉU VÉLEZ, A. M. et al. Detection of mercury and other undetermined materials in skin biopsies of endemic pemphigus foliaceus. **The American Journal of dermatopathology**, v. 25, n. 5, p. 384–391, 2003.

ACCUWEATHER.COM. **Relatório do clima, Ouro Preto 2017.** Disponível em: <https://www.accuweather.com/pt/br/ouro-preto/39324/july-weather/39324?monyr=7/1/2017&view=table>.

ALBUQUERQUE, M. et al. Long-term monitoring of trace metals in PM10 and total gaseous mercury in the atmosphere of Porto , Portugal. **Atmospheric pollution research**, v. 8, p. 535–544, 2017.

BARGAGLI, R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: A review. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 216–231, 2016.

BEZERRA, O. M. DE P. A. et al. Pênfigo Foliáceo Endêmico (Fogo Selvagem) e sua associação com fatores ambientais e ocupacionais em Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. **Caderno de saúde Coletiva**, v. 25, n. 2, p. 225–232, 2017.

BRAIT, C. H. H.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Desenvolvimento e aplicação de sistema passivo de coleta de poluentes atmosféricos para monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e particulados totais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 7–13, 2010.

BRASIL. Decreto de 97507, de 13 de fevereiro de 1989. Dispõe sobre licenciamento de atividade mineral, o uso do mercúrio metálico e do cianeto em áreas de extração de ouro, e dá outras providências. **Dispõe sobre licenciamento de atividade mineral, o uso do mercúrio metálico e do cianeto em áreas de extração de ouro, e dá outras providências.**, 1989.

BUSSAN, D. D.; SESSUMS, R. F.; CIZDZIEL, J. V. Direct mercury analysis in environmental solids by ICP-MS with on-line sample ashing and mercury pre-

concentration using a direct mercury analyzer. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 30, n. 7, p. 1668–1672, 2015.

CARNEIRO, A. P. S. et al. Silica exposure and disease in semi-precious stone craftsmen, Minas Gerais, Brazil. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 60, n. 3, p. 239–247, 2017.

CHEN, G. Q. et al. An overview of mercury emissions by global fuel combustion: The impact of international trade. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 345–355, nov. 2016.

CORPORATION, C. Operation Manual Mars 6. v. 8, p. 100, 2016.

CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. **Quimica Nova**, v. 31, n. 5, p. 1180–1189, 2008.

DE WUILLOUD, J. C. A. et al. Separation and preconcentration of inorganic and organomercury species in water samples using a selective reagent and an anion exchange resin and determination by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 4, p. 389–394, 2002.

DIAS, J. W. C. **Manual de operação Agv pts**. Rio de Janeiro: [s.n.].

DUAN, L. et al. Atmospheric mercury speciation in Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 460–468, 2017.

ENGLE, M. A. et al. Characterization and cycling of atmospheric mercury along the central US Gulf Coast. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 419–437, 2008.

ENGLE, M. A. et al. Long-term monitoring of trace metals in PM10 and total gaseous mercury in the atmosphere of Porto , Portugal. v. 8, p. 419–437, 2017.

EPA. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. **US EPA – United States Environmental Protection Agency.**, v. 1, n. December, p. 1–20, 1996.

ESSWEIN, E. J. et al. Occupational exposures to respirable crystalline silica during hydraulic fracturing. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**,

v. 10, n. 7, p. 347–56, 2013.

EVERS, D. C. et al. Evaluating the effectiveness of the Minamata Convention on Mercury: Principles and recommendations for next steps. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 888–903, 2016.

FANG, G. C. et al. Seasonal variations of ambient air mercury species nearby an airport. **Atmospheric Research**, v. 202, p. 96–104, 2018.

FERLIN, S.; FOSTIER, A. H.; MELENDEZ-PEREZ, J. J. A very simple and fast analytical method for atmospheric particulate-bound mercury determination. p. 4537–4541, 2014.

FOSTIER, A. H.; MICHELAZZO, P. A. M. Gaseous and Particulate Atmospheric Mercury Concentrations in the Campinas Metropolitan. v. 17, n. 5, p. 886–894, 2006.

FU, X. et al. Total particulate and reactive gaseous mercury in ambient air on the eastern slope of the Mt. Gongga area, China. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 3, p. 408–418, 2008.

GERBOLES, M. et al. Interlaboratory comparison exercise for the determination of As, Cd, Ni and Pb in PM10 in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 20, p. 3488–3499, 2011.

GRAY, J. E. et al. Mercury concentrations and distribution in soil, water, mine waste leachates, and air in and around mercury mines in the Big Bend region, Texas, USA. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, n. 1, p. 35–48, 2014.

GRIMALDI, C.; GRIMALDI, M.; GUEDRON, S. Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes. v. 1, 2008.

HA, E. et al. Current progress on understanding the impact of mercury on human health. **Environmental Research**, p. 1–15, 2016.

HARRISON, R. M.; YIN, J. Particulate matter in the atmosphere: Which particle properties are important for its effects on health? **Science of the Total Environment**, v. 249, n. 1–3, p. 85–101, 2000.

HERTL, M. **Autoimmune Diseases of the Skin**New YorkSpringer, , 2001.

HYLANDER, L. D.; MEILI, M. 500 years of mercury production : global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. v. 304, p. 13–27, 2003.

JARDIM, W. DE F.; MICARONI, R. C. DA C. M.; BUENO, M. I. M. S. COMPOSTOS DE MERCÚRIO. REVISÃO DE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO, TRATAMENTO E DESCARTE. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 487–495, 2000.

KEMERICH, P. D. C. et al. IMPACTOS AMBIENTAIS DECORRENTES DA DISPOSIÇÃO INADEQUADA DE LIXO ELETRÔNICO NO SOLO um eletrólito (condutor iônico que envolve os eletrodos da pilha , ou seja , a solução condutiva entre os dois eletrodos), sendo conhecidas normalmente como baterias em. p. 208–219, [s.d.].

KEY-SCHWARTZ, R. J. et al. Health effects of occupational exposure to respirable crystalline silica. **NIOSH Manual of Analytical Methods**, v. 1, p. 260–280, 2003.

KIM, K. H.; KABIR, E.; KABIR, S. A review on the human health impact of airborne particulate matter. **Environment International**, v. 74, p. 136–143, 2015.

KRUG, J. D. et al. Revisiting the size selective performance of EPA â€™ s high-volume total suspended particulate matter (Hi-Vol TSP) sampler. **Aerosol Science and Technology**, v. 51, n. 7, p. 868–878, 2017.

LANDRÉ, A. et al. Prediction of total silicon concentrations in French soils using pedotransfer functions from mid-infrared spectrum and pedological attributes. **Geoderma**, v. 331, n. June, p. 70–80, 2018.

LEERMAKERS, M.; BAEYENS, W.; QUEVAUVILLER, P. Mercury in environmental samples : Speciation , artifacts and validation. v. 24, n. 5, p. 383–393, 2005.

LEITE, R. **Brasil ratifica Convenção de Minamata sobre Mercúrio.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/index.php/comunicacao/agencia-informma?view=blog&id=2430>. Acesso em: 17 jul. 2017.

LIMA, M. M. T. M.; CAMARINI, G. Método de Determinação da Sílica Cristalina na Poeira dos Processos de Fabricação de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. January, p. 21–27, 2006.

LIN, C. J.; PEHKONEN, S. O. The chemistry of atmospheric mercury: A review. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 13, p. 2067–2079, 1999.

LYMAN, S. N.; JAFFE, D. A.; GUSTIN, M. S. Release of mercury halides from KCl denuders in the presence of ozone. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 17, p. 8197–8204, 2010.

MAGALHÃES, L. C. Estudo Do Material Particulado Atmosférico E Metais Associados Às Partículas Totais Em Suspensão Na Cidade De Ouro Preto , MG. **Organization**, p. 210, 2005.

MALEHASE, T.; DASO, A. P.; OKONKWO, J. O. Determination of mercury and its fractionation products in samples from legacy use of mercury amalgam in gold processing in Randfontein, South Africa. **Emerging Contaminants**, v. 2, n. 3, p. 157–165, 2016.

MARKOVIC, M. Z. et al. Evaluation of the particle infiltration efficiency of three passive samplers and the PS-1 active air sampler. **Atmospheric Environment**, v. 112, p. 289–293, 2015.

MARTINIANO, L. C. et al. Novo método espectrofotométrico para determinação de Hg (II) em amostras de peixe. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 2, p. 373–379, 2008.

MCLAGAN, D. et al. Passive air sampling of gaseous elemental mercury : A critical review Passive air sampling of gaseous elemental mercury : a critical review. n. October 2016, 2015.

MENDONÇA, F. A.; CASTELHANO, F. J. O Clima E a Poluição Do Ar Por Pts Em Curitiba –Pr. **Geography Department University of Sao Paulo**, v. 0, n. spe, p. 133, 2016.

MONTE, E. Z.; ALBUQUERQUE, T. T. DE A.; REISEN, V. A. Inter-relações entre as concentrações de ozônio e de dióxido de nitrogênio na região da Grande Vitória, Espírito Santo, Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 4, p. 679–690, 2017.

NAMIEŚNIK, J.; WARDENCKI, W. Monitoring and Analytics of Atmospheric Air Pollution. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 11, n. 3, p. 211–218,

2002.

OJIMA, J. Determining of crystalline silica in respirable dust samples by Infrared Spectrophotometry in the presence of interferences. **Journal of Occupational Health**, v. 45, n. 2, p. 94–103, 2003.

PACYNA, E. G. et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 20, p. 2487–2499, 2010.

PALMIERI, H. DISTRIBUIÇÃO, ESPECIAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE Hg E As PARA A BIOTA EM ÁREAS DO SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG. **Tese de doutorado**, 2006.

PANDEY, S. K.; KIM, K.-H.; BROWN, R. J. C. Measurement techniques for mercury species in ambient air. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 899–917, 2011.

PIMENTEL, L. C. F. **Perfil sociodemográfico e distribuição dos casos de pênfigo foliáceo endêmico nas diferentes regiões do estado de Minas Gerais, no período de 2005 a 2006 [dissertação]**. [s.l.] Belo Horizonte. UFMG, 2008.

PINTO, T. M. M. et al. Diagnóstico Preliminar sobre o Mercúrio no Brasil. **Ministério do Meio Ambiente**, 2013.

Portaria MTE n.º 732, de 22 de maio de 2014. **Ministério do Trabalho**, 2014.

PRADO, M. A. La historia del pénfigo foliáceo endémico en Latino América : concatenada a la historia de la explotación minera aurífera , las migraciones poblacionales y la deforestación de los bosques rivereños. **Medicina Cutánea Ibero Latino Americana**, v. 40, n. 4, p. 123–127, 2012.

REN, X. et al. Atmospheric mercury measurements at a suburban site in the Mid- Atlantic United States : Inter-annual , seasonal and diurnal variations and source-receptor relationships. **Atmospheric Environment**, p. 1–12, 2016.

RIBEIRO, F. S. N. et al. O Mapa da exposição à sílica no Brasil. **Ministério da saúde/ UERJ**, v. 1, 2010.

RICE, K. M. et al. Environmental Mercury and Its Toxic Effects. **Journal of**

preventive medicine & public Health, v. 15, p. 74–83, 2014.

SANTIBÁÑEZ-ANDRADE, M. et al. Air pollution and genomic instability: The role of particulate matter in lung carcinogenesis. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 412–422, 2017.

SAUVAIN, J.-J. et al. Method validation of nanoparticle tracking analysis to measure pulmonary nanoparticle content: the size distribution in exhaled breath condensate depends on occupational exposure. **Journal of Breath Research**, v. 11, n. 1, p. 16010, 24 jan. 2017.

SCHLECHT, P.; KEY-SCHWARTZ, R. **NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)**. QUARTZ in coal mine dust, by IR (redeposition). **Anais**...2003

SILVESTRE, M. C.; DE ALMEIDA NETTO, J. C. Pênfigo foliáceo endêmico: Características sociodemográficas e incidência nas microrregiões do estado de Goiás, baseadas em estudo de pacientes atendidos no Hospital de Doenças Tropicais, Goiânia, GO. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 80, n. 3, p. 261–266, 2005.

STECKLING, N. et al. Global Burden of Disease of Mercury Used in Artisanal Small-Scale Gold Mining. **Annals of Global Health**, v. 83, n. 2, p. 234–247, 2017.

STONES, F. et al. Quartz And Cristobalite In Workplace Atmospheres. **Methods DEvelopment Team Industrial Hygiene Chemistry Division**, p. 1–39, 2016.

STREETS, D. G. et al. Historical releases of mercury to air, land, and water from coal combustion. **Science of the Total Environment**, v. 615, p. 131–140, 2018.

SUNDSETH, K. et al. Global Sources and Pathways of Mercury in the Context of Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p. 105, 2017.

TIAN, S. et al. Concurrent measurements of size-segregated particulate sulfate, nitrate and ammonium using quartz fiber filters, glass fiber filters and cellulose membranes. **Atmospheric Environment**, 2016.

UNEP 2013. Global mercury assessment 2013 : Sources, emissions, releases and environmental transport. **UNEP Chemicals Branch,** 2013.

UNITED., N. **LIST OF SIGNATORIES AND FUTURE PARTIES**. Disponível em: <http://www.mercuryconvention.org/Countries/tabid/3428/language/en-US/Default.aspx>. Acesso em: 17 jul. 2017.

UNITED STATES EPA. **What is PM, and how does it get into the air?**

UNITED STATES EPA. **Particulate Matter (PM) Basics**. Disponível em: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics>. Acesso em: 15 mar. 2018b.

VIEIRA, J. C. Dissertação Desenvolvimento de Métodos de Extração de Mercúrio em Vegetais e Avaliação da contaminação no Distrito de Antônio Pereira , Ouro Preto , MG. **Programa de Pós-Graduação em Química**, 2017.

WANG, J.; TOPHAM, N.; WU, C. Determination of silica coating efficiency on metal particles using multiple digestion methods. **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2655–2661, 2011.

WARDENCKI, W.; NAMIEŚNIK, J. **Chapter 22 analytical techniques used in monitoring of atmospheric air and stack gases**. [s.l: s.n.].

WHO. GUIDANCE FOR IDENTIFYING POPULATIONS AT RISK FROM MERCURY EXPOSURE. **DTIE CHEmicals Branch**, n. August, 2008.

WHO. Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP Project. **World Health Organization**, 2013.

WINDMÖLLER, C. C. et al. Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do quadrilátero ferrífero (MG). **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1088–1094, 2007.

YANG, J. L.; ZHANG, G. L. Silicon cycling by plant and its effects on soil Si translocation in a typical subtropical area. **Geoderma**, v. 310, n. August 2017, p. 89–98, 2018.