

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE FLORESTAS PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM PRÁTICAS EM DESENVOLVIMENTO  
SUSTENTÁVEL**

**DISSERTAÇÃO**

**Avaliação dos Teores de Mercúrio na Atmosfera em  
Áreas de Mineração Artesanal ou de Pequena Escala de  
Ouro no Brasil e Riscos à Saúde Humana**

**Patricia Correia de Araujo**

**2017**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM PRÁTICAS EM DESENVOLVIMENTO  
SUSTENTÁVEL**

**AVALIAÇÃO DOS TEORES DE MERCÚRIO NA ATMOSFERA EM  
ÁREAS DE MINERAÇÃO ARTESANAL OU DE PEQUENA ESCALA DE  
OURO NO BRASIL E RISCOS À SAÚDE HUMANA**

**PATRICIA CORREIA DE ARAUJO**

*Sob orientação do Professor Doutor*  
**André Felipe Nunes-Freitas, Professor Titular**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciências**.

Seropédica - RJ  
Novembro de 2017

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

CA663a      Correia de Araujo, Patricia , 1969-  
Avaliação dos teores de mercúrio na atmosfera em áreas de mineração artesanal ou de pequena escala de ouro no Brasil e riscos à saúde humana / Patricia Correia de Araujo. - 2017.  
84 f.

Orientador: André Felipe Nunes de Freitas.  
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável, 2017.

1. mercúrio. 2. exposição ocupacional. 3. retorta. 4. contaminação ambiental. I. Nunes de Freitas, André Felipe, 1972-, orient. II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PRÁTICAS EM DESENVOLVIMENTO  
SUSTENTÁVEL**

**PATRICIA CORREIA DE ARAUJO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro como parte dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciências**.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM \_\_21/11/2017\_\_\_\_\_

Prof. Dr. André Felipe Nunes-Freitas (Orientador – PPGPDS/UFRRJ)

---

Prof. Dr. Gustavo Bastos Lyra (UFRRJ)

---

Dr. Luis Gonzaga Santos Sobral (CETEM)

*A minha filha Marta Araujo  
pela paciência de horas compartilhadas.*

*E a todos os mestres que, por horas,  
compartilharam seus conhecimentos,  
pacientemente.*

## AGRADECIMENTOS

A todo corpo docente e secretaria do Programa de Pós-Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável da UFRRJ.

A querida professora Heloísa Pacheco Ferreira, que infelizmente não pode dar prosseguimento a esta orientação, mas que teve tempo suficiente para semear para sempre em mim, o significado mais amplo e indissociável das palavras EDUCAÇÃO E PARCERIA.

Ao Dr. André Felipe Nunes-Freitas por assumir minha orientação de forma cordial e construtiva.

A todos os companheiros da T5 pela harmonia em nosso ambiente de estudo, contribuindo poeticamente para o fortalecimento e construção de meus mais novos pensamentos.

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM pela permissão de meu afastamento para estudos e fornecimento de infraestrutura e orientação técnica. Agradecimento especial ao Dr. Luis Gonzaga Santos Sobral pelo entusiasmo e disponibilidade de ensino e orientação.

À Dra. Zuleica Castilhos pela participação e permissão para utilização de dados no projeto: “Estudo Prospectivo da Mineração de Ouro Artesanal e de Pequena Escala no Brasil” desenvolvido pelo Centro de Tecnologia Mineral - CETEM.

Às bibliotecárias Ana Maria Oliveira e Sônia Mamede do CETEM pela paciência e eficiência na busca de referências atuais e antigas, que compuseram a base teórica deste documento.

Às companheiras Lillian Maria Borges Domingos e Júlia Souza, que ajudaram para a construção prática e teórica deste trabalho.

A todo corpo técnico e motoristas da Companhia Mato-Grossense de Mineração - METAMAT pelo auxílio e companheirismo durante os trabalhos de campo e visitas técnicas; em especial ao ex-presidente Elias Santos, aos geólogos Antônio João Paes de Barros e Gercino Domingos da Silva, cujos conhecimentos foram de fundamental importância para a quebra de paradigmas sobre a pequena mineração de ouro.

Às cooperativas de garimpeiros dos estados de Mato Grosso, Amapá e Pará, que cordialmente cederam seu tempo e confiança para a realização dos trabalhos de campo.

E a todos os garimpeiros de ouro que são o motivo principal deste estudo.

## RESUMO

ARAÚJO, Patricia Correia. **Avaliação dos Teores de Mercúrio na Atmosfera em Áreas de Mineração Artesanal ou de Pequena Escala de Ouro no Brasil e Riscos à Saúde Humana**. 2017. 84p. Dissertação (Mestrado em Práticas em Desenvolvimento Sustentável). Instituto de Florestas, Programa de Pós-Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2017.

O impacto causado pela emissão de vapores de mercúrio elementar para a atmosfera é um dos grandes desafios ambientais a serem enfrentados na atualidade. Dentre as diversas fontes antropogênicas, a mineração artesanal ou de pequena escala (MAPE) é responsável pela liberação de quantidades substanciais de mercúrio para atmosfera a níveis globais. Com a finalidade de encontrar soluções para mitigação e controle destas emissões, dois tratados internacionais contemporâneos convergem entre si nesta questão: A Convenção de Minamata e a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas. A Convenção de Minamata é um tratado global, pactuado em 2013 por 128 países, incluindo o Brasil, com o objetivo de proteger a saúde humana e o ambiente dos efeitos deletérios do mercúrio. Um dos destaques deste acordo (Artigo 7) são medidas de controle sobre as emissões atmosféricas e a regulamentação internacional sobre o setor informal para a MAPE, além da promoção de melhores práticas ambientais e, tecnologias alternativas que sejam viáveis do ponto de vista ambiental, técnico, social e econômico. Paralelamente, o décimo segundo objetivo da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas, tem como finalidade geral: “*Assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis*”. E, uma das metas a serem atingidas até o ano de 2020, segundo este objetivo “*é alcançar o manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionais acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente*”. Pode-se afirmar que estes dois acordos geram uma forte pressão sobre os governos dos países onde há mineração artesanal de ouro, principalmente naqueles onde o controle e a fiscalização dos garimpos são deficientes, como é o caso do Brasil. E, neste sentido, tornam-se cada vez mais necessários, a atualização (e novos registros) de dados, que possibilitem a melhor compreensão do uso do mercúrio em áreas de garimpo. Baseado nos fundamentos orientadores e buscando contribuir para os resultados destes dois acordos, o presente trabalho avaliou os teores de mercúrio gasoso ( $\text{ng/m}^3$ ) em regiões garimpeiras do estado de Mato Grosso. E, avaliar o risco à saúde humana proveniente, tanto das emissões diretas de mercúrio, como o risco associado ao percentual de vapor de mercúrio não retido pelas tecnologias comumente utilizadas para sua contenção.

**PALAVRAS-CHAVE:** mercúrio, emissões atmosféricas, garimpos de ouro, Convenção de Minamata, Desenvolvimento Sustentável.

## ABSTRACT

ARAUJO, Patricia Correia. **Evaluation of Mercury Levels in the Atmosphere in Areas of Artisanal or Small Gold Mining in Brazil and Risks to Human Health**. 2017. 84p. Masters Dissertation of Development Practice, Instituto de Florestas, Programa de Pós-Graduação em Práticas em Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2017.

The consequences of elemental mercury vapors emissions into the atmosphere are one of the major environmental challenges faced today. Among the several anthropogenic sources, artisanal or small-scale mining (ASM) is responsible for the release of substantial amounts of mercury to the atmosphere, reaching in 2010, 35% of total global emissions according to the UNEP (2013). In order to find solutions to mitigate and control these emissions, two contemporary international agreements converge with each other on this issue: The Minamata Convention and Agenda 2030 for the Sustainable Development of the United Nations. The Minamata Convention is a global treaty agreed in 2013 by 128 countries including Brazil, aiming to protect human health and the environment against mercury harmful effects. One of the highlights of the agreement (Article 7) are measures to control air emissions and international regulations on the ASM informal sector, and development of best environmental practices and alternative technologies that are environmental, technical, social and economically sustainable. Meanwhile, the twelfth goal of Agenda 2030 for the Sustainable Development of the United Nations, has the general purpose: "To ensure sustainable production and consumption patterns." In addition, one of the goals to be achieved by the year 2020, according to that purpose "is to achieve the environmentally sound management of chemicals and all waste, throughout their life cycle, according to the international frameworks agreed, and significantly reduce these emissions into the air, water and soil, in order to minimize their negative impacts on human health and the environment." It can be asserted that these two agreements generate strong pressure on the governments of countries where there is artisanal mining of gold, especially in those where the control and inspection of mines are deficient, as in Brazil. Hence, the updating (and new records) of data, enabling a better understanding of the use of mercury in mining areas and their influence on human health, become increasingly necessary. Based on the guiding principles and seeking to contribute to the results of these two agreements, the present work intends to measure the gaseous mercury levels ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) in a gold mining community in the state of Mato Grosso. And, to evaluate the risk to human health stemming from both the direct emanations of mercury and the risk associated with the percentage of mercury vapor not retained by the technologies commonly used to contain it.

**KEYWORDS:** mercury air emissions, artisanal and small-scale gold mining, Minamata Convention, Sustainable Development

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	6
2.1 Geral .....	6
2.2 Específicos .....	6
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	6
3.1 Histórico e Contexto Atual do Garimpo de Ouro no Brasil .....	6
3.2 Aspectos Legais .....	9
3.3 Extração de Ouro e Utilização de Mercúrio na MAPE.....	13
3.4 Mercúrio no meio ambiente: enfoque na atmosfera .....	25
3.4.1. Formas químicas .....	25
3.4.2 Fontes de emissão.....	26
3.4.3 Especificação físico-química, transporte e deposição .....	29
3.4.4 Biocumulação e biomagnificação.....	37
3.5 Aspectos Toxicológicos.....	38
3.6 Toxicocinética.....	39
3.6.1 Absorção.....	40
3.6.1.1 Absorção por inalação.....	40
3.6.1.2 Absorção por ingestão .....	40
3.6.1.3 Absorção pela pele .....	41
3.6.2. Distribuição .....	41
3.6.3. Eliminação .....	42
3.7 Monitoramento biológico da exposição a vapor de mercúrio.....	43
3.8. Efeitos Tóxicos à Saúde Humana e Limites de Exposição Ocupacionais e Ambientais.....	44
3.9 Tecnologias.....	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	51
4.1 Descrição das áreas de estudo para avaliação quantitativa de mercúrio gasoso.....	51
4.2 Amostragem.....	53
4.3 Determinação quantitativa de mercúrio total gasoso .....	55
4.4 Determinação dos teores de mercúrio total de queima de amálgama com o uso de retorta .....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
6 CONCLUSÃO .....	61

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
------------------------------------	----

## 1 INTRODUÇÃO

O mercúrio tem ocorrência natural proveniente de várias fontes e está contido em diversos minerais, com destaque para o cinábrio (HgS), que é um dos principais minérios beneficiados para produção do metal. Ocorre em concentrações variadas no planeta, sendo os principais depósitos encontrados em regiões normalmente associadas a zonas de atividade tectônica e, devido à sua natureza e associações, é encontrado em maior abundância em rochas magmáticas intrusivas, em locais de vulcanismo (FITZGERALD e LAMBORG, 2003). Em função destas associações, a distribuição de rochas, com as maiores concentrações de mercúrio, ocorre em regiões de atividade tectônica atual ou pretérita, que tem sido descrita como “cinturão global de mercúrio” (GUSTIN et al., 2000).

A maior parte da demanda atual de mercúrio é atendida pela recuperação industrial e de estoque, uma vez que a mineração a nível mundial foi banida, devido aos impactos ambientais e riscos à saúde humana ocasionados por este metal. É liberado para o meio ambiente a partir de fontes e processos naturais e como resultado de atividades humanas. Uma vez no ambiente, cicla entre o ar, terra, água e biota, até que seja eventualmente removido do sistema por meio de imobilização em sedimentos oceânicos profundos ou sedimentos de lago, ou ainda pelo aprisionamento em compostos minerais estáveis. O metilmercúrio, a forma mais tóxica ao ser humano, bioacumula e biomagnifica em biota aquática e atinge o homem por meio da alimentação baseada em peixes e frutos do mar. É formado principalmente, em ambientes aquáticos por processos microbianos naturais (WHO, 1991).

O mercúrio está presente em vários outros minerais, que inclui alguns economicamente valiosos, em especial os não-ferrosos e em combustíveis fósseis, com destaque para o carvão. A atividade humana, especialmente a mineração e a queima de carvão aumentam a disponibilidade do mercúrio no ambiente, e conseqüentemente suas quantidades na atmosfera, solos, águas doces e oceanos. Outras contribuições antropogênicas de destaque são a produção de metais ferrosos e a produção de cimento (UNEP, 2013).

A nível mundial, as maiores concentrações de mercúrio na atmosfera são encontradas na Ásia. Estudos realizados na China (KIM et al., 2006; WANG et al., 2007; NGUYEN et al., 2007)

demonstraram que níveis de mercúrio gasoso maiores que  $10 \text{ ng/m}^3$  podem ser encontrados em áreas industrializadas, ao passo que em áreas remotas, podem variar entre  $1\text{--}2 \text{ ng/m}^3$ . A maior média encontrada na Ásia foi de  $13,5 \text{ ng/m}^3$ , em Guangzhou, China (WANG et al., 2007) e o maior valor máximo ( $225 \text{ ng/m}^3$ ) em Seul, Coréia (KIM et al., 2006). No noroeste europeu e na região do Mediterrâneo, os níveis de mercúrio elementar gasoso ( $\text{Hg}^0$ ) variam de  $1,3$  a  $2,1 \text{ ng/m}^3$ , com concentrações acima de  $10 \text{ ng/m}^3$  nas proximidades de cidades que sofrem influência de fontes de emissão (WANGBERG et al., 2001).

De forma global, as concentrações de mercúrio na atmosfera são maiores em áreas continentais do que as oceânicas, em função das fontes antropogênicas. O Hemisfério Norte, que é responsável por quantidades maiores de emissões antrópicas e naturais, apresenta maior concentração (em torno de  $1,7 \text{ ng/m}^3$ ) do que o hemisfério sul (média de  $1,2 \text{ ng/m}^3$ ), ainda que estes valores sejam muito próximos (TEMME et al., 2003). Alguns autores consideram que a concentração de  $1,5 \text{ ng/m}^3$  é um valor basal médio de mercúrio elementar gasoso que pode ser adotado para a atmosfera global (IVERFELDT, 1991; SLEMR e LANGER, 1992 e WANGBERG et al., 2001).

Em áreas industrializadas no Brasil (estado de São Paulo) foram detectados valores de  $1,27 \text{ ng/m}^3$ ,  $3,59 \text{ ng/m}^3$  e  $0,44 \text{ ng/m}^3$  em áreas limítrofes às lagoas da Barrinha, Catingueiro e Rio das Pedras, respectivamente (TAVARES, 2000). No município de Paulínia foram detectados, em dois pontos de amostragem, concentrações médias de mercúrio gasoso total de  $3,91$  e  $3,85 \text{ ng/m}^3$ , respectivamente, e máximas de  $84,3$  e  $173,6 \text{ ng/m}^3$  (ARAUJO et al., 2007).

Das emissões totais de mercúrio para a atmosfera, em 2010, as antropogênicas foram estimadas em 1.960 toneladas, o que significa cerca de 30 % (UNEP, 2013); 10 % são provenientes de fontes geológicas naturais, e o restante (60 %) provem de “re-emissões” de mercúrio lançado anteriormente, que se acumulou ao longo de décadas e séculos em solos superficiais e oceanos. Segundo o mesmo estudo, as emissões anuais da mineração artesanal e de pequena escala (MAPE) são estimadas em 727 toneladas, o que torna este setor responsável por mais de 35 % do total das emissões antropogênicas mundiais. Na América do Sul, em 2010, foram emitidas 100 toneladas de mercúrio. É difícil determinar as emissões reais, porque sua estimativa envolve grande incerteza, pois muitas vezes a atividade é não oficial ou mesmo ilegal.

Da mesma forma, as informações sobre as emissões de mercúrio provenientes da MAPE no Brasil são escassas. Segundo o Diagnóstico Preliminar sobre Mercúrio no Brasil – Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2013), a maioria das pesquisas foram realizadas na Amazônia durante as últimas décadas do século 20 e mostram que em áreas rurais da Amazônia, as concentrações variam entre 0,5 e 2,0 ng/m<sup>3</sup> (ARTAXO et al., 2000; FADINI e JARDIM, 2001; MAGARELLI e FOSTIER, 2005; ALMEIDA et al., 2008). E em áreas urbanas, que ainda comercializam ouro de garimpo, as concentrações de mercúrio gasoso presente no ar atingem até 3,6 ng/m<sup>3</sup> (ALMEIDA et al., 2008), embora durante o período de maior intensidade do garimpo, pudessem atingir até 15,0 ng/m<sup>3</sup> (AMOUREUX et al., 1999).

Uma estimativa da utilização de mercúrio em áreas garimpeiras pode ser obtida pelas informações do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2010) com base nos processos de permissão de lavra garimpeira (PLG). No Brasil há 1.336 PLG's, que foram requeridas por 197 pessoas físicas e/ou jurídicas. Juntas, abrangem uma área superior a 350.000 ha em 53 municípios de nove estados. Apenas 10 cooperativas são detentoras de mais de 80 % da área total e localizam-se em 23 municípios de quatro estados: Amazônia, Pará, Rondônia e Mato Grosso (CASTILHOS et al., 2016). Considerando as tecnologias existentes e disponíveis para a MAPE de ouro no Brasil, pode-se supor que a maioria destes garimpos utilizem mercúrio nos seus processos de beneficiamento, ainda que não se tenha informações concretas sobre a quantidade de metal utilizada. Deve-se considerar como cenário possível, a existência de outras áreas com atividades ilegais e suas contribuições na emissão de mercúrio.

O uso indiscriminado do mercúrio em áreas garimpeiras de ouro traz como consequência direta, a contaminação ambiental e riscos à saúde humana. Até o momento, não há nos municípios brasileiros com MAPE de ouro, diretrizes para o atendimento específico à intoxicação por exposição ao mercúrio. Segundo BUENO et al. (2011), no Brasil ocorre subnotificação das intoxicações e do cadastramento de áreas contaminadas, especialmente para mercúrio. E isto impede que seja construído um panorama verdadeiro, inclusive dos impactos financeiros absorvidos pelo Sistema Único de Saúde em função das atividades poluidoras.

Igualmente imprecisos são os estudos sobre o estudo da eficiência de tecnologias que visam minimizar as emissões de mercúrio para a atmosfera e, indiretamente, decrescer a

exposição e os efeitos do vapor de mercúrio sobre a saúde humana, como retortas, por exemplo, carecendo inclusive de metodologia sistematizada (SOUZA et al., 2015).

Ressalta-se que a importância do estudo das emissões de mercúrio para a atmosfera é crucial, uma vez que o *status* de poluente global a ele conferido é devido a seu longo tempo de residência na atmosfera e da possibilidade de ser transportado a longas distâncias (FERRARA et al., 2000; POISSANT et al., 2002; LINDBERG et al., 2007).

Em função da sua toxicidade, o mercúrio tornou-se discussão prioritária nas agendas das organizações internacionais de estudos sobre impactos ambientais e de saúde humana. Os países signatários de acordos internacionais, como é o caso da Convenção de Minamata e dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas, se comprometeram a apresentar planos de ação para minimizar os impactos advindos da utilização deste metal em atividades antropogênicas.

A Convenção de Minamata (*Minamata Convention*, UNEP) é um tratado global, em que o Brasil é um dos países signatários. Foi idealizada para proteger a saúde humana e o ambiente dos efeitos adversos do mercúrio, e acordada na quinta sessão do Comitê Intergovernamental de Negociação em Genebra, Suíça, em janeiro de 2013. Os principais destaques da Convenção de Minamata incluem a proibição de novas minas de mercúrio, a eliminação progressiva das já existentes, medidas de controle sobre as emissões atmosféricas, e da regulamentação internacional para a MAPE de ouro.

Controlar as liberações antropogênicas de mercúrio em todo seu ciclo de vida é fator-chave na definição das obrigações no âmbito da Convenção. O documento é composto de 31 artigos e cinco anexos que englobam toda cadeia de intervenções necessárias para atingir esta finalidade. O artigo 7 trata especificamente da *Extração de Ouro Artesanal e de Pequena Escala*, e propõe iniciativas para reduzir e, quando seja viável, eliminar o uso de mercúrio. Também apoia ações de educação, divulgação e criação de capacitação, além do uso de mecanismos de troca de informações existentes para promover conhecimentos, melhores práticas ambientais e tecnologias alternativas que sejam viáveis sob o ponto de vista ambiental, técnico, social e econômico.

As metas gerais da Convenção de Minamata complementam os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU. Os ODS foram adotados e aprovados em setembro de 2015 pelos países-membros da Organização das Nações Unidas (ONU) para serem cumpridos até o ano de 2030, com abrangência mundial e em complementação aos Objetivos do Milênio (ODM), vigentes até o final do ano de 2015, e que foram acordados no documento final da Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável - Rio +20 (2012). A Agenda consiste em uma Declaração, 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável e 169 metas, uma seção sobre meios de implementação e de parcerias globais, e um arcabouço para acompanhamento e revisão, listados no documento “Transformando nosso mundo. A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável” (ONU, 2015).

Os ODS aprovados foram construídos sobre as bases estabelecidas pelos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM), de maneira a completar o trabalho destes e responder a novos desafios. São integrados e indivisíveis, e mesclam, de forma equilibrada, as três dimensões do desenvolvimento sustentável: a econômica, a social e a ambiental.

Dos 17 ODS, o objetivo 12 se alinha com a Convenção de Minamata, quando propõe: *“Assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis”*, com destaque para a meta 12.4, que indica, *até 2020, alcançar o manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionais acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente”* (ONU, 2015).

Desta forma, iniciativas que estejam em consonância com estes acordos significam também, incremento substancial para os conhecimentos da dinâmica do mercúrio no meio ambiente, e contribuem também para políticas que incentivem o desenvolvimento sustentável (ou menos impactante) das áreas garimpeiras do Brasil.

A recomendação da UNEP (2013) para o setor da MAPE é que algumas iniciativas devem ser realizadas para melhor estabelecer as quantidades e destino do mercúrio utilizado, que incluem medições de campo em torno destas localidades.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar teores de mercúrio gasoso na atmosfera em garimpos de ouro do estado de Mato Grosso e discutir o risco potencial à saúde humana proveniente das emissões diretas, assim como o risco associado ao percentual de vapor de mercúrio não retido por retortas comumente utilizadas para sua contenção, contribuindo na consecução das metas da Convenção de Minamata e dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável.

### **2.2 Específicos**

**2.2.1.** Quantificar os teores de mercúrio total gasoso na atmosfera em área de garimpo de ouro no estado de Mato Grosso;

**2.2.2.** Discutir o risco à saúde humana por exposição ambiental ao mercúrio vapor, via inalatória, para os garimpeiros e comunidades do entorno;

**2.2.3.** Discutir o uso de tecnologia de controle de emissão de mercúrio para a atmosfera (retorta) e o impacto à saúde dos garimpeiros.

## **3. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **3.1 Histórico e Contexto Atual do Garimpo de Ouro no Brasil**

As primeiras notícias de descoberta de ouro no Brasil datam de 1530. Os paulistas foram os pioneiros a desbravar o sertão em busca de ouro, segundo um documento da Câmara de São Paulo, que menciona a descoberta, na Serra de Jaraguá (SP) em 1590, embora já houvessem notícias de descoberta aurífera em Mato Grosso desde 1530, descritas somente em 1719. Em Minas Gerais, o ouro foi descoberto em 1680, no Rio das Velhas. Na mesma época, encontraram ocorrências em Goiás, cujo primeiro indício foram folhetas de ouro, que índios Guaiás traziam como adorno no corpo. Goiás era tão rico em ouro que podiam ser encontrados grãos do metal no papo das perdizes que eram caçadas, e também nas fezes dos animais herbívoros (ESCHWEGE, 1833).

O processo de extração de ouro era realizado principalmente pelos escravos, que desde esta época já adotavam bateias de madeira, redondas e rasas, para realizar a separação gravítica do ouro em rios ricos do metal. Aos escravos também se devem as “canoas”, nas quais um couro peludo de boi era estendido com a função de reter o ouro. Os escravos africanos aperfeiçoaram a maioria das técnicas de extração de ouro nos leitos de córregos e rios (ESCHWEGE, 1833).

Desde esta época, em várias províncias brasileiras se estabeleceram as casas de fundição de ouro. Nestes estabelecimentos, o ouro trazido pelos mineiros era fundido em barras e quintado (tributado em um quinto para a Coroa), e o uso do mercúrio era prática comum. Segundo ESCHWEGE (1833), o fundidor recebia o material, colocava-o em cadinho apropriado coberto por carvão vegetal de boa qualidade, que depois era tampado e levado ao forno de ferro. O cadinho era assoprado lentamente através de foles acionados por escravos, até que se tornasse incandescente. Após, soprava-se vigorosamente até que o ouro fosse fundido. Assim, a tampa do cadinho era aberta e pequena porção de mercúrio era adicionada, fazendo com que fosse produzida uma chama na superfície do ouro líquido, seguida da formação de uma escória de elementos interferentes (cobre, antimônio e outros) calcinados, que era retirada por meio de uma pinça. O mercúrio era adicionado até que a superfície do ouro não apresentasse nenhuma impureza, o que era observado pela aparência limpa e lustrosa, de cor esverdeada, quase transparente. Após, era disposto em uma forma de ferro contendo gordura para que resfriasse, sendo mergulhado em seguida, em água, e depois, retirado e transformado em barras através de golpes de martelo, principalmente nas pontas, até que se tornassem achatadas. Se as bordas não abrissem após as marteladas, o trabalho de fundição e de purificação era consideração perfeito. Caso contrário, o material era novamente fundido, com uma quantidade maior de mercúrio até que se tornasse completamente maleável. Se ficasse com aspecto de chumbo, pelo excesso de mercúrio adicionado, o material era submetido a uma chama mais forte até adquirir o aspecto de ouro. ESCHWEGE (1833) criticava, desde esta época, o uso indiscriminado de mercúrio para o processo de purificação do minério de ouro. Porém, esta “tecnologia” de utilização de mercúrio para extração de ouro de aluvião, com a formação de amálgama Hg-Au, já estava bem desenvolvida desde a Idade Média. Alguns autores se referem a Medina, 1557 (Sevilla – Espanha), como o inventor do processo de amalgamação. Todavia, DEL MAR (1902) contesta esta afirmação, descrevendo a utilização do mercúrio para recuperação de peças de ouro desde a Antiguidade; o que Medina desenvolveu foi um processo metalúrgico,

nomeado de “*pátio*”, em que o minério de prata era pulverizado e distribuído ao longo de uma superfície pavimentada (pátio), e nele se adicionava cloreto de sódio, calcopirita, água e mercúrio. Esta mistura era denominada “Magistral”. Este processo foi utilizado inicialmente no México, e depois disseminado por toda América do Norte e do Sul para mineração de ouro e prata. E esta invenção é considerada uma das mais marcantes da Ibero-América (NRIAGU,1994 apud BEKEWELL, 1984).

Resumidamente, pode-se dizer que a mineração de ouro no Brasil no século XVIII transformou-se no “divisor de águas” no processo de colonização, até então alicerçado na lavoura açucareira no nordeste do país. A partir da constatação da presença de ouro em solo brasileiro, a Coroa Portuguesa adotou medidas rígidas de controle e tributação, com penas severas a fim de garantir o monopólio sobre a extração e comercialização do metal. E esta rigidez propiciou o surgimento da figura do garimpeiro e da pequena mineração de ouro. O homem livre e que não estava disposto a pagar pelas sanções da Coroa, busca em locais distantes da fiscalização meios de lavar o minério; segue para as “grimpas”, das serras; daí a designação “garimpeiro”; o que lhe imprime desde esta época, a imagem da ilegalidade e marginalidade.

A partir da década de 80, com a grande corrida do ouro ocorrida no Brasil, o garimpo adquire outra estrutura de trabalho e organização, com a adoção de máquinas, que imprimiam velocidade na extração do minério. Surge então o garimpo semi-mecanizado.

COSTA (2007) identifica três grupos de organização produtiva da extração mineral no contexto histórico brasileiro: o garimpo artesanal, o garimpo semi-mecanizado e as grandes empresas mineradoras. O garimpo artesanal ou manual é uma atividade econômica tipicamente orientada à subsistência, onde os garimpeiros utilizam ferramentas rudimentares, como machados, bateia e faz uso de mercúrio para a separação do ouro da ganga mineral. Não possuem permissão de lavra e agem na clandestinidade, garimpando ouro de aluvião, nos rios e em suas margens. É um empreendimento individual, itinerante e realizado por grupos independentes, muitas vezes familiares. Normalmente, os donos dos garimpos semi-mecanizados permitem que estes grupos garimpem em cavas de suas propriedades. Atualmente, no Brasil, entretanto, há pequenas áreas de até 50 ha, requeridas por diferentes pessoas físicas tendo sido identificadas 162 permissões de lavra garimpeira de ouro (CASTILHOS et al., 2016), onde é possível que sejam empregadas tais técnicas artesanais. Ou seja, é possível que técnicas artesanais sejam empregadas em áreas legalizadas.

O garimpo semi-mecanizado possui maior organização e utilizam maquinário pesado, que imprime agilidade ao processo de extração mineral, como tratores, retroescavadeiras, caminhões, centrífugas e moinhos. Atualmente, as cooperativas de garimpeiros atuam neste segmento. A mão de obra contratada é paga por percentual de minérios extraído. Normalmente, não realizam pesquisas de sondagem (uma característica ou até um requisito para ser um garimpo, conforme definição de garimpo, no Brasil - Lei 7805, 1989), o que pode ocasionar grande impacto ambiental, devido a movimentações desordenadas de terra, causando processos de degradação, além do uso intensivo de mercúrio, motivo pelo qual são alvo constante de fiscalização dos órgãos ambientais. Extraem tanto o ouro secundário, quanto o primário, este último realizado com muitas perdas, de forma pouco eficiente. COSTA (2007) define as relações no garimpo semi-mecanizado como: *“relações verticalizadas, mas sem rigidez, ou seja, com mecanismos de coordenação em que os donos dos motores determinam as tarefas a serem executadas, e os trabalhadores as executam em conjunto com os garimpeiros mais experientes”* (COSTA, 2007).

E o terceiro tipo é realizado pelas empresas mineradoras, que possuem um alto nível de mecanização, extraem ouro do tipo primário, com a realização de sondagem, e beneficiam o minério por cianetação, não utilizando mercúrio. Através da prospecção geológica, avaliam a jazida em seu prognóstico e diagnóstico, o que lhes possibilita extrair grande quantidade de ouro. Estas empresas são detentoras de concessões de lavras de grandes extensões de terra, investindo valores muito altos em seus empreendimentos e também causando muitos danos ambientais (COSTA, 2007).

Pode-se dizer que a atividade garimpeira ainda é vista como uma atividade marginal, embora o Brasil possua arcabouço legal que beneficia e enobrece a categoria dos garimpeiros, e que estes possuam, em diversas localidades brasileiras, o *status* de empresário.

### **3.2 Aspectos Legais**

A Constituição de 1988 (BRASIL, 1988) e a Lei nº. 7.805/89 (BRASIL, 1989) foram decisivas para consolidar modificações no cenário da pequena mineração brasileira, tanto para o garimpeiro, quanto para a atividade propriamente dita. Até então, o trabalho em garimpos era

regido unicamente pelo Código de Mineração, Lei nº. 227 de 28/02/1967 (BRASIL, 1967b), que definia o garimpeiro como “*o trabalhador que extrai substâncias minerais úteis, por processo rudimentar e individual de mineração, garimpagem, faiscação ou cata*”. O exercício da função era restrito a um indivíduo, regido pelo sistema de matrícula e a atividade era definida como um processo rudimentar.

A Lei nº. 7.805/89 institui o regime de permissão de lavra garimpeira (PLG), que é exclusivo para a extração de recursos minerais por meio de garimpeiros ou cooperativas de garimpeiros, extinguindo o regime de matrícula do Código de Mineração de 1967. A PLG é tratada como um regime que depende de outorga de portaria de permissão pelo Diretor-Geral do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) (art. 2). Segundo o art. 10 desta lei, a atividade garimpeira ou garimpagem é definida como: “*a atividade de aproveitamento de substâncias minerais garimpáveis, executadas no interior de áreas estabelecidas para esse fim, exercida por brasileiro, cooperativa de garimpeiros, autorizada a funcionar como empresa de mineração, sob o regime de permissão de lavra garimpeira*”. E a lavra garimpeira é definida na mesma lei como: “*um regime de extração de substâncias minerais com aproveitamento imediato do jazimento mineral que, por sua natureza, sobretudo seu pequeno volume e a distribuição irregular do bem mineral, não justifica o investimento em trabalhos de pesquisa*”. Assim sendo, o garimpeiro passou da condição de trabalhador individual à de cooperativado, modificando de certa forma o panorama da atividade e também proporcionando reconhecimento à classe. A Constituição de 1988 (BRASIL, 1988) alicerçou estas e outras modificações na atividade garimpeira. No art.5º garante que “*Todos são iguais perante a lei, sem distinção de qualquer natureza, garantindo-se aos brasileiros e aos estrangeiros residentes no País a inviolabilidade do direito à vida, à liberdade, à igualdade, à segurança e à propriedade, nos termos seguintes:*”, dentre os quais, destacam-se: inciso XIII - *é livre o exercício de qualquer trabalho, ofício ou profissão, atendidas as qualificações profissionais que a lei estabelecer*; inciso XVIII - *a criação de associações e, na forma da lei, a de cooperativas independem de autorização, sendo vedada a interferência estatal em seu funcionamento*. O art. 174, parágrafos 2, 3 e 4 garante que “*a Lei apoiará e estimulará o cooperativismo e outras formas de associativismo*” (parágrafo 2) ; que “*o Estado favorecerá a organização da atividade garimpeira em cooperativas, levando em conta a proteção do meio ambiente e a promoção*

*econômico-social dos garimpeiros” (parágrafo 3) e também, que “as cooperativas a que se refere o parágrafo anterior (3) terão prioridade na autorização ou concessão para pesquisa e lavra dos recursos e jazidas de minerais garimpáveis, nas áreas onde estejam atuando, e naquelas fixadas de acordo com o art. 21, XXV, na forma da lei (parágrafo 4).*

Ainda que o sistema de organização produtiva de cooperativas brasileiras seja regulamentado pela Lei 5.764/1971 (Política Nacional de Cooperativismo), o Novo Código Civil Brasileiro (Lei nº 10.406/2002 – Capítulo VII – Da Sociedade Cooperativa) gerou algumas inovações importantes quanto às bases fundamentais das cooperativas; sua formação, organização e funcionamento, destacando-se:

- 1) A dispensa ou variabilidade de capital social, antes representado por quotas-partes;
- 2) A responsabilidade limitada dos sócios;
- 3) A natureza Jurídica como sociedade simples (antes singular);
- 4) Adesão voluntária e livre;
- 5) Não fixa o número mínimo de sócios para formação da cooperativa; e
- 6) Omite-se em relação ao FATES (Fundo de Assistência Técnica, Educacional e Social), que na Lei 5764/1971 é destinado à prestação de assistência aos associados, seus familiares e, quando previsto nos estatutos, aos empregados da cooperativa, constituído de 5 % (cinco por cento), pelo menos, das sobras líquidas apuradas no exercício, assim como, dos resultados das operações das cooperativas com não associados.

Este novo panorama diminuiu os entraves burocráticos para a formação/formalização de cooperativas, suprimindo a clandestinidade e marginalização do garimpeiro.

Segundo LIMA et al. (2004) a criação de cooperativas garimpeiras e a prioridade dada a estas em relação à concessão de títulos minerários reflete uma preocupação em solucionar os conflitos advindos do exercício desta atividade.

Em 2008, foi instituída a Lei 11.685/2008 (BRASIL, 2008) ou o Estatuto do Garimpeiro, que é um reconhecimento formal da profissão. Esta Lei estabelece em que modalidades de trabalho os profissionais devem se enquadrar (individual, cooperativado, entre outros), determina seus direitos e deveres, define suas obrigações junto ao DNPM e delimita sua área de atuação.

Quanto às questões ambientais, a Constituição de 1988 também fornece subsídios legais. Segundo o Artigo 24 (inciso VI), “*competete à União, aos Estados e ao Distrito Federal legislar concorrentemente sobre: VI - florestas, caça, pesca, fauna, conservação da natureza, defesa do solo e dos recursos naturais, proteção do meio ambiente e controle da poluição*”; e o Artigo 174 diz que: “*Como agente normativo e regulador da atividade econômica, o Estado exercerá, na forma da lei, as funções de fiscalização, incentivo e planejamento, sendo este determinante para o setor público e indicativo para o setor privado*”. Ainda neste artigo, parágrafo 3, “*o Estado favorecerá a organização da atividade garimpeira em cooperativas, levando em conta a proteção do meio ambiente e a promoção econômico-social dos garimpeiros*”. Assim sendo, cada localidade terá suas leis específicas, mas também estará regida pelas Leis Federais, comuns a todos. Via de regra, antes da obtenção da PLG, as licenças ambientais devem ser obtidas junto aos órgãos competentes estaduais e municipais, quando couber.

Alguns números mostram o quanto o garimpo no Brasil tem uma expressão significativa na produção de ouro. Com produção oficial de cerca de 10 toneladas (9.909 Kg) de ouro no ano de 2014 (DNPM, 2015), é necessário considerar, ainda, que das 50 toneladas produzidas por grandes empresas de mineração, grande parte foi produzida por três grandes empresas, todas localizadas estado de Minas Gerais. A pequena mineração, por sua vez, predomina na região norte do país e assim, impacta positivamente as economias regional e local. Segundo dados do DNPM (SIGMINE, 2014) existem 1.336 processos em fase de Permissão de Lavra Garimpeira, que atingem área de 351.091,73 ha em 53 municípios de nove estados: Amazonas; Amapá; Goiás; Minas Gerais; Mato Grosso; Pará; Pernambuco; Rondônia e Tocantins. As PLG's foram requeridas por 197 solicitantes, pessoas físicas e/ou jurídicas: 25 são pessoas jurídicas (cooperativas) e 172 são pessoas físicas. As 25 cooperativas somam 297.883,66 ha de área requerida, ou seja, aproximadamente, 85 % do total de área em PLG e 172 pessoas físicas tem cerca de 53.000 ha requeridas, ou 15 % da área de PLG no Brasil. As 10 cooperativas com maiores áreas somam 289.991,38 ha, ou 82 % da área total, sendo que uma única cooperativa detém a maior área, que abrange 132.056,29 ha, ou seja, 44 % de toda a área requerida por pessoa jurídica ou 33 % de toda a área de PLG brasileira. Ainda, os 10 maiores requerentes pessoa física somam 30.717,08 ha de área requerida, ou seja, 56,6 % da área

e localizam-se principalmente nos estados do MT e PA. O restante 23.000 ha foram requeridos por 162 pessoas físicas. A menor área ocupa 0,77 ha (CASTILHOS et al., 2016).

Todavia, embora esta atividade possua relevância na economia, como já mencionado, e que as leis federais tenham significado avanço para uma classe social até então marginalizada, os trabalhadores dos garimpos de ouro ainda possuem carência de políticas públicas para o monitoramento da saúde quanto aos efeitos tóxicos advindos da utilização do mercúrio no processo de extração de ouro. Segundo levantamento sistemático produzido por SOUZA et al. (2015) há deficiência tecnológica de fácil acesso e baixo custo, que venha a minimizar os efeitos deletérios deste metal no organismo humano e no meio ambiente.

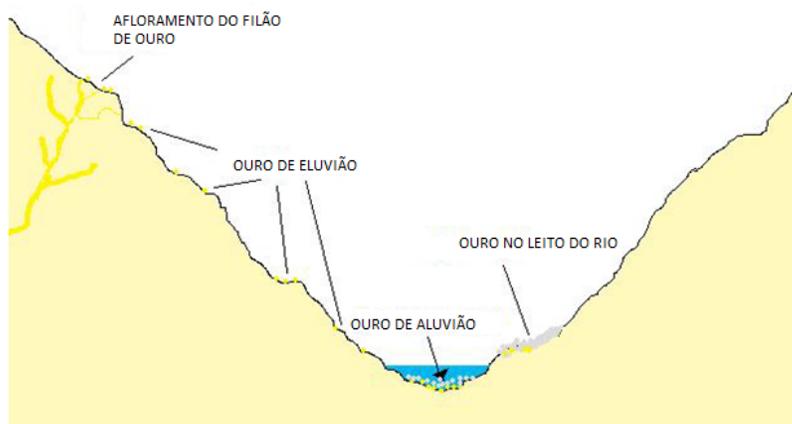
### **3.3 Extração de Ouro e Utilização de Mercúrio na MAPE**

Os depósitos de ouro podem ser classificados de forma simplificada, em primários e secundários. Quando o ouro está presente na rocha matriz é denominado primário (ou filão), e sua exploração pode ocorrer a céu aberto ou em minas subterrâneas, dependendo das características de cada depósito. Quando sofre processos de intemperismo e fica livre da rocha primária, é denominado secundário (**Figura 1**).



**Figura 1** Ouro primário e secundário. Fonte: A autora.

De acordo com a legislação (Lei nº. 7.805/89), cabe às cooperativas de garimpo a exploração somente do ouro secundário, onde o metal precioso está livre no solo, próximo à jazida original (eluvionar) ou em rios (aluvionar), como ilustra a **Figura 2**. Devido a sua alta densidade pode ser recuperado com uso da bateia ou com maquinário simples. O desmonte do ouro primário tem sido permitido, sendo que para tal há maiores exigências para o licenciamento, tanto no DNPM quanto nas Secretarias Estaduais de Meio Ambiente.



**Figura 2** Ouro secundário (aluvionar e eluvionar). Fonte: Adaptado de Asley (2009) apud SOUZA, 2016.

O processo de mineração de ouro em garimpos, geralmente se inicia pelo desmatamento da área, com a utilização de retroscavadeiras, quando se encontra em locais de floresta (**Figura 3**).



**Figura 3** Desmatamento de área de floresta com retroscavadeira no sul do estado do Pará. Fonte: A autora.

Para saber se uma dada localidade possui ouro em quantidade viável para garimpagem, alguns donos de garimpo cavam buracos de aproximadamente 2 m de comprimento x 0,5 m de largura e 2 m de profundidade e recolhem amostras para teste (**Figura 4**). Esta é a forma que encontram de realizar suas pesquisas, visto que o trabalho de sondagem é muito dispendioso.



**Figura 4** Cavas para pesquisa de ouro em garimpo no sul do estado do Pará. Fonte: A autora.

Para mineração de ouro secundário, o solo superficial é revolvido (desmontado) com mangueiras com bicos de água de alta pressão (monitores hidráulicos). Este processo faz com que diversas “piscinas” se formem nas áreas de garimpo (**Figura 5**). Este tipo de extração é dita “baixão” devido à depressão que ocasiona no solo.



**Figura 5** Desmonte de minério secundário com a utilização de mangueiras com jatos de água no norte de Mato Grosso. Fonte: A autora

As escavações (desmonte) são contínuas, e a polpa obtida é bombeada para calhas, construídas de madeira, denominadas “cobra fumando”, cujo tamanho depende da escala de produção do garimpo (**Figuras 6 e 7**). Estas calhas são concentradores gravíticos, que possuem inclinação de 4-5% e são providos de aletas transversais com um carpete para retenção de ouro de granulometria fina. Este carpete é retirado e lavado de tempos em tempos, dentro de um recipiente contendo água para a retirada do ouro retido. Na base da cobra fumando há, normalmente, caixas de madeira que acumulam o minério concentrado, que posteriormente é separado da ganga mineral por amalgamação com mercúrio.



**Figura 6** “Cobra fumando” em garimpo no norte de Mato Grosso. Fonte: A autora.



**Figura 7** “Cobra fumando” em garimpo no oeste de Mato Grosso. Fonte: A autora.

Extrações também podem ocorrer em topos de montanhas, próximo ao afloramento do filão. Neste tipo de extração, o solo é retirado e transportado por caminhões até os locais onde será realizada a concentração em calhas da mesma forma como é realizada nos “baixões”.

Como dito anteriormente, a extração de ouro primário pode ocorrer a céu aberto ou em *shafts*, que são fendas subterrâneas que podem atingir até 90 m de profundidade (**Figuras 8 e 9**). O minério é retirado de forma rudimentar por meio de marteletes e machadinhas, e trazido para a superfície em baldes movidos por roldanas.



**Figura 8** Extração de ouro primário a céu aberto em garimpo de Mato Grosso. Fonte: A autora



**Figura 9** *Shaft* de ouro primário com profundidade de 42m no estado de Amapá. Fonte: A autora

Os fragmentos de rocha são cominuídos a úmido em moinhos de martelo, e passam pela cobra fumando (**Figura 10**). Após a cominuição, o minério primário é amalgamado com mercúrio, da mesma forma que o secundário.



**Figura 10** Cominuição de fragmentos de rocha de ouro primário em moinho de martelos passando pela “cobra fumando” em garimpo no estado do Amapá. Fonte: A autora.

O minério depois de concentrado é enviado para a amalgamação com mercúrio. Este metal forma um composto intermetálico com o ouro, o que faz com que os minerais de ganga sejam segregados. No estado de Mato Grosso, a Secretaria de Meio Ambiente recomenda que este processo seja realizado em tambores amalgamadores, que são recipientes rotatórios e fechados. Todavia, nem sempre isso acontece, e pode ocorrer em baldes, cuja mistura é realizada com as mãos. Em outras localidades pode ser realizado em bateias, ou mesmo dentro de moinhos (no caso de processamento de ouro primário). No tambor amalgamador (ou em baldes), a totalidade do concentrado apurado na cobra fumando é misturada com o mercúrio, numa proporção que é

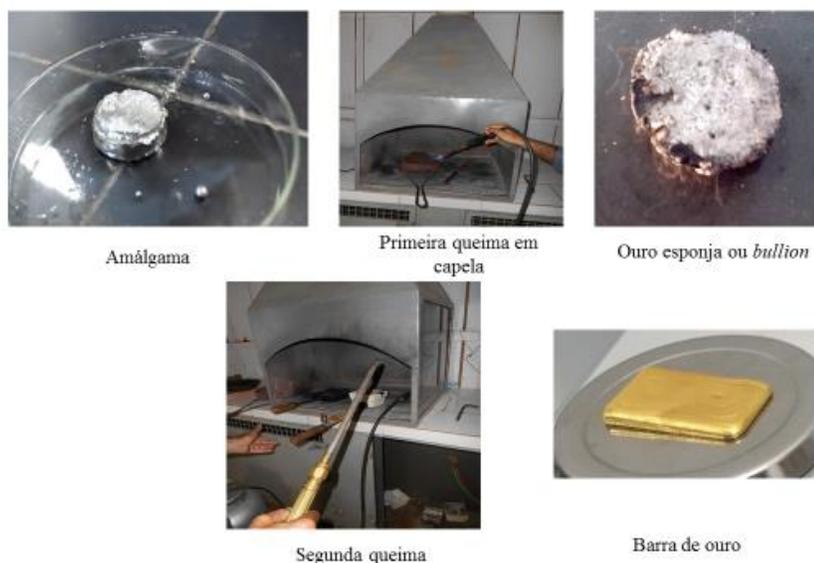
variável de uma região para outra; pode oscilar de 20 a 100 kg de concentrado para 60 a 300 g de mercúrio, sem uma norma de proporcionalidade. Há localidades que utilizam para cada 20 kg de concentrado, 300 g de mercúrio; em outras, para cada 50 Kg de concentrado, o mercúrio adicionado é em torno de 60 g, e ainda em outras, para cada 100 Kg de concentrado, o uso de mercúrio é de aproximadamente 200 g (informações obtidas por comunicação pessoal). Normalmente, a quantidade de mercúrio é calculada em função do percentual de ouro que é esperado, sempre com o mínimo de 100 g de ouro. Esta quantidade é determinada visualmente, pela experiência do garimpeiro. A mistura minério/mercúrio é misturada no tambor por 30 a 40 minutos. Após este tempo, o tambor é aberto e a massa amalgamada é vertida nos degraus de saída do tambor, ainda com a presença de ganga mineral, que é separada em bateia. Uma vez separado da ganga, o amálgama de ouro/mercúrio é espremido em um pano para retirar o excesso de mercúrio, que é então recuperado e reutilizado. A **Figura 11** ilustra as etapas de processo de amalgamação do concentrado de minério em tambor.



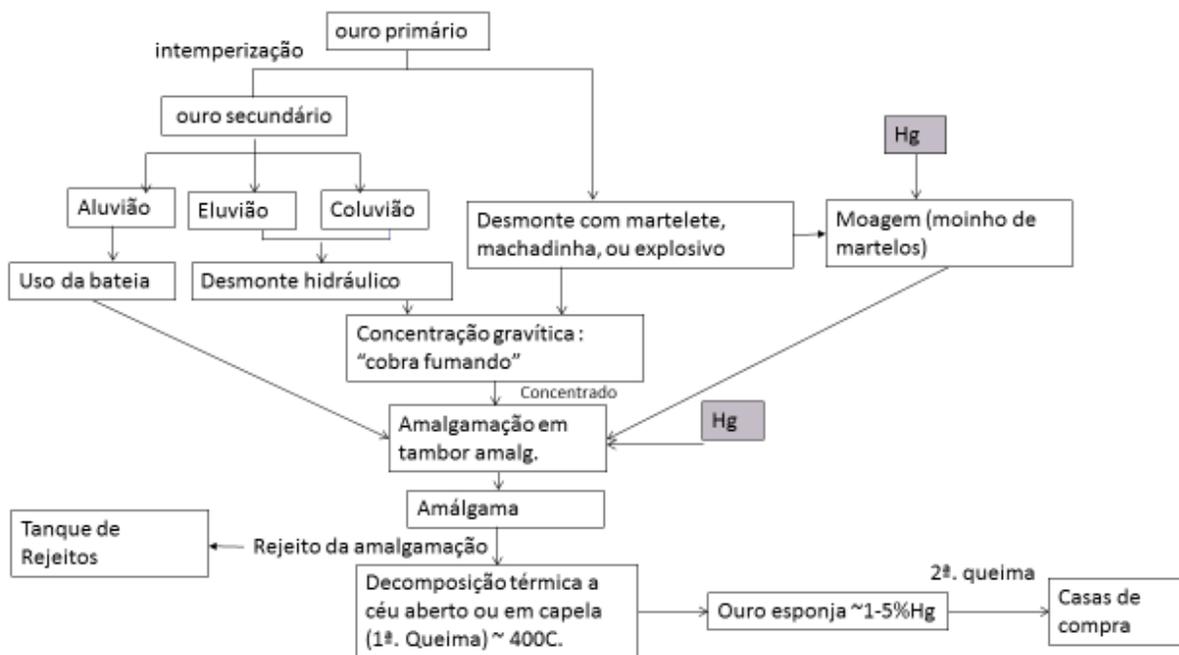
**Figura 11** Etapas do processo de amalgamação de minério de ouro em tambor amalgamador, seguido de separação em bateia e retirada do excesso de mercúrio em pano. Fonte: A autora.

O amálgama formado é decomposto termicamente com a utilização de maçaricos com gás de cozinha ou gás liquefeito de petróleo (GLP). Em alguns locais esta queima é realizada a céu

aberto sem nenhuma proteção ao garimpeiro. A temperatura de decomposição do amálgama é 400°C (SOUZA et al., 2016). Em Mato Grosso, a queima é realizada dentro de capelas com exaustão ou com a utilização de retortas. Este processo é popularmente chamado de primeira queima, e o ouro obtido (*ouro esponja ou bullion*) possui uma percentagem de mercúrio na faixa de 2 a 5 %, embora seja difícil encontrar referências bibliográficas que apresentem testes que confirmem este percentual (SOUZA, et al., 2016). Esta quantidade residual de mercúrio é eliminada através de uma segunda queima, realizada com mistura de GLP e oxigênio, que proporciona uma chama com temperatura mais elevada, capaz de fundir o ouro (1064°C) e formar lingotes ou barras. A **Figura 12** ilustra as etapas de queima do amálgama até a fusão e formação de barra de ouro, em uma cooperativa no estado de Mato Grosso. A **Figura 13** apresenta um diagrama de blocos que sintetiza os processos de extração e beneficiamento do minério de ouro.



**Figura 12** Etapas de queima de amálgama em capela com formação de ouro esponja e produto final (barra de ouro) após segunda queima. Fonte: A autora.



**Figura 13** Diagrama de extração e beneficiamento do minério de ouro em garimpos no Brasil. Fonte: A autora.

Após a segunda queima, as barras de ouro vão, via de regra, para o estado de São Paulo onde são purificadas, retirando outros metais nobres até a obtenção de ouro com pureza de 99 %. Todavia, dependendo da Unidade da Federação, nem todos os garimpos, ou quase nenhum, dispõem de estrutura para fazer a segunda queima, e assim sendo, os garimpeiros recorrem às casas compradoras de ouro, que realizam este processo, avaliam e pagam pela quantidade de metal após a fusão do ouro. Estes estabelecimentos situam-se nas vilas garimpeiras ou mais comumente, nos centros urbanos próximos aos garimpos e, normalmente, embora possuam capelas, não têm um sistema de exaustão e captação dos vapores de mercúrio que seja suficientemente eficiente para sua retenção. Próximo a estas localidades, os teores de mercúrio na atmosfera são muito altos. MARINS et al. (1991) encontraram teores de 1680 ng/m<sup>3</sup> em amostras coletadas em um raio de 100 m de uma casa compradora de ouro em Poconé. Igualmente, HACON, et al. (1995) em estudo realizado nos anos de 1992 e 1993 demonstraram valores médios de 1.688 a 19.120 ng/m<sup>3</sup> (1992) e 1.133 a 7.255 ng/m<sup>3</sup> (1993), com teores máximos de 2.730 a 32.080 ng/m<sup>3</sup> (1992) e 3.050 a 40.590 ng/m<sup>3</sup> (1993), em casas compradoras de ouro no município de Alta Floresta.

As condições de segurança durante o manuseio e queima de mercúrio na MAPE são precárias, o que compromete diretamente o trabalhador e o meio ambiente. Outro fator importante que deve ser considerado neste contexto é que em alguns garimpos há comunidades que trabalham e vivem próximo da lavra e/ou do beneficiamento e por isto podem também estar expostos. Todavia, este é o método dominante de extração de ouro neste setor, uma vez que possui baixo custo e é de fácil manuseio. A decomposição térmica é talvez a mais importante fonte de exposição dos garimpeiros e comunidade do entorno aos vapores tóxicos do metal.

No Brasil, o estado do Mato Grosso publicou, no ano de 1997, o Manual de Procedimentos para Licenciamento de Atividades Mineradoras (FEMA, 1997), que estabelece roteiros e procedimentos para os três regimes de extração: de Lavra Garimpeira, Autorização e Licenciamento. Este documento foi escrito após a edição da Lei complementar no. 38 21/11/1995 (Código Ambiental – MT, 1995), do Decreto no. 790 03/96 e das Portarias 49/96, 85/96 e 129/96, que formam um arcabouço legal fundamental para o ordenamento da atividade mineradora. Dentre as diversas normas para o licenciamento baseadas nas leis acima descritas e presentes no manual, uma diz respeito à construção de um espaço específico na área garimpeira para a amalgamação, denominada “central amalgamadora”. A amalgamação, segundo os procedimentos, deve ser realizada em circuito fechado, com instalações próprias e isoladas de outros sistemas. As centrais devem possuir como equipamentos: tambor amalgamador, tanque de bateamento e retorta. Além deste espaço, a norma recomenda a construção de tanques de concreto para despejo dos rejeitos finais de mercúrio provenientes da amalgamação, que devem permanecer cobertos por uma lâmina de água. Em garimpos que realizam a fusão (segunda queima) do ouro, as centrais deverão ter, obrigatoriamente, capelas com sistema de exaustão adequados.

Este manual, ainda que não possua recomendações mais específicas para a proteção da saúde do garimpeiro, principalmente no que diz respeito à utilização de mercúrio e exposição decorrente, e que esteja basicamente direcionado ao controle ambiental, destaca-se dos demais estados, pelo ordenamento criado para a atividade garimpeira. Todavia, este modelo pode ser otimizado, com a implementação de melhorias instrumentais e/ou de processo, que levem em consideração os aspectos físico-químicos do mercúrio e suas particularidades específicas.

### 3.4 Mercúrio no meio ambiente: enfoque na atmosfera

#### 3.4.1. Formas químicas

As formas naturais mais comuns de mercúrio encontradas no ambiente são mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ), sulfeto mercúrico,  $\text{HgS}$  (minério de cinábrio), cloreto mercúrico ( $\text{HgCl}_2$ ) e metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), este formado pela ação de alguns microorganismos (bactérias e fungos) sobre outras formas químicas.

O mercúrio ocorre em três formas químicas: a) mercúrio metálico,  $\text{Hg}^0$ , (ou mercúrio elementar, vapor ou líquido, que é a forma pura do mercúrio, sem combinação com outros elementos); b) mercúrio inorgânico, em suas formas oxidadas,  $\text{Hg}_2^{+2}$  (íon mercurioso) e  $\text{Hg}^{+2}$  (íon mercúrico), (formando sais, quando o mercúrio está combinado com elementos como cloro, enxofre ou oxigênio) e, c) mercúrio orgânico, incluindo o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), e dimetilmercúrio [ $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ] (em ligações com o carbono), e também o etilmercúrio, merbromina (mercurocromo), mertiolato (timerosal) e sais fenilmercúricos. Os sais inorgânicos incluem o cloreto mercúrico, iodeto mercúrico, óxido mercúrico, sulfureto mercúrico e cloreto mercurioso (GRAEME e POLLACK, 1998; ATSDR, 1999).

Em relação às características físico-químicas, os compostos de mercúrio são divididos em: voláteis [ $\text{Hg}^0$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ]; espécies reativas solúveis em água ( $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^-$ ,  $\text{HgX}_4^{-2}$ , em que  $\text{X} = \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ ),  $\text{HgO}$  em partículas aerossóis, e complexos de  $\text{Hg}^{+2}$  com ácidos orgânicos; espécies não reativas:  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  e outros compostos organomercuriais,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgS}$  e  $\text{Hg}^{+2}$  ligado ao enxofre em fragmentos de matéria húmica (LINDQVIST et al., 1984 apud WHO, 1991).

As formas nas quais o mercúrio irá se apresentar nos compartimentos ambientais (ou sua prevalência) têm relação direta com sua forma química emitida da fonte, embora a partir desta, possa ciclar e interconverter no meio ambiente, em conformidade com seu ciclo biogeoquímico e condicionantes ambientais.

### 3.4.2 Fontes de emissão

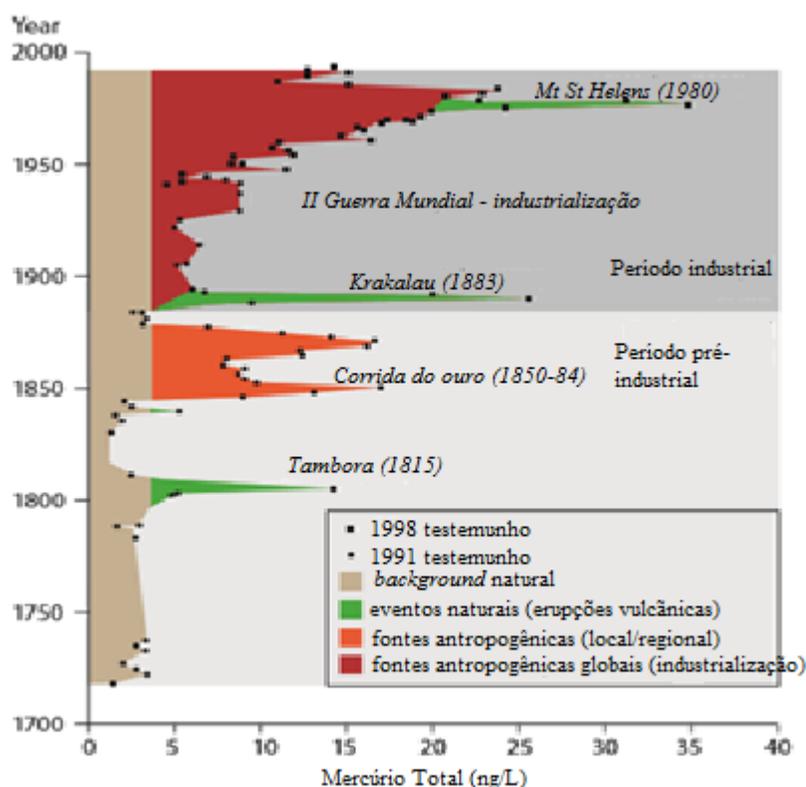
O mercúrio é disponibilizado para o meio ambiente por três fontes principais: naturais (ou geogênicas), antropogênicas e por re-emissão.

A emissão através de processos naturais ocorre principalmente por atividade vulcânica, intemperismo de rochas que contem mercúrio e também por atividade geotérmica, quando o mercúrio subterrâneo é emitido para oceanos.

Atualmente, estima-se que as fontes naturais representem cerca de 10 % do total de 5500-8900 toneladas de mercúrio emitidas e reemitidas para a atmosfera (UNEP, 2013).

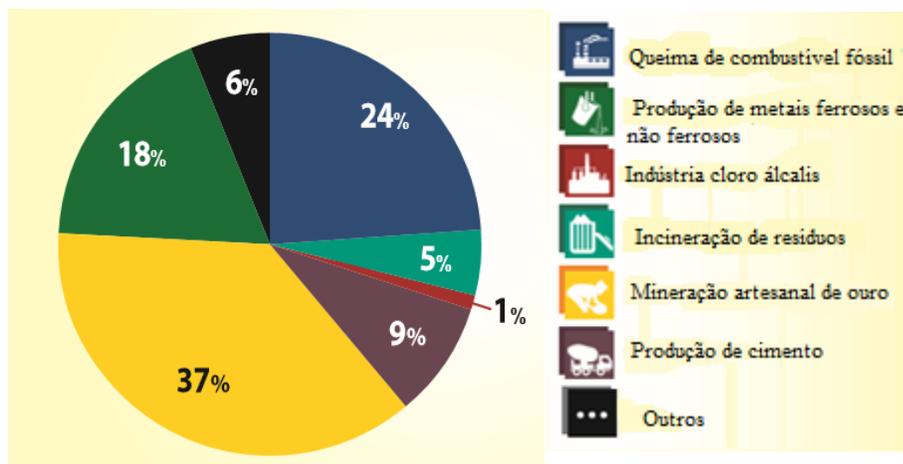
Quanto às emissões antropogênicas, pode-se dizer que tiveram início a partir de 1800, associada à revolução industrial, baseada principalmente, na queima de carvão, na fundição de minério de metais básicos e na exploração de ouro. Com o passar das décadas, além dessas atividades, incluíram-se os processos industriais, que envolvem o uso de mercúrio, como a produção de cloro e álcalis; combustíveis fósseis, principalmente carvão; produção de cimento; incineradores de resíduos médicos e municipais, e caldeiras industriais/comerciais. Atividades em que o mercúrio é emitido por estar presente na composição da matéria prima como uma impureza são designadas emissões “subproduto” ou “não intencionais”. E aquelas, nas quais o mercúrio é usado intencionalmente, como na mineração de ouro artesanal e de pequena escala (MAPE), em resíduos de produtos de consumo (incluindo a reciclagem de metais), na indústria de cloro-álcali e na produção de monômero de cloreto de vinila são designadas emissões “intencionais” (UNEP, 2013).

A **Figura 14** ilustra um registro da deposição de mercúrio em um núcleo de gelo em Wyoming, EUA e demonstra, não só a contribuição do período industrial, como também, níveis significativamente aumentados durante os anos de 1850 a 1884, possivelmente relacionados à corrida do ouro nesta região no período pré- industrial (UNEP, 2013).



**Figura 14** Registro de deposição de Hg em núcleo de gelo - Wyoming, EUA demonstrando a contribuição do período industrial e picos relacionados à mineração de ouro no período pré-industrial nesta região. Adaptado de: UNEP, 2013.

A re-emissão é um processo que converte as formas orgânica e inorgânica de mercúrio, presentes nos solos, águas superficiais e vegetação por deposições atmosféricas pretéritas, a Hg elementar. A deposição superficial de mercúrio em plantas também pode sofrer re-emissão durante incêndios florestais ou queima de biomassa. Não há como se prever se o mercúrio proveniente da re-emissão é de fonte natural ou antropogênica, de forma que não se pode atribuir uma origem específica. As re-emissões representam cerca de 60 % das emissões de mercúrio para a atmosfera (UNEP, 2013). A **Figura 15** ilustra as contribuições de mercúrio das principais fontes de emissão no ano de 2010.



**Figura 15** Contribuições de mercúrio das principais fontes de emissão no ano de 2010. Adaptado de: UNEP (2013).

Uma vez liberado para o ambiente, o mercúrio dá início a um ciclo de extrema complexidade, que é o resultado das inter-relações entre os sistemas atmosférico, aquático e terrestre. Cada um destes compartimentos possui características peculiares, e neles, a forma e velocidade com que o mercúrio irá se transportar e se distribuir dependerá de diversos fatores, principalmente das reações de conversão entre as espécies químicas e fatores ambientais.

As principais reações que governam o ciclo biogeoquímico do mercúrio e que promovem as reações de conversão entre as espécies químicas são: oxidação/redução e metilação/demetilação. Estas reações podem ocorrer de forma parcial ou integralmente na atmosfera e/ou na superfície terrestre e nas águas naturais (JOHNSON e LINDBERG, 1995).

De forma sucinta, pode-se dizer que as principais características da ciclagem biogeoquímica do mercúrio incluem a liberação do metal para o ambiente por meio de fontes naturais e antrópicas, o transporte de longo alcance na atmosfera, a deposição úmida e seca para o solo e águas superficiais e destas, para os sedimentos, a re-emissão a partir do solo e da superfície das águas, e a bioacumulação na cadeia alimentar terrestre e ainda a biomagnificação nas cadeias tróficas aquáticas, através do metilmercúrio, que é formado principalmente em ambientes aquáticos por processos microbianos naturais, e pode ser influenciado por condicionantes ambientais (SCHROEDER e MUNTHE, 1998; UNEP, 2013).

A **Figura 16** ilustra os principais compartimentos e caminhos que são importantes no ciclo global do mercúrio, e incluem fontes naturais e antropogênicas, assim como re-emissões de mercúrio previamente depositado do ar em solos, águas superficiais e na vegetação. Estima-se

também, baseado em modelos (UNEP, 2013), o estoque global de mercúrio nos compartimentos (em toneladas).

Nos itens seguintes pretende-se explicar os processos de deposição e re-emissão, e as reações de conversão que ocorrem no ciclo do mercúrio.

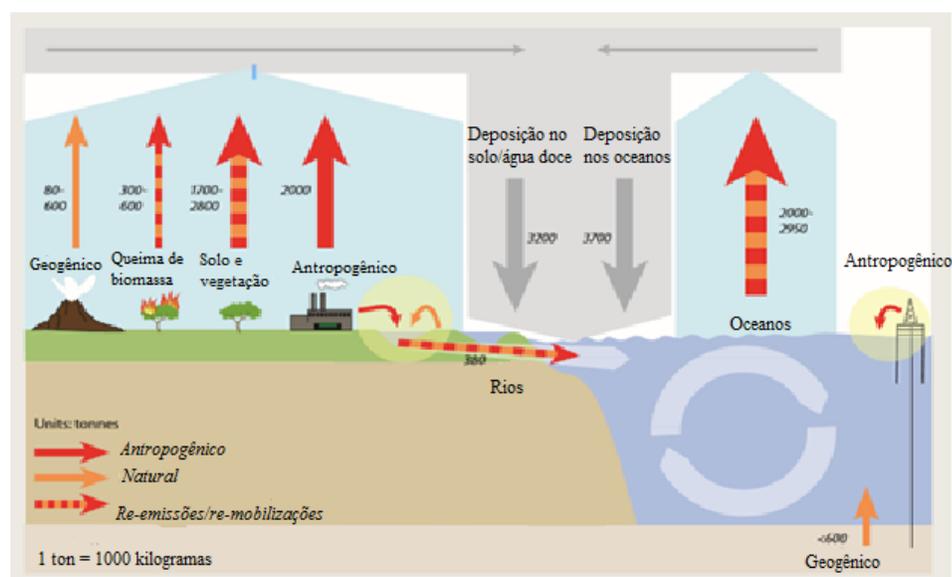


Figura 16 Ciclo global de mercúrio. Adaptado de: UNEP, 2013.

### 3.4.3 Especificação físico-química, transporte e deposição

Nas emissões para a atmosfera, naturais e antrópicas, a forma química predominante do mercúrio (~98 %) é a elementar gasosa ( $Hg^0$ ). A particularidade de existir no ar ambiente predominantemente na fase de vapor (devido à sua elevada pressão de vapor) é uma das características que o distingue de outros metais comumente encontrados na atmosfera, uma vez que os demais se apresentam quase que exclusivamente na fase sólida, associados a partículas em suspensão (aerossóis). A outra característica importante é sua tendência de ser facilmente reemitido para a atmosfera após a deposição nas superfícies. Na fase de vapor, sendo relativamente inerte a outros produtos químicos (ou contaminantes) presentes na atmosfera, e pouco solúvel em água, o mercúrio possui tempo de residência na ordem de um ano na atmosfera (pode chegar até dois anos),

o que lhe confere o conceito de poluente global (SLEMR et al. 1985; LINDQVIST e RODHE, 1985; SCHROEDER e MUNTHE, 1998).

Segundo SCHROEDER e MUNTHE (1998), o mercúrio na atmosfera se apresenta em ambas as formas, particulada ( $Hg_p$ ) e gasosa, em três possíveis estados de oxidação:  $Hg^0$ ,  $Hg^{+1}$ ,  $Hg^{+2}$ . Existe também uma classificação, que foi estabelecida por questões operacionais e que é utilizada pela maioria dos pesquisadores, em seus estudos para referenciar as formas de mercúrio presentes na atmosfera: TGM (mercúrio total gasoso, que é o somatório de todos os compostos gasosos de Hg e do mercúrio elementar gasoso,  $Hg^0$ ); GEM (mercúrio gasoso elementar na fase gasosa  $Hg^0$ ); RGM (mercúrio gasoso reativo na fase gasosa,  $Hg^{+2}$ );  $Hg_p$  (mercúrio particulado,  $Hg^0$  e  $Hg^{+2}$  em partículas atmosféricas).

O mercúrio gasoso elementar  $Hg^0$  é convertido a RGM através de reação em fase gasosa com OH e  $O_3$  (ozônio) e, o RGM também pode ser convertido a  $Hg^0$  pela reação com  $HO_2$ , todavia há alto grau de incertezas quanto às taxas destas reações (GARDFELDT e JONNISON, 2003).

Alguns estudos têm demonstrado que o  $Hg_p$  é formado principalmente a partir de processos de combustão e é encontrado, na maioria dos estudos, em partículas de fração fina com diâmetros abaixo de  $2,5\mu m$  (KVIETKUS, 1994; PIRNONE et al., 1996).  $Hg_p$  associado a partículas grossas ( $> 2,5 \mu m$ ) também foram observados em estudos realizados em áreas urbanas/ industriais (KEELER et al., 1995).

Níveis elevados de RGM na atmosfera são associados com emissões diretas de fontes antropogênicas localizadas, mas também podem ser produzidos por meio da conversão fotoquímica do  $Hg^0$  (KEELER et al., 1995).

As fontes naturais (vulcões e erosão de solos) também podem originar mercúrio associado a material particulado ou aerossóis. A forma química exata do mercúrio particulado é desconhecida, embora a maioria esteja provavelmente ligada à matéria orgânica em suspensão (MOREL, 1998).

Cada uma das espécies possui comportamentos e transporte distintos. O mercúrio elementar na fase gasosa ( $Hg^0$ ) pode ser transportado via aérea durante muito tempo a longas distâncias (dezenas de milhares de quilômetros). Na forma de mercúrio divalente gasoso Hg (II), pode ser carregado até centenas de quilômetros da fonte de emissão. Na forma de mercúrio associado à matéria particulada ( $Hg_p$ ), as partículas podem ser depositadas a distâncias intermediárias, dependendo da

relação entre a massa e o diâmetro do aerossol (SCHROEDER e MUNTHE, 1998). Estas espécies têm um tempo de vida mais curto do que  $Hg^0$  na atmosfera (dias a semanas), e suas concentrações superficiais variam de 1-100  $pg/m^3$ , ambos apresentando percentuais menores que 5 % na atmosfera, ao passo que a espécie  $Hg^0$  apresenta um percentual > 90 %, com concentração média global de cerca de 1,6  $ng/m^3$  na superfície do ar (SCHROEDER e MUNTHE, 1998).

A deposição seca pode ser definida como a transferência de massa das espécies de mercúrio gasoso, aerossol e particulado da atmosfera para a superfície terrestre (aquática e terrestre, incluindo a vegetação) na ausência de precipitação. E a deposição úmida, como a transferência de massa das espécies de mercúrio nas formas gasosa e particulada da atmosfera para a superfície terrestre (aquática ou terrestre) por precipitação. (USEPA, 1997).

Não é possível avaliar qual o processo mais importante, se o seco ou o úmido, que atuam sobre as espécies  $Hg^0$ ,  $Hg(II)$  e  $Hg_p$ , tendo em vista que o fluxo de deposição em local específico dependerá das concentrações individuais de cada espécie (e que é altamente variável para  $Hg(II)$  e  $Hg_p$ ), da presença de outros constituintes atmosféricos envolvidos nos processos de deposição (isto é, aerossóis, ozônio) e o tipo de uso/cobertura/superfície da terra.

No entanto, segundo SCHROEDER e MUNTHE (1998), algumas afirmações importantes sobre a relevância dos diferentes processos de remoção podem ser feitas:

- em ar contendo concentrações elevadas (> ~ 100  $pg/m^3$ ) de  $Hg(II)$  e/ou  $Hg_p$ , estas espécies dominarão a deposição de mercúrio, tanto úmida como seca;
  - em ar contendo concentrações moderadas ou baixas de  $Hg(II)$  e  $Hg_p$ , a deposição úmida de mercúrio irá depender, principalmente da oxidação de  $Hg^0$ , envolvendo ozônio ou outros oxidantes;
  - em áreas de floresta, a deposição seca é igual ou de maior importância do que a deposição úmida.
- Visto que as espécies  $Hg(II)$  e  $Hg_p$  são mais solúveis e têm vida mais curta na atmosfera do que  $Hg^0$ , emissões diretas destas espécies, provenientes de fontes antropogênicas são susceptíveis de serem depositadas em escala regional ao passo que emissões de  $Hg^0$ , por serem mais duradouras, dependerão das reações de oxidação e redução, em tempo mais longo, para posterior deposição (SELIN, 2009).

O transporte de mercúrio é geralmente considerado como fenômeno ambiental de escalas global, regional e local (Expert Panel, 1994). Segundo a USEPA (1997) a escala local é um termo utilizado para descrever a área na qual as emissões circulam em ciclo diurno (geralmente a 100

Km da fonte). As influências locais são caracterizadas por gradientes de concentração de poluentes mensuráveis, com flutuações relativamente grandes nas concentrações de ar, causadas por fatores meteorológicos. E a escala regional é um termo utilizado para descrever a área na qual as emissões circulam em mais de um ciclo diurno (geralmente a 100 a 2000 Km de uma fonte). A escala regional descreve áreas remotas ou distantes de fontes de emissão, de modo que os campos de concentração são bastante homogêneos, sem gradientes mensuráveis.

Além dos processos de transporte e deposição das espécies de mercúrio emitidas diretamente de fontes naturais e antropogênicas, as reações de oxi-redução e de metilação/demetilação complementam a ciclagem do mercúrio nos compartimentos ambientais. A rota inicial de conversão ocorre na atmosfera onde o mercúrio elementar gasoso é a espécie que se apresenta em maior abundância. Como dito anteriormente, esta espécie é praticamente insolúvel e quando emitida para a atmosfera, parte será transportada a longas distâncias, por um longo período de tempo até sofrer reações que a transformará em espécies quimicamente solúveis, ou se ligará a partículas de aerossol atmosférico. A oxidação ocorre pela ação do ozônio ou de outros oxidantes (peróxido de hidrogênio, hipocloritos ou radicais organoperóxidos), com a formação de compostos de mercúrio divalente solúvel ( $\text{Hg}^{+2}$ ), que por sua vez são removidos da atmosfera por precipitação seca e úmida (BROSSET e LORD, 1991; IVERFELDT, 1991; SCHROEDER et al., 1991; SCHROEDER e MUNTHE, 1998; KIM et al., 2006; LINDBERG et al., 2007). Algumas pesquisas estão sendo realizadas para avaliar a possibilidade da oxidação do  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{+2}$  ocorrer através do bromo presente na atmosfera, visto que as reações de oxidação pelo ozônio e radicais  $\text{OH}^\cdot$  parecem não ocorrer sob condições atmosféricas (CALVERT e LINDBERG, 2005; DONOHOUE et al., 2006), ainda que seja a rota preferencialmente referenciada por pesquisadores.

Parte do mercúrio elementar gasoso oxidado a Hg (II) e depositado nos solos por deposição seca e úmida, retorna rapidamente à atmosfera por revolatilização, num processo denominado “reciclagem imediata” (SELIN, 2008). O restante fica sujeito a uma série de reações químicas e biológicas, que dependendo das condições físico-químicas do solo (por exemplo, pH, temperatura e conteúdo húmico do solo), pode vir a formar compostos inorgânicos tais como:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  e compostos inorgânicos de Hg (II) complexados com anions orgânicos (SELIN, 2009). A formação de complexos de Hg (II) com matéria orgânica presente no solo (principalmente ácidos húmicos e fúlvicos), devido à sua afinidade por grupamentos funcionais contendo enxofre (ácidos

fúlvicos), limita a mobilidade para camadas profundas do solo. O mercúrio inorgânico e complexado pode se transferir para os corpos hídricos por meio de processos de lixiviação e erosão dos solos (USEPA, 1997), e a parcela que foi incorporada ao solo será novamente transferida para atmosfera numa escala de tempo milenar (SELIN, 2009).

Parte do mercúrio presente no solo por deposição está preferencialmente disponível também para conversão a metilmercúrio (SELIN, 2009). Estima-se que de 1 a 3 % do mercúrio total presente no solo de superfície seja metilmercúrio, formado por diversos processos microbianos, e os outros 97-99 % podem ser considerados em grande parte complexos de Hg (II) (USEPA, 1997). Tanto estes complexos quanto o metilmercúrio presentes no solo, estão, teoricamente, disponíveis para captação pelas plantas. Todavia, este mecanismo mostra-se de pequena contribuição, a não ser pesquisas realizadas em áreas de extrema contaminação de mercúrio, como em solos próximos a fábricas de cloro-álcalis. Sabe-se que captação por vegetais com folhas é maior do que leguminosas e frutas. Embora não se tenha muita clareza quanto à captação da fonte, se realizada pelo mercúrio Hg<sup>0</sup> da atmosfera ou aquele presente nos solos, sabe-se que na absorção do mercúrio vapor via atmosfera os estômatos das folhas têm grande importância. E desta forma, não se espera que a vida terrestre represente via de exposição significativa de mercúrio em comparação à biota aquática, dulcícola e marinha (USEPA, 1997).

O ciclo do mercúrio nos sistemas aquáticos é de fundamental importância para a abordagem da exposição humana e de outros animais, uma vez que o consumo de peixes e frutos do mar é a principal via de entrada do mercúrio no organismo, na sua forma química mais tóxica, o metilmercúrio.

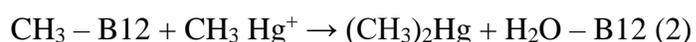
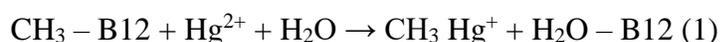
Os principais processos de ciclagem de mercúrio são geralmente semelhantes para todos os sistemas aquáticos. O mercúrio inorgânico na forma dissolvida ou particulado é o tipo de mercúrio dominante na maioria das águas marinhas e doces. A forma elementar gasosa dissolvida representa menos de 30 % do mercúrio total em água, e o metilmercúrio está frequentemente presente em níveis traço, mas pode, em alguns locais, atingir 30 % do mercúrio total. Em geral, entretanto, representa em torno de 10 % do mercúrio total. Em ambientes de água doce e costeiros, o mercúrio inorgânico é transformado em metilmercúrio predominantemente na camada nefelóide de sedimentos e nos oceanos esta conversão ocorre em profundidades intermediárias entre 200 e 1000 m na coluna d'água (UNEP, 2013).

A deposição direta da atmosfera é a via dominante pela qual o mercúrio atinge os oceanos. As exceções são as bacias menores, semifechadas, como o Mar Mediterrâneo ou o Oceano Ártico, onde o escoamento dos rios, a erosão costeira e as correntes oceânicas representam cerca de metade dos insumos de mercúrio (UNEP, 2013).

Nas bacias hidrográficas, a deposição atmosférica também é o principal caminho de entrada de mercúrio, e pode ocorrer também contribuição natural, devida a intemperização de minerais contendo mercúrio no solo (DRISCOLL, 2013). Em ambientes com contaminação hídrica por mercúrio oriundo de fontes industriais, a contribuição antropogênica pode atingir grande proporção.

Além da metilação do mercúrio inorgânico, o processo inverso, a demetilação do metilmercúrio ocorre simultaneamente no ambiente, e ambos processos são importantes para a compreensão da ciclagem do metilmercúrio no ambiente, determinando os níveis de MeHg nos ambientes aquáticos (YANBIN e YONG, 2012).

A conversão de mercúrio inorgânico a orgânico pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbias por meio de processos biológicos ou químicos. Acredita-se que as bactérias redutoras de sulfato sejam os principais agentes metiladores no processo de metilação biótica (COMPEAU e BARTHA, 1985), com a mediação enzimática da metilcobalamina, que é uma coenzima produzida pelas bactérias aeróbias e anaeróbias presentes em quantidades significativas no ambiente. A metilcobalamina transfere um ou dois íons metil (metilcarbânions) para o íon  $\text{Hg}^{+2}$ , produzindo o metil e o dimetilmercúrio, como mostram as reações (1) e (2) (BISINOTI e JARDIM, 2004):



Para ser metilado por bactérias redutoras de sulfato ou para entrar na cadeia alimentar aquática pela ação de fitoplâncton ou bactérias, o mercúrio deve primeiro ser transportado através da membrana lipídica que envolve os organismos unicelulares. A absorção microbiana de mercúrio é, portanto, um passo-chave tanto na sua metilação como na sua bioacumulação (MOREL et al., 1998).

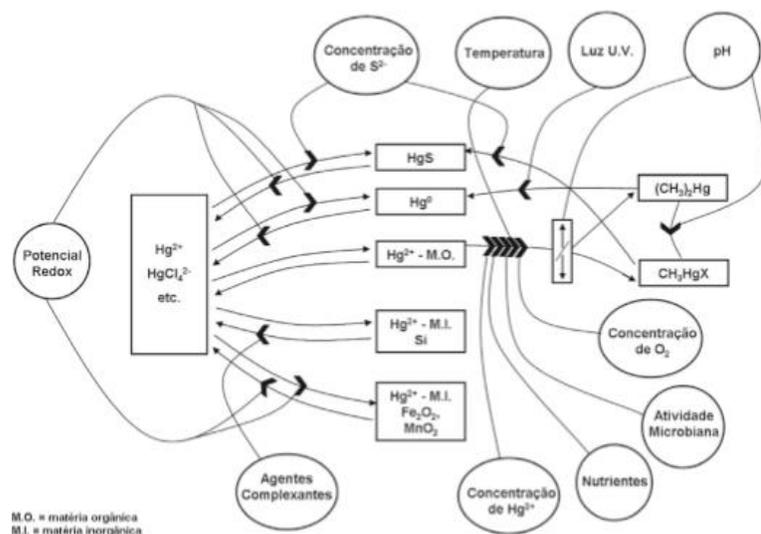
Em concentrações elevadas, o Hg (II) , assim como a maioria dos metais, ingressa nas células via transportadores de cátions transmembranares especializados (proteína transportadora Mer T). Em concentrações baixas, no entanto, a captação celular de mercúrio, ao contrário de outros metais catiônicos, tais como zinco ou cádmio, cujas propriedades de coordenação são semelhantes, parece ser realizada por difusão de complexos de mercúrio solúveis em lípidos através da membrana lipídica (MOREL et al., 1998).

A ligação química no complexo cloromercúrico,  $\text{HgCl}_2$  , é covalente ao vez de iônica, de tal forma que o complexo não possui carga, sendo relativamente não polar e com solubilidade lipídica razoável. E assim como outras espécies lipossolúveis, este complexo se difunde rapidamente através das bicamadas lipídicas, propiciando captação celular eficiente de Hg. O mesmo não ocorre com complexos carregados, como  $\text{HgCl}^{+2}$  ou  $\text{HgCl}_3^-$ . O  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , embora não carregado, se difunde muito lentamente através das membranas (GUTKNECHT et al., 1973).

Assim sendo, tudo indica que o complexo  $\text{HgCl}_2$  é a principal espécie química que determina a captação celular de mercúrio inorgânico em sistemas aquáticos aeróbicos.

Em sistemas anóxicos, a propriedade que controla a química do mercúrio é a extrema afinidade do íon mercúrico por sulfetos (MOREL et al., 1998). A especiação de Hg (II) dissolvido em águas sulfúricas é completamente dominada por complexos sulfúricos e bissulfatos ( $\text{HgS}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HgS}_2\text{H}^-$  e  $\text{HgS}_2^{-2}$ ), mesmo em baixas concentrações de sulfeto total. O complexo de di-bissulfito de mercúrio não carregado,  $\text{Hg}(\text{Hs})_2$  , e os compostos polissulfídricos ( $\text{HgS}_n$ ) igualmente sem carga líquida, se difundem eficientemente através das membranas celulares, e podem ser as espécies químicas dominantes para a metilação em ambientes anóxicos (MOREL et al., 1998).

Há, portanto, alguns fatores ambientais que influenciam no processo de metilação em sistemas aquáticos. A **Figura 17** demonstra a influência dos parâmetros físico-químicos sobre a interconversão das espécies de mercúrio em sistemas aquáticos (MIRANDA et al., 2007).



**Figura 17** Fatores ambientais que afetam a metilação do mercúrio. Fonte: Miranda et al. (2007)

Via de regra, ambientes ricos em matéria orgânica propiciam a metilação abiótica (mais intensa em condições anaeróbias). Além disso, pH ácido e baixos valores de potencial redox também favorecem a formação do metilmercúrio. A presença de elevadas concentrações de substâncias húmicas pode aumentar ou diminuir a produção de metilmercúrio. A presença e concentração de íons cloreto, nitrato, nitrito, sulfato, sulfeto, além de luz solar, queimadas e temperatura também devem ser considerados quando o objetivo é entender a dinâmica do metilmercúrio no ambiente (BISNOTI e JARDIM, 2004).

Em termos de degradação do metilmercúrio, uma possível reação é a sua hidrólise:



que ainda que termodinamicamente favorável é cineticamente impedida, e assim o metilmercúrio é estável em solução aquosa. Contudo, o impedimento cinético desta reação pode ser superado por mecanismos enzimáticos ou fotoquímicos. O metilmercúrio demonstrou ser degradado por algumas bactérias e pela luz. A fotodegradação é provavelmente a principal via de degradação do metilmercúrio em ambientes aquáticos aeróbios com baixas concentrações de mercúrio (< 50 ppm) (MOREL et al., 1998).

E desta forma, as complexas transformações químicas sofridas pelo mercúrio desde sua entrada na atmosfera, majoritariamente, na sua forma gasosa elementar,  $\text{Hg}^0$ , têm como vetor, no final de seu percurso, o homem.

#### 3.4.4 Biocumulação e biomagnificação

Uma vez produzido pelos microorganismos, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar sendo incorporado a quase todas as espécies aquáticas, incluindo o plâncton, peixes herbívoros e carnívoros (MMA, 2013), nessas espécies atingem sua maior concentração nos tecidos de peixes no topo da cadeia alimentar aquática (BERNHARD et al., 1982 apud WHO, 1990).

As espécies mercuriais,  $Hg^0$ ,  $Hg(II)$  e  $(CH_3)_2Hg$  não são bioacumuladas, e isso ocorre porque não são reativas, e portanto não são retidas em bactérias planctônicas e microalgas, ao contrário do metilmercúrio (MOREL, 1998).

A acumulação de metilmercúrio em organismos superiores resulta principalmente da ingestão de alimentos contendo esta espécie, em vez de absorção direta da mesma a partir da água, uma vez que sua concentração em águas é baixa. A estrutura da rede alimentar determina a eficiência da transferência de algas para os predadores (biomagnificação), sendo mais eficiente quanto mais longa for a cadeia (MOREL, 1998).

O fator de bioconcentração (proporção da concentração de metilmercúrio no tecido do peixe em relação à água) está normalmente entre 10.000 e 100.000 (WHO, 1990). A proporção média de metilmercúrio sobre o mercúrio total aumenta cerca de 10 % na coluna d'água para 15 % no fitoplancton, 30 % no zooplancton e 95 % nos peixes (MOREL, 1998).

Nos peixes, o metilmercúrio encontra-se em maior concentração nos tecidos musculares, devido à sua afinidade por grupamentos sulfidrílica, e desta forma, as concentrações mais elevadas de mercúrio são encontradas em tecidos musculares de peixes de topo de cadeia (carnívoros), e conseqüentemente, em populações animais e humana que consomem peixes regularmente (MASON et al., 1994; LACERDA e SALOMONS, 1998).

A permanência do MeHg nos peixes é relativamente alta, devido à lenta mobilização, expressa no longo tempo de meia-vida observado em distintas espécies, que varia geralmente de um a três anos (NASCIMENTO, 2001).

Acrescenta-se que os organismos aquáticos também absorvem compostos de mercúrio inorgânico, todavia, os mecanismos pelos quais os peixes acumulam o metilmercúrio difere do observado para o mercúrio inorgânico (IKINGURA e AKAGI, 1999).

Assim sendo, a ingestão de peixes e frutos do mar significa a maior via de entrada do mercúrio no organismo humano através de sua forma química mais tóxica, o metilmercúrio. Todavia, direta ou indiretamente, o ser humano pode entrar em contato com outras formas químicas, que se apresentarão tão ou mais perniciosas ao organismo do que a forma orgânica, a depender da dose e do tempo de exposição.

As fontes potenciais de exposição da população em geral ao mercúrio incluem a inalação de vapores de mercúrio no ar ambiente, ingestão de água potável e alimentos contaminados e, exposição ao mercúrio através de tratamentos dentários e médicos. A ingestão dietética é a fonte mais importante de exposição ao metilmercúrio, sendo os peixes e outros frutos do mar a principal fonte, como dito anteriormente. A concentração de MeHg em peixes não deve ultrapassar 0,5 mg/kg de mercúrio total (WHO, 1990) para consumo diário de 60 g de peixe, sendo que, em média, 75 a 95 % do mercúrio total se encontra na forma de MeHg (HUCKABEE et al., 1979).

A exposição ao mercúrio elementar a partir de amálgamas dentárias é outra importante fonte de contribuição para a carga total de mercúrio em seres humanos na população em geral (WHO 1990, 1991).

### **3.5 Aspectos Toxicológicos**

Todos os contaminantes descrevem um caminho em organismos vivos, denominado de toxicocinética e explicitam efeitos tóxicos em função da toxicodinâmica. Ou seja, após absorvidos por distintas vias de exposição/absorção, os contaminantes atingem o sistema sanguíneo e são distribuídos pelos diversos tecidos e órgãos e, se em quantidade suficiente (doses internas), demonstram os efeitos em seus órgãos-alvo. A partir de então são eliminados (e seus metabólitos), tendo a corrente sanguínea novamente como um distribuidor. Em geral o metabolismo atua sobre os contaminantes de forma a torná-los polares e, portanto, solúveis em água. Por isto, a principal forma de eliminação de contaminantes e seus metabólitos são pela urina (CASTILHOS, 2017).

### 3.6 Toxicocinética

Os processos de absorção, distribuição, metabolismo e excreção (toxicocinética) que o organismo de um organismo receptor exposto ao mercúrio estará sujeito, são dependentes não somente da forma química em que se apresenta o metal, mas também da via de exposição, que é dependente da presença do mercúrio em determinado compartimento ambiental, do tempo e da duração da exposição (WHO, 1991; NORDBERG et al., 2005).

Existem diferenças fundamentais entre o metabolismo do vapor do mercúrio elementar e do mercúrio mercúrico (inorgânico). O vapor de mercúrio é facilmente absorvido via inalação e penetra nas membranas biológicas devido à característica lipoproteica da membrana, de caráter anfipático ou anfifílico e à sua característica de afinidade com a membrana, mas apresenta um curto tempo de vida devido à rápida oxidação a mercúrio mercúrico, que não consegue ultrapassar as membranas plasmáticas. E, o efeito tóxico observado após a exposição a vapores de mercúrio pode ser atribuído ao íon divalente formado ( $\text{Hg}^{+2}$ ) por meio desta oxidação no tecido (NORDBERG et al., 2005) e sequestro do mercúrio para dentro das células.

Outras particularidades das formas químicas, quando presentes no organismo podem ser brevemente citadas, como, por exemplo, a atração do mercúrio pelos grupamentos sulfidríla, e sua ligação às proteínas nas membranas, e às enzimas; a penetração nos glóbulos vermelhos e posterior ligação à hemoglobina dos compostos mercuriais de alquilo de cadeia curta (por exemplo, metilmercúrio e etilmercúrio); a concentração do metilmercúrio nos eritrócitos (o mercúrio inorgânico não o faz), e o fácil transporte da barreira hemato-encefálica pelo mercúrio elementar e o metilmercúrio, com o metal sendo sequestrado nos corpos densos lisossômicos dos neurônios. Uma quantidade relativamente grande de mercúrio pode acumular-se no cérebro adulto e também no cérebro do feto. (GRAEME e POLLACK, 1998; ASTDR, 1999). Um dado bibliográfico importante sobre a distribuição para mercúrio metálico, inorgânico e orgânico é a identificação dos rins como o órgão com a maior capacidade de bioacumulação do metal (ASTDR, 1999).

### **3.6.1 Absorção**

#### **3.6.1.1 Absorção por inalação**

A inalação representa a via de captação mais importante para o mercúrio elementar, onde cerca de 80 % dos vapores inalados são retidos, quase que inteiramente nos alvéolos pulmonares. Isso se deve a sua alta difusibilidade e expressiva lipossolubilidade. A absorção no sangue, do vapor de mercúrio inspirado, depende de sua dissolução quando passa pela circulação pulmonar. O vapor dissolvido é oxidado a  $Hg^{+2}$ , sob influência da enzima catalase, parte nos glóbulos vermelhos e parte em outros tecidos após difusão (WHO, 1991).

A absorção pulmonar de sais de mercúrio inorgânico é determinada pelo diâmetro da partícula do aerosol inalado. Dependendo de seu tamanho e de sua solubilidade, as partículas poderão ser depositadas e posteriormente removidas ou absorvidas (WHO, 1991).

Não há dados sobre a absorção em seres humanos ou animais após inalação de compostos de fenil- ou metilmercúrio. Entretanto, evidências indiretas indicam que o mercúrio orgânico pode ser absorvido prontamente através dos pulmões (ASTDR, 1999).

#### **3.6.1.2 Absorção por ingestão**

Via oral, a ingestão de mercúrio elementar é praticamente desprezível, o que indica, em ratos, uma absorção menor do que 0,01 %. Em humanos que acidentalmente ingeriram algumas gramas de mercúrio foram observados aumentos dos níveis do metal no sangue (WHO, 1976).

A absorção de sais de mercúrio inorgânico pelo trato gastro intestinal varia com o tipo de sal envolvido; diminuindo à medida que diminui a solubilidade do sal, e pode chegar até 20 % de absorção (USEPA, 1997).

Para o metilmercúrio, tanto em humanos como em animais observa-se alta porcentagem de absorção pelo trato gastrointestinal na ordem de 90 a 100 %, relacionada à sua ingestão, tanto na forma de sais quanto em ligações proteicas, como em peixes, por exemplo (USEPA, 1997).

### 3.6.1.3 Absorção pela pele

O vapor de mercúrio elementar é absorvido através da pele dos humanos a uma taxa média de 0,024 ng Hg/cm<sup>2</sup> (pele) para cada mg/m<sup>3</sup> no ar, o que equivale a menos de 3% da quantidade total absorvida. Todavia, o contato dérmico com mercúrio metálico pode ocasionar aumento significativo nos níveis biológicos do metal (USEPA, 1997).

Segundo NORDBERG et al. (2005), os dados disponíveis na bibliografia sobre a importância da absorção cutânea do mercúrio são insuficientes quando comparados a absorção por inalação sob condições de exposição ocupacional ou farmacêutica.

### 3.6.2. Distribuição

O mercúrio elementar gasoso é distribuído por todo o corpo após a exposição por inalação, e pode atravessar facilmente as barreiras hemato-encefálicas e placentárias devido à sua elevada lipofilicidade, obtendo maior retenção no cérebro (ASTDR, 1999).

A distribuição do mercúrio elementar absorvido é limitada em função, principalmente, da oxidação a íon mercúrico (+2) e pela reduzida capacidade deste íon em atravessar barreiras de membrana (USEPA, 1997). A oxidação ocorre nos glóbulos vermelhos e nos pulmões. No sangue, o mercúrio inorgânico fica ligado a grupos sulfidríla presentes nos eritrócitos e no plasma, numa proporção de aproximadamente 1:1; e a semi-vida em humanos pode variar de 19,7 a 65, 6 dias (USEPA, 1997). Este processo de oxidação é lento, e assim o mercúrio inalado atinge o cérebro (como vapor dissolvido) e tem rápida penetração neste órgão. No cérebro inicia a oxidação a Hg<sup>+2</sup>, que favorece a acumulação neste tecido (USEPA, 1997).

A partir do sangue, o mercúrio oxidado se distribui para o fígado, mas o rim é o órgão preferencial de deposição, apresentando concentrações de ordens de magnitude mais elevadas do que em outros tecidos (ASTRD, 1999). Com o passar do tempo de exposição, a acumulação nos rins pode representar até 90 % da carga corporal total (USEPA, 1997).

A quantidade de mercúrio inorgânico divalente que atravessa as barreiras hemato-encefálica e placentária é menor quando comparado ao mercúrio elementar, em razão da baixa solubilidade lipídica (WHO, 1991).

O metilmercúrio é distribuído por todo corpo, penetrando facilmente nas barreiras hematoencefálicas e placentárias, tanto em seres humanos quanto em animais. O transporte para os tecidos é mediado pela formação de um complexo metilmercúrio-cisteína, que é estruturalmente semelhante a metionina. Estes complexos foram identificados no sangue, fígado e bÍlis de ratos (USEPA, 1997). No sangue, o metilmercúrio é encontrado predominantemente nas células vermelhas. Em humanos, a razão de células vermelhas para plasma é de aproximadamente 20:1. (USEPA, 1997).

Após exposição aguda ao metilmercúrio, a maior parte do mercúrio no cérebro está na forma orgânica. Todavia, em exposições crônicas, uma maior quantidade de mercúrio no cérebro está na forma inorgânica, sugerindo que a taxa de demetilação aumenta com a exposição a longo prazo (USEPA, 1997).

### **3.6.3. Eliminação**

Em seres humanos, a eliminação do mercúrio metálico ocorre pela da urina, fezes e ar expirado, e o mercúrio inorgânico é excretado na urina e nas fezes. As fezes são uma rota principal de eliminação para compostos inorgânicos de mercúrio, mas altas doses agudas aumentam a percentagem de excreção pela da urina (ASTDR, 1999). As secreções salivares, bÍlis e suor podem contribuir para uma pequena porção de eliminação (USEPA, 1997). O vapor de mercúrio presente no sangue pode ser exalado, e a meia-vida para a excreção através dos pulmões é de aproximadamente 18 horas. Cerca de 80 % do mercúrio acumulado no corpo é excretado como mercúrio inorgânico (USEPA, 1997), excretado na urina, como mencionado acima.

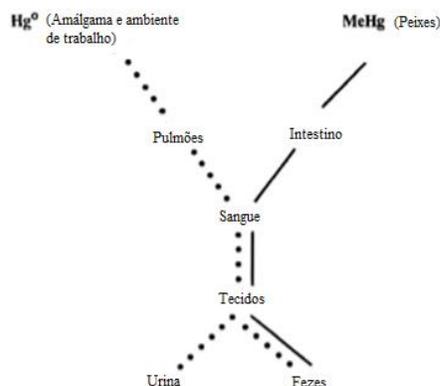
Tanto os compostos inorgânicos como os orgânicos de mercúrio podem ser excretados no leite materno. A excreção urinária de mercúrio pode também refletir a deposição de mercúrio desmetilado nos rins e sua excreção subsequente, quando a exposição a metilmercúrio e ao mercurio inorganico e/ou metálico são simultâneas (ASTDR, 1999).

### 3.7 Monitoramento biológico da exposição a vapor de mercúrio

Como citado anteriormente, o rim é o órgão com a maior capacidade de bioacumulação do mercúrio e a excreção predominante é pela urina, o que a torna o indicador biológico mais adequado à avaliação da exposição humana ao mercúrio gasoso. Para as outras formas químicas do mercúrio, todavia, o monitoramento biológico pode ser realizado também por meio da análise de mercúrio em sangue ou em cabelo (BARREGARD, 1993; ATSDR, 1999).

Após inalação do vapor de mercúrio, este é prontamente absorvido, e os níveis do metal no sangue aumentam rapidamente. Se a exposição cessar, o valor máximo é observado nas primeiras 24 horas da exposição, e diminui até três dias depois. Esta rápida elevação nos níveis após a exposição faz com que o sangue seja um excelente indicador para avaliações de exposições recentes ao mercúrio (BARREGARD, 1993).

Todavia, para avaliação da exposição recente ao mercúrio total pelo sangue (mercúrio orgânico + inorgânico), o consumo de peixes pela população e/ou indivíduo deve ser considerada. Mais de 50 % do mercúrio contido no sangue pode ser metilmercúrio, em populações cujo consumo de peixes e frutos do mar é significativo. A melhor forma de superar este problema é analisando o mercúrio inorgânico e orgânico separadamente, o que nem sempre é possível. Ou analisar o mercúrio presente no plasma e nos eritrócitos, visto que 90 % do mercúrio presente neste último é metilmercúrio. A **Figura 18** demonstra que o mercúrio no sangue apresenta tanto as formas orgânica quanto inorgânica, enquanto que o mercúrio presente na urina reflete, principalmente, a exposição ao mercúrio inorgânico, como explicado a seguir.



**Figura 18** Diagrama mostrando os caminhos preferenciais das espécies  $Hg^0$  e  $MeHg$ . Adaptado de: BARREGARD (1993).

O mercúrio absorvido via inalatória pelos pulmões é, a seguir, transferido para a corrente sanguínea e a partir daí, distribuído para vários tecidos, onde é oxidado a mercúrio inorgânico ( $\text{Hg}^{+2}$ ) e ligado à proteínas, e pode a oxidação também ocorrer nos eritrócitos. Após algum tempo, a maior parte do mercúrio pode ser encontrada nos rins. Como já mencionado, a eliminação ocorre principalmente pelas fezes e urina e, em pequena parcela, pelo suor e exalação. Após exposição de curta duração, o pico nos teores de mercúrio na urina só é detectado após 40 a 60 dias, e por isto considera-se a urina um bom indicador para exposições de médio a longo prazo (BARREGARD, 1993).

Alguns estudos têm demonstrado forte correlação entre os níveis de mercúrio na urina e os níveis de mercúrio elementar no ar, especificamente para baixos níveis de mercúrio no ar, na faixa de interesse para exposições ambientais e de saúde pública ( $< 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  até  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (TSUJI, 2003).

A concentração de *background* de mercúrio na urina tem sido reportada como sendo cerca de  $4\mu\text{g}/\text{L}$ , com um limite superior de  $20 \mu\text{g}/\text{L}$ , embora existam pesquisas que demonstrem valores menores em populações sem exposição, normalmente em crianças (TSUJI, 2003).

### **3.8. Efeitos Tóxicos à Saúde Humana e Limites de Exposição Ocupacionais e Ambientais**

Há diferenças fundamentais entre a exposição ocupacional e a exposição ambiental. Em primeiro lugar, a exposição ocupacional trata da exposição de trabalhadores em ambiente de trabalho, onde podem ser utilizados equipamentos de proteção individual e/ou de controle de emissão de contaminantes no ambiente de trabalho e isto poderá influenciar nos teores de contaminantes no meio ambiente. Ainda, as doses de exposição são em geral elevadas e o tempo de exposição segue o admitido pela legislação trabalhista de cada país. Finalmente, as infrações têm como consequência as sanções previstas em lei.

A exposição ambiental considera a população em geral, o ambiente fora dos espaços do trabalho; e, normalmente, as doses são baixas e crônicas, todos os dias, por toda a vida, ou seja, 365 dias do ano, por 70 anos.

A maior parte dos estudos que geraram conhecimento sobre a toxicidade de contaminantes é oriunda da área ocupacional, enquanto os estudos epidemiológicos são fundamentais para entender a resposta da população à exposição ambiental a determinado contaminante.

A intoxicação por exposição a vapores de mercúrio é denominada hidrargirismo (ou mercurialismo) e inclui uma série de manifestações clínicas. O mercurialismo metálico crônico ocupacional pode ocorrer de forma aguda ou crônica, dependendo do tempo e intensidade de exposição. A forma aguda ocorre quando há exposição a concentrações altas de mercúrio em ambientes confinados, e a crônica ocorre ao longo do tempo e pode se subdividir em duas formas: aquelas cujos sintomas se manifestam no transcorrer da exposição, e aquelas em que os sintomas persistem após cessar a exposição (FARIA, 2003). Em exposições agudas podem ocorrer comprometimentos nos sistemas nervoso, digestivo, respiratório e renal (WHO, 1991). Os sintomas incluem fadiga, febre e tremores, pneumonia química, dores torácicas, e em casos mais graves, edema pulmonar. Esses efeitos são observados para exposição na faixa de concentração de 1,1 a 44 mg/m<sup>3</sup> de vapor de mercúrio de 4 a 8 horas (WHO, 1991). Acredita-se que a exposição a 1,2 mg/m<sup>3</sup> por algumas horas pode causar bronquite química e, logo depois, fibrose pulmonar (SIGEYUKI et al., 2000). Em exposições crônicas podem ser observados os seguintes sintomas: tosse, gengivas inchadas e com sangramento, dificuldade de respirar, vômito (WHO, 1991). Mais importantes são os sintomas associados a efeitos sobre o sistema nervoso central, como irritabilidade, ansiedade, mudanças de comportamento, apatia, perda da autoestima e de memória, depressão, insônia, delírio, cefaleia, dores musculares e tremores, que determinam o eretismo (ou síndrome neuropsíquica). Estes sintomas são observados no transcorrer da exposição, e quando esta cessa, após o afastamento do trabalhador, as manifestações de tremores e gengivite são reduzidas, mas os sintomas relacionados à cognição e as alterações psíquicas podem permanecer, e por vezes até se acentuar (FARIA, 2003).

Via de regra, os órgãos mais afetados pela inalação de mercúrio são o cérebro e os rins. O primeiro tecido a receber o mercúrio no sangue após a absorção nos pulmões é o cérebro. Os rins são afetados consideravelmente, em exposições de duração moderada; e o cérebro é o receptor dominante, a níveis moderados, em exposições de longo prazo (SUZUKI, 1979). Nos rins, grande parte da dose de mercúrio absorvido acumula no córtex renal, e em exposições crônicas, é caracterizado por proteinúria e enzimúria. E estas manifestações podem diminuir a habilidade de

alguns componentes renais em reabsorver água, proteínas e outras substâncias afetando a manutenção do volume e composição dos fluidos sanguíneos dentro dos limites normais (DRAKE et al., 2001). Um agravante importante é a possibilidade de desenvolvimento de doença autoimune renal como consequência da exposição ao mercúrio, a qual não reverte mesmo com a interrupção da exposição e consequente decréscimo de teores de mercúrio no organismo (*Integrated Risk Information System*, USEPA, 2017).

O Decreto nº 3.048 de 6 de maio de 1999 (Ministério da Previdência Social, 1999), que aprova o regulamento da Previdência Social, reconhece o mercúrio como agente patogênico, causador de doença profissional ou do trabalho àquele que se dedica ao “tratamento a quente de amálgamas de ouro e prata para a recuperação destes metais” no Anexo II (XVI-10). E no mesmo decreto, (LISTA A) há a relação de doenças causalmente relacionadas com os respectivos agentes ou fatores de risco denominadas e codificadas segundo a CID-10 (Classificação Internacional de Doenças). Nesta lista, 17 doenças (ou síndromes) relacionadas ao mercúrio e seus códigos são enumeradas, como a seguir : 1) Outros transtornos mentais decorrentes de lesão e disfunção cerebrais e de doença física (F06); 2) transtornos de personalidade e de comportamento decorrentes de doença, lesão e de disfunção de personalidade (F07.-); 3) Transtorno Mental Orgânico ou Sintomático não especificado (F09.); 4) Episódios Depressivos (F32.-); 5) Neurastenia (Inclui "Síndrome de Fadiga") (F48.0); 6) Ataxia Cerebelosa (G11.1); 7) Outras formas especificadas de tremor (G25.2); 8) Transtorno extrapiramidal do movimento não especificado (G25.9); 9) Encefalopatia Tóxica Aguda (G92.1); 10) Encefalopatia Tóxica Crônica (G92.2); 11) Arritmias cardíacas (I49.-); 12) Gengivite Crônica (K05.1); 13) Estomatite Ulcerativa Crônica (K12.1); 14) Dermatite Alérgica de Contato (L23.-); 15) Doença Glomerular Crônica (N03); 16) Nefropatia Túbulo-Intersticial induzida por metais pesados (N14.3); 17) Efeitos Tóxicos Agudos (T57.1).

O limite de tolerância para exposição ocupacional, segundo a Norma Regulamentadora 15 (NR 15) da Portaria 3214, de 1978 de Ministério do Trabalho e Emprego (MTE, 1978) é de 0,04 mg/m<sup>3</sup> (excetuando as formas orgânicas) para jornadas de até 48 horas semanais, e está previsto no Anexo 11. A Norma Regulamentadora 9 (NR 9) - Programa de Prevenção de Riscos Ambientais (PPRA), regulamentada em 1994 adotou o “Nível de Ação” para substâncias químicas, que é um valor acima do qual, ações de prevenção devem ser iniciadas afim de evitar que os limites de exposição sejam ultrapassados. E foi estabelecido que este limite deve ser metade do limite

de tolerância da NR 15, ou seja, 0,02 mg/m<sup>3</sup>. Nos EUA, há diferentes valores para os limites de exposição, dependendo da instituição que os regula. Para OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*), o nível permitido de exposição no ambiente laboral é de 0,1 mg/m<sup>3</sup>, não podendo ser excedido em nenhum momento. Para a *American Conference of Industrial Hygienists* – ACGIH e para *The National Institute for Occupational Safety and Health* - NIOSH, o limite de exposição diária para uma jornada de 8 h de trabalho é de 0,05 mg/m<sup>3</sup> TWA\*.

Para a exposição ambiental, a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) derivou a concentração de referência (RfC) para Hg<sup>0</sup> na atmosfera de 300 ng/m<sup>3</sup> (0,0003 mg.m<sup>-3</sup> de Hg<sup>0</sup>) para população em geral exposta a esse elemento por toda vida (USEPA, 1997). Porém, estudos recentes sugerem que essa concentração de referência deve ser ainda menor para evitar efeitos adversos em sujeitos expostos também ocupacionalmente. Na Comunidade Européia, um grupo de trabalho responsável pela publicação “*Ambient Air Pollution by Mercury (Hg) Position Paper*” propôs valor limite para concentração média anual de Hg<sup>0</sup> de 50 ng/m<sup>3</sup> (0,00005 mg/m<sup>3</sup>) (PIRRONE et al., 2001).

Em ambiente de garimpo de ouro há situações em que a exposição ocupacional se sobrepõe à exposição ambiental e, vice-versa. Muitas vezes, os garimpeiros vivem na mesma área onde trabalham (em pequenas vilas ou em alojamentos), ou em áreas próximas. Ademais, atualmente, diferente do passado, em que a atividade contava com a presença exclusiva de homens, podem ser identificados grupos familiares que residem na área garimpeira. Outra situação comum, que reforça esta sobreposição de exposição é a existência de dormitórios e refeitórios próximos à área de beneficiamento do minério de ouro, onde via de regra, o mercúrio faz parte do processo. Ou seja, além da exposição ocupacional, com respeito aos limites estabelecidos por normas trabalhistas, ocorre a exposição continuada durante as refeições e horas de descanso.

### 3.9 Tecnologias

Algumas tecnologias foram desenvolvidas e aprimoradas no Brasil e no mundo, para controle da emissão e da exposição de trabalhadores aos vapores de mercúrio em áreas garimpeiras.

---

\* TWA – Time Weighted Average - é a concentração média ponderada pelo tempo para uma jornada normal de 8 horas diárias e 40 horas semanais, à qual a maioria dos trabalhadores pode estar repetidamente exposta, dia após dia, sem sofrer efeitos adversos à saúde.

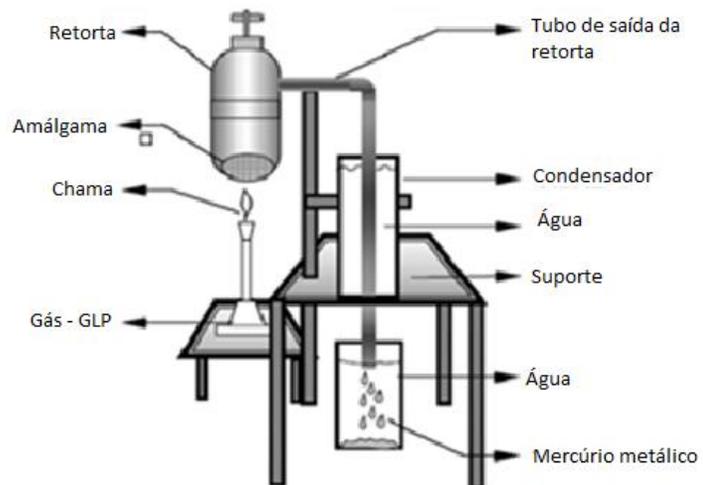
No Brasil, o Projeto Poconé realizado em 1989 (VEIGA, 1991), o Programa de Orientação Técnica ao Pequeno Produtor de Ouro – POT em 1995 (SAMPAIO e SANTOS, 2014) e o Projeto Orientação Técnica à Reserva Garimpeira Peixoto de Azevedo em 1997 (SANTOS, 2014) foram alguns projetos realizados pelos Centro de Tecnologia Mineral, com esta finalidade. Nestas publicações, a maioria dos pesquisadores enfatizam que a etapa inicial de concentração gravítica deve ser otimizada para melhor beneficiamento do minério, e conseqüentemente, menor uso de mercúrio no passo final. Para tal, a escolha do tipo de concentrador deve ser adequada à granulometria do minério de ouro, visto que sob este aspecto, há diferenças significativas de uma região para outra, e nem sempre é utilizado equipamento concentrador que melhor atende ao material mineral de uma dada província geológica (LINS e FARID, 1992; BRAGA, 2014).

Quanto à utilização de mercúrio e a degradação térmica do amálgama, algumas medidas podem ser adotadas para minimizam o contato e as emissões de mercúrio para os garimpeiros e para a atmosfera, como: a utilização de sistemas fechados (tambores amalgamadores); uso de seringas ao invés de panos para espremer o excesso de mercúrio do amálgama e retortas.

A retorta permite que a decomposição térmica do amálgama mercúrio/ouro seja realizada em sistema fechado, com posterior recuperação do mercúrio através da condensação dos vapores. Há vários modelos de retortas, baseadas no mesmo princípio, com mudanças apenas no desenho e no tamanho. A **Figura 19** demonstra a RETORCET, uma retorta que foi desenvolvida pelo CETEM, e a **Figura 20**, a ilustração de seu funcionamento.



**Figura 19.** Retorta desenvolvida pelo CETEM - RETORCET



**Figura 20** Desenho esquemático da RETORCET

Há uma grande variação no percentual da eficiência de retortas utilizadas em áreas garimpeiras, segundo registros bibliográficos, que pode variar de 10 % a 97 % (BRAGA e ARAUJO, 2007; CANEPA, 2005 apud BROOKS et al., 2007). Emissões significativas de mercúrio para a atmosfera durante o processo de queima foram detectadas com a utilização de retorta (SOUZA e CASTILHOS, 2017; SOBRAL et al., 2017). Além disso, foi demonstrado que há arraste de ouro durante a queima; sendo este um dos principais motivos pelos quais há resistência dos garimpeiros à utilização deste equipamento (HRUSCHKA, 2001).

Em algumas áreas de MAPE observa-se a utilização de máscaras de proteção durante o processo de queima, que dura em média, 10 minutos. Todavia, os teores elevados de mercúrio gasoso permanecem no ambiente por mais de 30 minutos. Ademais, os filtros para contenção dos vapores não são trocados regularmente. A concentração máxima suportada por uma das marcas de cartuchos comercializados no Brasil é de 4 mg/m<sup>3</sup> (cem vezes acima do limite de tolerância), segundo as informações do fabricante. Os testes realizados para verificação do tempo de saturação, demonstram que uma concentração de 20 mg/m<sup>3</sup> é capaz de saturar o filtro em 8 horas (Boletim Técnico 3M). Medições realizadas em garimpos durante a queima de amálgama, demonstraram o valor médio de 0,39 mg/m<sup>3</sup>, dez vezes acima do limite de tolerância (OLIVEIRA et al., 2004), o que significa que os filtros deveriam ser descartados depois de, no máximo, cinquenta vezes de utilização, durante o período de 10 minutos de queima. Todavia, os garimpeiros que utilizam máscaras, não possuem esta informação, e não sabem precisar o tempo exato da troca de filtros.

Outro mecanismo utilizado para a contenção de vapores de mercúrio gasoso proveniente da queima é a utilização de capelas com exaustão e a condensação do mercúrio em recipientes plásticos contendo água, como demonstra a **Figura 21**. Porém, pode-se observar que alguns sistemas são acionados somente durante o tempo da queima (10 minutos), o que acarreta na manutenção dos vapores tóxicos no ambiente, além da condensação de mercúrio nas paredes da capela.



**Figura 21** Capela com sistema de exaustão e recipiente para contenção de vapores de mercúrio

Além da utilização de retortas, máscaras e capelas com sistemas de exaustão, outro artifício utilizado na MAPE do estado de Mato Grosso são tanques para acomodar os resíduos minerais provenientes da amalgamação. Nestes tanques, a ganga fica ao ar livre e depois de seca é armazenada em sacos plásticos. Acrescenta-se que nestas localidades a temperatura ambiente é alta, o que favorece a emissão de vapores de mercúrio destes tanques para o ambiente, de forma constante.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Descrição das áreas de estudo para avaliação quantitativa de mercúrio gasoso**

Os locais de amostragem foram identificados como: garimpo 1, garimpo 2, garimpo 3, garimpo 4 e garimpo 5.

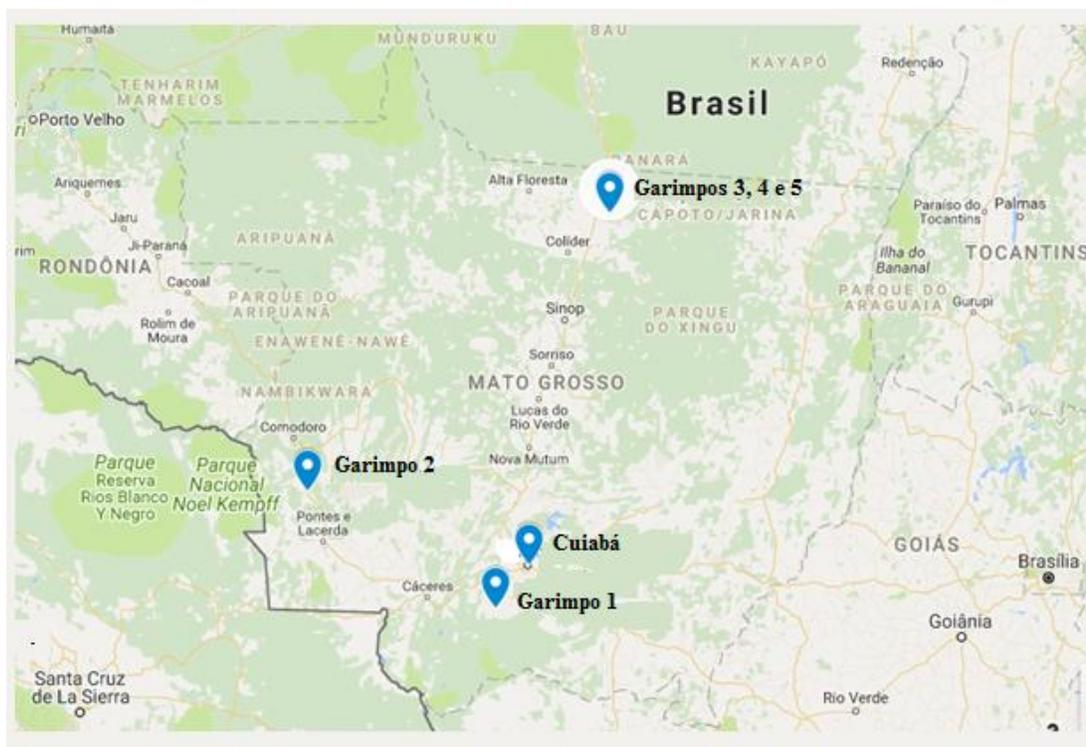
O garimpo 1 está localizado no município de Poconé, microrregião do Alto Pantanal, na borda setentrional do Pantanal mato-grossense, distante 104 Km de Cuiabá. Possui área geográfica de 17260,86 km<sup>2</sup> e coordenadas 16°15'24'' S, 56° 36'24'' W. É a região de mais baixa altitude do estado de Mato Grosso; 144 m. O clima predominante na região é o clima tropical do Pantanal, quente e úmido do tipo Aw (Köppen), com frequência de temperaturas superiores a 38° C durante o verão. As temperaturas médias anuais das máximas e das mínimas situam-se em torno de 32° C

e 20° C, respectivamente. O regime de chuvas é tropical, com duas estações, uma seca entre os meses de maio a setembro e outra chuvosa entre os meses de outubro a abril. A precipitação média anual acusa valores em torno de 1700 mm. (SEPLAN, 1990; SEPLAN, 2005)

O garimpo 2 situa-se no município de Nova Lacerda, na microrregião do Alto Guaporé, a sudoeste de Mato Grosso, distante 571 km de Cuiabá. Possui área geográfica de 4734,16 km<sup>2</sup> e as seguintes coordenadas geográficas: 14°28'19'' S; 59°34'48'' W. A região apresenta clima tropical alternadamente seco e úmido, com médias de 22°C, com invernos secos e verões chuvosos. A média pluviométrica anual gira em torno de 1500 mm (SEPLAN, 1990; SEPLAN, 2005; SANTOS, 2012).

Os garimpos 3, 4 e 5 situam-se no município de Peixoto de Azevedo, no extremo norte de Mato Grosso, divisa ao sul do estado do Pará, e ocupa parte da borda sul da Amazônia Legal brasileira. A localidade apresenta as seguintes coordenadas geográficas: 10°14'51'' S; 54°50'10'' W e área de 14398,66 km<sup>2</sup>. O município está a uma altitude de 346 m e a distância de 692 km de Cuiabá. O clima é úmido e quente, com médias anuais em torno de 24° C. A precipitação é elevada, acima de 2200 mm anuais, mas com estação seca de cerca de três meses (SEPLAN 2005; BRITALDO, 1998).

A **Figura 22** demonstra a localização dos garimpos no estado de Mato Grosso.



**Figura 22** Localização dos garimpos no estado de Mato Grosso. Fonte: Google Maps

## 4.2 Amostragem

As amostragens foram realizadas nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2016, que totalizou 17 pontos de coleta, como mostra a **Tabela 1**.

A duração média de amostragem em cada um dos pontos foi de 10 minutos.

**Tabela 1.** Identificação e data dos pontos de amostragem nos estados de Mato Grosso

Cidade	Localização/Descrição	Ponto	Data
<b>Garimpo 1</b>	Entrada do <b>Garimpo 1</b> (durante o percurso ~10 km)	01	26.01
	Tanques de rejeito de amalgamação	02	26.01
	Central de amalgamação (lado de fora com a porta fechada)	03	26.01
<b>Garimpo 2</b>	Estrada de acesso ao <b>Garimpo 2</b> (durante o percurso~ 15 km)	04	28.01
	Na vila garimpeira	05	28.01
	Dentro do galpão da cooperativa, onde há a queima de amálgama	06	28.01
	Próximo à capela de queima de amálgama	07	28.01
	Escritório de pesagem do amálgama	08	28.01
	Escritório de pesagem dos lingotes de ouro (com ar condicionado e porta fechada)	09	28.01
	Área externa – tanques de rejeitos da concentração em tambor amalgamador	10	28.01
	Tanque de rejeitos totais de amalgamação	11	28.01
<b>Garimpo 3</b>	Central de amalgamação	12	01.02
	Almoxarifado	13	01.02
	Alojamento	14	01.02
	Saída do garimpo (a 10 minutos)	15	01.02
<b>Garimpo 4</b>	Central de amalgamação	16	02.02
<b>Garimpo 5</b>	Central de amalgamação	17	02.02

Dentro das áreas garimpeiras, as amostragens foram realizadas nas localidades (ou nas proximidades) onde há concentração e queima de mercúrio, a saber: central de amalgamação, (onde é feito o amálgama Hg-Au, em tambores amalgamadores), nos tanques de rejeitos de mercúrio, nos locais onde há capelas para queima do amálgama e fusão do ouro. Na ocasião da amostragem, nenhum dos garimpos estava operando nas centrais de amalgamação, e assim sendo a concentração de mercúrio medida representa aquela presente no ambiente, no momento da coleta, sem incrementos pontuais da atividade.

No garimpo 1 foram realizadas amostragens durante o percurso até a entrada do garimpo (Ponto 1), e em outras duas localidades dentro da área: Ponto 2 – próximo aos tanques de rejeitos de amalgamação; Ponto 3- do lado de fora da central amalgamadora, que possui um tambor

amalgamador e um espaço reservado com balança para pesagem do amálgama. No momento da coleta, este espaço estava fechado e as medidas foram realizadas com a porta fechada.

No garimpo 2 foram realizadas amostragens na estrada de acesso, por um percurso de aproximadamente 15 km (Ponto 4). Dentro do garimpo, as amostragens foram realizadas na vila garimpeira onde há 50 residências, com aproximadamente 100 moradores (Ponto 5) e na central de amalgamação, onde foram monitorados cinco pontos (Ponto 6 a 11), a saber: dentro do galpão da cooperativa, onde há a queima de amálgama (Ponto 6); próximo à capela de queima de amálgama (Ponto 7); no escritório de pesagem do amálgama (Ponto 8); dentro do escritório de pesagem dos lingotes de ouro (com ar condicionado e porta fechada) (Ponto 9); na área externa, próximo aos tanques de rejeitos (Ponto 10); nos tanque de rejeitos totais de amalgamação (Ponto 11). A concentração média relativa às amostragens da vila residencial refere-se às coletas realizadas na rua principal da vila, onde há casas, um bar, um armazém e o restaurante da cooperativa de garimpeiros, local de encontro dos moradores.

Os garimpos 3, 4 e 5 foram realizadas amostragens na central de amalgamação (Ponto 12), no almoxarifado (Ponto 13) e alojamento dos garimpeiros (Ponto 14), assim como na estrada de acesso (Ponto 15).

Nos garimpos 4 e 5 foram feitas coletas apenas na central de amalgamação (Pontos 16 e 17).

Os dados brutos gerados foram avaliados em média, desvio padrão e mediana. Os teores mínimos e máximos também foram selecionados, e a análise destes resultados foi feita considerando a contribuição dos teores de mercúrio gasosos para as áreas garimpeiras.

### **4.3 Determinação quantitativa de mercúrio total gasoso**

A quantificação de mercúrio gasoso foi realizada utilizando-se o equipamento RA-915+ LUMEX – Portable Mercury Vapor Analyzer, que consiste de um Espectrômetro de Absorção Atômica com corretor Zeeman (**Figura 23**). A operação do RA-915+ é baseada na espectrometria de absorção atômica Zeeman, utilizando a modulação de alta frequência da polarização da luz

(ZAAS-HFM). Uma fonte de radiação (lâmpada de mercúrio) é colocada num campo magnético permanente e a linha de ressonância de mercúrio  $\lambda = 254 \text{ nm}$  é dividida em três componentes Zeeman polarizados ( $\pi$ ,  $\sigma^-$  e  $\sigma^+$ , respectivamente). Quando a radiação se propaga ao longo da direção do campo magnético, um fotodetector detecta apenas a radiação dos componentes  $\sigma^-$ . Quando o vapor de mercúrio está ausente da célula analítica, as intensidades de radiação de ambos os componentes  $\sigma$  são iguais. Quando os átomos absorventes aparecem na célula a diferença entre as intensidades dos componentes  $\sigma$  aumenta à medida que a concentração de vapor de mercúrio cresce. Os componentes  $\sigma$  são separados no tempo pelo modulador de polarização. O deslocamento espectral das componentes  $\sigma$  é significativamente menor do que as larguras das bandas de absorção molecular e dos espectros de dispersão, e portanto, as possíveis interferências espectrais de absorção não afetam as leituras do analisador.

Este equipamento permite a realização de leituras em tempo real, com limite de detecção de  $0,02 \text{ ng/m}^3$  e limite de quantificação de  $0,3 \text{ ng/m}^3$ . Nas áreas garimpeiras visitadas no estado de Mato Grosso foram realizadas leituras em cada um dos pontos de amostragem de acordo com o tempo disponibilizado pelos responsáveis dos garimpos, estabelecendo o mínimo de 10 minutos de medição ininterrupta em cada ponto.

O equipamento foi programado para realizar uma leitura média a cada 10 segundos, o que equivale a seis medidas por minuto.



**Figura 23** LUMEX – Portable Mercury Vapor Analyzer

#### 4.4 Determinação dos teores de mercúrio total de queima de amálgama com o uso de retorta

A eficiência de um modelo de retorta utilizada em garimpos foi avaliada em laboratório utilizando o mesmo equipamento da presente dissertação. E o valor médio obtido foi utilizado para discussão do presente trabalho (SOUZA e CASTILHOS, 2016; SOBRAL et al., 2017).

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta a localização dos pontos, o horário inicial de monitoramento e o tempo de duração das medidas, assim como os teores médios, mediana, máximos e mínimos, com sessenta determinações por ponto (n=60).

**Tabela 2.** Descrição dos pontos, valor de médias, mediana, mínimos e máximos de mercúrio gasoso total (ng/m<sup>3</sup>) nos pontos de amostragem (n=60).

Localização	Ponto	Hg (ng/m <sup>3</sup> ) média ± dp	Mediana	Min.	Max.
Entrada do <b>Garimpo 1</b>	01	72,5 ± 1,31	73	70	74
Tanques de rejeito amalgamação	02	125,7 ± 34,6	117	74	198
Central de amalgamação	03	52.215 ± 37.580,5	41.100	3500	124.000
Estrada <b>Garimpo 2</b>	04	6,8 ± 4,01	8	0	13
Vila garimpeira	05	144 ± 0,11	144	144	144
Galpão-queima de amálgama	06	548,2 ± 337,2	593	29	1694
Próximo à capela de queima	07	8132,2 ± 6958,2	5169,5	1636	31.760
Local de pesagem do amálgama	08	13.644,1 ± 2114,6	13.750	8689	18.110
Local de pesagem dos lingotes de ouro	09	4258,3 ± 535,5	4359	1424	4630
Tanques de rejeitos da concentração em tambor amalgamador	10	488,3 ± 134,4	513	129	692
Tanque de rejeitos totais amalgamação	11	431,8 ± 531,6	167	27	1893
<b>Garimpo 3</b> – Central de amalgamação	12	937 ± 311,3	966,5	187	1409
Almoxarifado	13	1152,8 ± 293,4	1192	440	1542
Alojamento	14	1503,1 ± 99,8	1548,5	1248	1582
Saída do garimpo (a 10 minutos)	15	135 ± 2,9	135,5	126	139
<b>Garimpo 4</b> – Central de amalgamação	16	1269 ± 1134,9	886	36	5729
<b>Garimpo 5</b> – Central de amalgamação	17	12.674,5 ± 200,6	12.731	11.814	12.845

Todos os cinco garimpos estudados apresentaram teores de mercúrio gasoso acima da média anual de 1000 ng/m<sup>3</sup> para exposição pública, sugerida pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000) e da concentração tolerável para exposição a longo prazo à inalação de vapores de mercúrio de 200 ng/m<sup>3</sup> (WHO, 2007), nas áreas próximas à queima do amálgama (pontos 03, 07, 08, 09, 12, 16 e 17). O mesmo ocorreu no almoxarifado e alojamento do garimpo 3 (pontos 13 e 14), devido à proximidade com central de amalgamação. No garimpo 1 (ponto 03) o teor médio de mercúrio gasoso encontrou-se acima do limite da NR 15 (40.000 ng/m<sup>3</sup>). Acrescenta-se a isso, que a amostragem foi realizada sem que houvesse queima de amálgama no momento da realização das medidas; o que enfatiza a persistência deste metal na atmosfera.

As centrais de amalgamação, no estado de Mato Grosso, foram implementadas na década de 90 pela Secretaria de Meio Ambiente como medida legal para reduzir os impactos no ar e na água, em função da utilização de mercúrio nos garimpos. Segundo o Manual de Procedimentos para Licenciamento de Atividades Mineradoras (FEMA, 1997), a amalgamação deve ser realizada em circuito fechado, com instalações próprias e isoladas de outros sistemas. Todavia, notou-se que o isolamento dos sistemas proposto pela norma, faz com que os teores de mercúrio fiquem confinados em determinada área, aumentando a exposição do trabalhador que ali desenvolve suas funções. No ponto 09, por exemplo, a pesagem dos lingotes de ouro é realizada dentro de uma sala que também serve de escritório. Este ambiente fica fechado na maior parte do dia, com ar condicionado ligado, e com um trabalhador sempre presente, apresentando teor médio elevado de 4359 ng/m<sup>3</sup>, acima do limite da concentração tolerável para exposição a longo prazo à inalação de vapores de mercúrio de 200 ng/m<sup>3</sup> (WHO, 2007).

No garimpo 1, ainda que a coleta tenha sido realizada do lado de fora da central amalgamadora, com a porta fechada, apresentou a maior concentração média e máxima de mercúrio na atmosfera deste estudo. Dentro da central há um tanque aberto contendo mercúrio com uma camada de água superficial e, possivelmente, a presença do metal neste local confinado é responsável pela emissão de altos teores.

No garimpo 2, o teor médio de 144 ng/m<sup>3</sup> foi medido na rua principal da vila, onde há casas, um bar e o restaurante do garimpo. Este valor é superior à maior média de 13,5 ng/m<sup>3</sup> encontrada na China, que possui as maiores concentrações de mercúrio a nível mundial (WANG et al., 2007).

Considerando que nesta localidade não há outra fonte de emissão antropogênica, estes teores são provenientes da atividade garimpeira e podem comprometer a saúde dos moradores a longo prazo. Pode-se observar que a concentração de mercúrio aumenta na medida em que há a aproximação da vila garimpeira: a estrada de acesso ao garimpo, com distância aproximada de 5Km apresentou teor médio de  $7 \text{ ng/m}^3$  (ponto 4), e na vila residencial, o teor médio apresenta o valor de  $144 \text{ ng/m}^3$ . O mesmo ocorreu nos garimpos 1 (ponto 01) e 3 (ponto 15). Quanto mais próximo do garimpo e das centrais amalgamadoras, onde há a estocagem de mercúrio e queima do amálgama, maior é a concentração detectada, e vice-versa.

No garimpo 2 também foram realizadas medições nos tanques de rejeitos de amalgamação (água, mercúrio e resíduo mineral) e no tanque de resíduos totais (resíduo mineral seco), a aproximadamente 1m de altura (pontos 10 e 11). Os valores médios estão próximos, ainda que a mediana tenha apontado menor valor para o ponto 11, em função da grande variabilidade de dados. Isso pode ter uma explicação em função da presença de calor intenso sobre este tanque, ao contrário do outro, que fica em uma área coberta. A incidência do sol e de alta temperatura no momento da amostragem ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) pode ter contribuído para a emissões irregulares neste ponto, visto que a pressão de vapor aumenta na medida que a temperatura se eleva. Medidas realizadas em tanques com resíduos secos em áreas garimpeiras de Poconé, MT também demonstraram valores elevados, na faixa de 6000 a  $132.000 \text{ ng/m}^3$  (Oliveira et al., 2004).

Monitoramento das emissões de mercúrio gasoso deve ser realizado de forma mais sistemática nas áreas garimpeira, a fim de avaliar a concentração média durante o processo produtivo, por uma quantidade de horas mais representativa.

Os sistemas de exaustão, limpeza e estocagem de mercúrio também deveriam ser analisados quanto a sua eficiência no controle da emissão para a atmosfera. Da mesma forma, avaliações clínicas deveriam ser realizadas periodicamente nos trabalhadores de todos os garimpos e moradores da área garimpeira (garimpo 2), uma vez que índices elevados, acima do valor limite para exposição ocupacional da NR 15 ( $0,04\text{mg/m}^3$ ) e da OMS ( $50\mu\text{g/m}^3$ ) foram detectados, o que pode ser considerado um fator de risco para a população.

Ensaio realizado em laboratório para avaliar a eficiência de um tipo de retorta comumente utilizada em áreas de garimpo demonstrou que há emissão de vapores de mercúrio durante o

processo de queima de amálgama de prata e mercúrio (SOUZA e CASTILHOS, 2016). Este trabalho foi feito em condições controladas, dentro de uma capela com exaustão. O amálgama feito com prata e mercúrio (a prata foi utilizada por falta de ouro), em proporções, de 1:4 foi levado a queima a 400°C, temperatura que se mostrou ideal para o a decomposição térmica do amálgama, por um tempo médio de 20 minutos. A concentração média obtida durante o processo de decomposição e condensação dos vapores de mercúrio foi de 15807,60 ng/m<sup>3</sup> e a concentração máxima de 26320 ng/m<sup>3</sup> foi detectada no final da condensação do mercúrio. Estes dados demonstram teores elevados de mercúrio, acima dos parâmetros de referência sugeridos pela OMS, de 200 ng/m<sup>3</sup> para exposições a longo prazo (WHO, 2000) e de 1000 ng/m<sup>3</sup> para exposição pública anual (WHO, 2007). Acrescenta-se que estes valores foram detectados utilizando sistema de exaustão durante todo o processo de decomposição térmica, e com a retorta fechada; o que não ocorre nos garimpos que utilizam este equipamento, uma vez que a orientação que é fornecida para os usuários é que o sistema os protege dos vapores tóxicos. Estes resultados são confirmados em estudos pretéritos. Em monitoramento realizado no ano de 1998, no município de Poconé, MT, demonstrou-se que, em dois de nove garimpos estudados, os teores de mercúrio ultrapassaram os limites de tolerância da NR15, mesmo com o uso de retortas, quando medidos a uma distância de 5 a 15 m da queima. E quando medidos próximo às retortas, os teores encontrados em oito garimpos ultrapassaram os limites de tolerância, apresentando valor médio maior que 392.000 ng/m<sup>3</sup> (OLIVEIRA et al., 2004). Da mesma forma, valores médios de 92.000 e de 15.000.000 ng/m<sup>3</sup> foram reportados quando medidos durante a queima de amálgama, com e sem a utilização de retortas, respectivamente, em regiões garimpeira de Rondônia (LODENIUS e MALM, 1998). Através destes dados é evidente que há a diminuição dos teores de mercúrio quando a retorta é utilizada. Porém, as concentrações resultantes ainda se encontraram bem acima daquelas indicadas pela legislação brasileira (NR 15) e pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000).

## 6 CONCLUSÃO

Na área garimpeira, todos os cinco garimpos estudados apresentaram teores de mercúrio gasoso acima da média anual de 1000 ng/m<sup>3</sup> para exposição pública, sugerida pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000) e da concentração tolerável para exposição a longo prazo à inalação de vapores de mercúrio de 200 ng/m<sup>3</sup> (WHO, 2007). Estes valores foram detectados nas áreas próximas à queima do amálgama (pontos 03, 07, 08, 09, 12, 16 e 17), o mesmo ocorrendo no almoxarifado e alojamento do garimpo 3 (pontos 13 e 14), devido à proximidade com central de amalgamação, e no garimpo 1 (ponto 03), onde o teor médio de mercúrio gasoso encontrou-se acima do limite da NR 15 (0,04µg/m<sup>3</sup>).

Isso demonstra o quanto que os vapores emitidos do mercúrio são persistentes no ambiente, uma vez que as coletas tenham sido realizadas em dias sem queima de amálgama. Pode-se considerar que as médias obtidas refletem o valor de *background* destas regiões, em níveis de concentração inseguros para a população envolvida.

Ainda que o estado de Mato Grosso possua normas para o licenciamento das atividades mineradoras, dentre as quais a delimitação do espaço físico nos garimpos, para a utilização de mercúrio, nas chamadas “centrais de amalgamação”, e que isso seja um ponto positivo com relação a outros estados que não o possuem, algumas melhorias podem ser propostas.

A utilização de retortas, os sistemas de exaustão e máscaras de proteção individual devem ser avaliados, com estudos mais sistemáticos quanto à eficiência e validade destes equipamentos. Da mesma forma, os resíduos minerais contendo o mercúrio em tanques e a estocagem do metal nas centrais de amalgamação são fontes de emissão de mercúrio gasoso para o ambiente, expondo os trabalhadores que ali se encontram. Pelo mesmo motivo, outra situação que também deveria ser considerada é a presença de alojamentos e refeitórios próximos a estas áreas, que favorece exposição contínua, além da laboral.

Embora exista um arcabouço legal no Brasil, que estabelece normas e procedimentos específicos para a exploração mineral de área garimpeira e que reconheça socialmente o trabalhador desta atividade, carece de bases educacionais e de saúde.

Não há no Brasil um plano de ação voltado especificamente para o atendimento à saúde dos trabalhadores de garimpo, cuja forma de vida e de trabalho é muito peculiar. Muitas das doenças presentes em áreas garimpeiras e outras decorrentes da atividade sob o ponto de vista social apresentam sintomas que se confundem com a intoxicação por mercúrio, e desta forma ocorrem subnotificações de doenças decorrentes da utilização do metal, especificamente. Igualmente, as campanhas de esclarecimento quanto aos efeitos deletérios do mercúrio são realizadas pontualmente, muitas vezes por grupos de pesquisa independentes, ou por associações e cooperativas de mineradores. Em algumas localidades, as cooperativas têm realizado trabalho importante de conscientização quanto da utilização de mercúrio em área garimpeira, mas este esforço mostra-se insignificante frente à grande quantidade de trabalhadores desta atividade que estão espalhados pelo Brasil.

A Convenção de Minamata propõe a adoção de estratégias para redução da exposição de mercúrio, liberação e emissões, e incentiva trocas de informações entre instituições de várias esferas para que esses objetivos sejam alcançados, o que inclui a utilização de tecnologias livres de mercúrio. No âmbito da saúde, encoraja as partes envolvidas a desenvolverem programas de educação, prevenção, diagnósticos e tratamento às pessoas que trabalham com mercúrio. E talvez este seja um bom momento para que os atores que militam sobre a questão garimpeira somem seus esforços em prol da diminuição ou banimento do mercúrio desta atividade.

Com os resultados obtidos espera-se colaborar para atualização dos dados das emissões da MAPE no Brasil, e conseqüentemente, para ações que direta ou indiretamente possam vir a reduzir a liberação de emissões de mercúrio para a atmosfera, contribuindo para alcançar o objetivo 12 dos ODS e também da Convenção de Minamata.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACGIH - AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. **Threshold limit value for chemical substances and physical agents and biological exposure indices**. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio, 1997.

ALMEIDA, M.D.; MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M.; LACERDA, L.D. Methodology optimization and application for measure of gaseous elemental mercury in the Amazon atmosphere. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. 19(7): 1290-1297, 2008.

AMOUROUX, D., WASSERMAN, J.C., TESSIER, E., DONARD, O.F.X. Elemental mercury in the atmosphere of a tropical Amazonian forest (French Guiana). **Environmental Science & Technology**. 33, 3044-3048, 1999.

ARAUJO, P.C.; CASTILHOS, Z.C. Técnicas analíticas para determinação de mercúrio orgânico e inorgânico em amostras ambientais e biológicas no LEMA/CETEM. In. Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 1, Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro, 2007.

ARTAXO, P., DE CAMPOS, R.C., FERNANDES, E.T., MARTINS, J.V., XIAO, Z.F., LINDQVIST, O., FERNANDEZ JIMENEZ, M.T. & MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**. 34, 4085-409, 2000.

ASTDR- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for mercury**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology/Toxicology Information Branch. Atlanta, Georgia, 1999.

BARREGARD, L. Biological monitoring of exposure to mercury vapor. **Scand J Work Environ Health** 19(1):45-49, 1993.

BASTOS, W.R. **Ocorrência ambiental do mercúrio e sua presença em populações ribeirinhas do Baixo Rio Madeira – Amazônia**. Tese de doutorado, Instituto de Biofísica, UFRJ, Rio de Janeiro, 111p., 2004.

BISINOTI, M.C.; JARDIM, W. O comportamento do metilmercúrio (METILHg) no ambiente. **Química Nova**, Vol. 27, No. 4, 593-600, 2004.

BOENING, D.W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v.40, p. 1335-1351, 2000.

BOLETIM TÉCNICO 3M. Disponível em: <<http://multimedia.3m.com/mws/media/7845970/Respirators-3m-series-6000.pdf>> Acesso em: set. 2017.

BRAGA, P.F.A.; ARAÚJO, R.V.V. **Ensaio de retortagem – destilação de mercúrio**. In: SAMPAIO, J.A.; FRANCA, S.C.A.; BRAGA, P.F.A. Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.371-379, 2007.

BRAGA, P.F.A. **Boas práticas na pequena mineração de ouro**. Palestra em evento. FEIRA INTERNACIONAL DO OIAPOQUE-Oiapoque, AP, 2014.

BRASIL. Decreto-Lei nº 227, de 28 de fevereiro de 1967. 1967a. **Diário Oficial da União**. 28 fev. 1967. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto-lei/Del0227.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/Del0227.htm)> Acesso em: set. 2015.

\_\_\_\_\_. Decreto-lei nº 318, de 14 de março de 1967. 1967b. **Diário Oficial da União**. 14 mar. 1967. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto-lei/1965-1988/Del0318.htm#alteração6](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/1965-1988/Del0318.htm#alteração6)>. Acesso em: set. 2015.

\_\_\_\_\_. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. **Diário Oficial da União**. 5 out. 1988. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Constituicao/Constituicao.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm)> Acesso em: set. 2015.

\_\_\_\_\_. Lei 5.764/1971. Política Nacional do Cooperativismo. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/CCivil\\_03/leis/L5764.htm](http://www.planalto.gov.br/CCivil_03/leis/L5764.htm)> Acesso em: set. 2015.

\_\_\_\_\_. Portaria No. 25 de 29 de dezembro de 1994. Altera a redação da NR-9 e cria o Programa de Prevenção de Riscos Ambientais. **Diário Oficial da União**. 30 de dezembro de 1994.

\_\_\_\_\_. Lei nº 7.805, de 18 de julho de 1989. 1989a. **Diário Oficial da União** 20 jul. 1989 retificado 11 out. 1989. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/17805.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17805.htm)>. Acesso em: set. 2015.

\_\_\_\_\_. Lei nº 11.685, de 2 de junho de 2008. Institui o Estatuto do Garimpeiro e dá outras providências. **Diário Oficial da União** 3 jun. 2008. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2007-2010/2008/Lei/L11685.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2008/Lei/L11685.htm)>. Acesso em: set. 2015.

\_\_\_\_\_. Lei nº. 10406/2002. **Novo Código Civil**. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/2002/L10406.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/2002/L10406.htm)> Acesso em: set. 2015.

BRITALDO, S.F.S. **Modelagem da Dinâmica de Paisagem de uma Região de Fronteira de Colonização Amazônica**. Tese de doutorado. Escola Politécnica da USP, 1998.

BROOKS, W.E., SANDOVAL, E., YEPEZ, M.A., HOWELL H. **Peru mercury inventory 2006**: U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1252, 55 p., 2007.

BROSSET, C.; LORD, E. Methylmercury in ambient air. Method of determination and some measurement results. **Water Air and Soil Pollution** 82, 739-750, 1995.

BUENO, P.C; RODRIGUES, J.C.; LEMOS A.F.; MALASPINA, F.G.; MATSUI, C.T;ROHLFS, D.B. Exposição humana a mercúrio: subsídios para o fortalecimento das ações de vigilância em saúde. **Caderno Saúde Coletiva**. Rio de Janeiro, 19 (4): 443-7, 2011.

CABAÑERO, A. I.; MADRID, Y.; CÂMARA, C. Effect of animal feed enriched with Se and clays on Hg bioaccumulation in chickens: In Vivo Experimental Study. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**. v. 53. p. 2125-2132, 2005.

CALVERT J.G., LINDBERG S.E. Mechanisms of Mercury removal by O<sub>3</sub> and OH in the atmosphere. **Atmospheric Environment**. 39: 3355-67, 2005.

CANEPA, C. **Minería a pequeña escala en la costa sur media del Peru** [Small scale mining along the middle southern coast of Peru]: Boletín 3, Serie E: Minería, Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, 79 p., 2005.

CASTILHOS, Z.C.; CASTRO, A.M.; RAMOS, A.S.; LIMA, C.A.; RODRIGUES, A.P.C. Avaliação de risco a saúde humana: conceitos e metodologia. **Série Estudos e Documentos**. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro, 2005.

CASTILHOS, Z.C.(Coord.) et al. Prospective study of artisanal and small scale gold mining in Brazil. Final Report. **Relatório Técnico** (RRT00090016). CETEM/MCTI. Rio de Janeiro, 2016.

CASTILHOS, Z.C. Avaliação de riscos à saúde humana e ao meio ambiente pela mineração. Minicurso. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, maio, 2017.

COMPEAU, G. C.; BARTHA, R. **Sulfate-reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment**. *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 498. 1985.

COSTA, L. **Homens de ouro: o métier de garimpeiro e os garimpos em Minas Gerais**, UNICAMP, 2007.

DEL MAR, A., 1902. **A History of the Precious Metals**. Reprinted by A.M. Kelley, New York, 1969.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário mineral Brasileiro**. Brasília. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO\\_MINERAL\\_2010.pdf](http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/arquivos/ANUARIO_MINERAL_2010.pdf)>. Acesso em: set. 2015.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral** 2015. DNPM, 2016.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **SIGMINE**. Sistema de Informação Geográfica. Ano-base 2014 – DNPM, 2015.

DRAKE PL, ROJAS M, REH CM, MUELLER CA, JENKINS FM. Occupational exposure to airborne mercury during gold mining operations near El Callao, Venezuela. **Int Arch Occup Environ Health** 74(3):206–212, 2001.

DONOHOU, D.L.; BAUER, D.; COSSAIRT, B; HYNES, A.J. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: A Pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. **J. Phys. Chem. A** 110: 6623–32, 2006.

DRISCOLL, T.C.; MASON, R.P.; CHAN, H.M.; JACOB, D.J.; PIRRONE, N. Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. **Environ. Sci. Technol.** 47, 4967–4983, 2013.

ESCHEWEGE, W.L.VON. **Pluto brasiliensis**. Brasília: Senado Federal, Conselho editorial, 2011.

Expert Panel on Mercury Atmospheric Processes. Mercury atmospheric processes: a synthesis report. EPRI Report No. TR-104214. **Electric Power Research Institute**. Palo Alto, California, 1994..

FADINI, P.S.; JARDIM, W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **Science of the Total Environment** 275, 71-82, 2001.

FARIA, M.A.M. Mercurialismo metálico crônico ocupacional. **Revista Saúde Pública**.37(1):116-27, 2003.

FEMA. FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Manual de Procedimentos para Licenciamento de Atividades Mineradoras. Cuiabá, FEMA.167 p.il, 1997.

FERRARA, R., MAZZOLAI, B., LANZILLOTTA, E., NUCARO, E.; PIRRONE, N. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. **Science of the Total Environment**.259, 115-121, 2000.

FITZGERALD, W.F.; LAMBORG, C.H. Geochemistry of Mercury in the Environment. **Elsevier Ltd.**, Amsterdam, 2003.

GALVÃO, L. A. C.; COREY, G. Mercúrio. Serie Vigilância 7, Metepec: Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud, OPS/OMS, 1987.

GARDFELDT, K.; JONSSON, M. Is bimolecular reduction of Hg (II) complexes possible in aqueous systems of environmental importance. **Journal of Physical Chemistry A**. 107(22): p. 4478-4482, 2003.

GOYER, R.A. Efeitos tóxicos dos metais. In: KLAASSEN, C.D.; WATKINS III, J.B. **Toxicologia a ciência básica dos tóxicos de Casarett e Doull's**. 5ª. ed. Editora Mcgraw-Hill de Portugal Ltd. p. 603, 2001.

GRAEME, K.A.; POLLACK, C.V. Heavy metal toxicity, part I: arsenic and mercury. **The Journal of Emergency Medicine**, Vol. 16, No 1, pp 45–56, 1998.

GUTKNECHT, J.; TOSTESON, D.C. Diffusion of weak acids across lipid bilayer membranes: effects of chemical reactions in the unstirred layers. **Science** 182:1258–61, 1973.

GUSTIN, M.S., LINDBERG, S.E., AUSTIN, K., COOLBAUGH, M., VETTE, A.; ZHANG, H. Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets. **Science of the Total Environment** 259, 61-71, 2000.

HACON, S.; ARTAXO, P.; GERAB, F.; YAMASOE, M.A.; CAMPOS, R.C.; CONTI, L.F.; LACERDA, L.D. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. **Water Air and Soil Pollution** 80:273-283, 1995.

HUCKABEE, J.W.; ELWOOD, J.W.; HILDCHRAND, S.G. Accumulation of Mercury in Freshwater Biota. In: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. p.277-302. J.O. Nriagu (ed.). **Elsevier/North-Holland Biomedical Press**, Amsterdam, 696 p, 1979.

HRUSCHKA, F.W. **Technical solutions for safe amalgam burning within the cultural context of small scale miners**, 2001

IKINGURA, J. R.; AKAGI, H. Methylmercury production in aquatic systems. **Sci. Total Environ**, v. 234, n.13, p. 109-118, 1999

IRIS-INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM. Disponível em < <http://www.usepa.gov/iris>>. Acesso em: abril, 2017.

IVERFELDT, A. Occurrence and Turnover of Atmospheric Mercury over the Nordic Countries. **Water Air and Soil Pollution** 56, 251-265, 1991.

JOHNSON, D. W.; LINDBERG, S.E. The biogeochemical cycling of Hg in forests: Alternative methods for quantifying total deposition and soil emission. **Water Air and Soil Pollution** 80, 1069- 1077, 1995.

KEELER, G.; GLINSORN G.; PIRRONE, N. Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformations and sources. **Water Air and Soil Pollution** 80, 159-168, 1995.

KERSHAW, T.G.; DHAHIR, P.H.; CLARKSON, T.W. The relationship between blood levels and dose of methylmercury in man. **Arch. Environ. Health**, v. 35, p. 28-36, 1980.

KIM, K.H., MISHRA, V.K.; HONG, S. The rapid and continuous monitoring of gaseous elemental mercury (GEM) behavior in ambient air. **Atmospheric Environment** 40, 3281-3293, 2006.

KOMSTA-SZUMSKA, E.; CZUBA, M.; REUHL, K.R.; MILLER, D.R. Dimethylation and excretion of methylmercury by the guinea pig. **Environ. Res.**, v.32, n. 2, p. 247-257, 1983.

KVIETKUS, K.; SAKALYS, J. Diurnal variations in mercury concentrations in the ground layer atmosphere. In **Mercury Pollution--Integration and Synthesis**, ed. C. Watras and J. Huckabee, pp. 243- 250. Lewis Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1994.

LACERDA, L.D.; SALOMONS, W. Mercury from gold and silver mining; A chemical time-bomb? **Springer Verlag**, Berlin, 1998.

LIMA, M. H. R; PEREIRA FILHO, S. R; SIROTHEAU, G. J; SCHNELLRATH, J.; VILLAS BÔAS, R. C. Garimpo e inclusão social no Brasil: dois estudos de caso. **Anais... III Seminário Internacional Sociedade Inclusiva PUC Minas - Ações Inclusivas de Sucesso**. Belo Horizonte: PUC Minas, 24-28 maio. 2004. Disponível em: <[http://proex.pucminas.br/sociedadeinclusiva/sem3/maria\\_helena\\_rocha\\_lima.pdf](http://proex.pucminas.br/sociedadeinclusiva/sem3/maria_helena_rocha_lima.pdf)>. Acesso em: set. 2015.

LINDBERG, S., BULLOCK, R., EBINGHAUS, R., ENGSTROM, D., FENG, X.B., FITZGERALD, W., PIRRONE, N., PRESTBO, E.; SEIGNEUR, C. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. **Ambio** 36, 19-32, 2007.

LINDQVIST, O.; RODHE, H. Atmospheric mercury--a review. **Tellus** 37B, 136- 159, 1985.

LINS, F.A.F; FARID, L.H. Concentração gravítica. In: LINS, F. A. F. **Aspectos diversos da garimpagem de ouro**. 1ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1992.97p.

LODENIUNS, M.; MALM, O. Mercury in the Amazon. **Environmental Contamination Toxicology**, 157:25-52, 1998.

MAGARELLI, G.; FOSTIER, A.H. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. **Atmospheric Environment** 39, 7518-7528, 2005.

MALM, O. **Human and Environmental Mercury Contamination in Gold Garimpo Region of Madeira River, Amazon**. Doctorate Thesis at the Federal Univ. of Rio de Janeiro - Biophysics Institute Carlos Chagas Filho. Rio de Janeiro, 106 p., 1991

MALM, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. **Environmental Research**, section A 77, 73-78, 1998.

MARINS, V.R.; LMBASSAHY, A.J.; PFEIFFER, C.W.; BASTOS, R.W. Estudo Preliminar da Contaminação Atmosférica por Mercúrio em Área Produtora de Ouro na Cidade de Poconé – Mato Grosso - MT. In: **Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991.

MINISTÉRIO DA PREVIDÊNCIA SOCIAL, Decreto nº. 3.048. **Diário Oficial da União**, Brasília (DF), 12 maio 1999.

MATO GROSSO (MT). Lei Complementar de 21 de novembro de 1995. Dispõe sobre o Código Estadual de Meio Ambiente e dá outras providências. Cuiabá, MT, 21 de novembro de 1995.

MASON, R.P.; FITZGERALD, W.F.; MOREL, F.M.M. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. **Geochimica Cosmochimica Acta** 58: 3191-3198, 1994.

MIRANDA, M.R.; SOUZA, S.A.C.; GUIMARÃES, J.R.D.; CORREIA, R.R.S.; OLIVEIRA, D. Mercúrio em sistemas aquáticos: fatores ambientais que afetam a metilação. **Oecol.Bras.**, 11(2):240-251, 2007.

MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Diagnóstico Preliminar sobre Mercúrio no Brasil – Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2013.

MOREIRA, J.C.; PIVETTA, F.R.; KURIYAMA, G.S.; BARROCAS, P.R.; NICOLA, F.L.G.; ROSA, F.C.G.; JACOB, S.C. **A presença de mercúrio em casa constitui um risco de contaminação humana e/ou ambiental? Relato de um caso**. Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH) – Escola Nacional de Saúde Pública (ENSP) – Fundação Osvaldo Cruz – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS), 1996.

MOREL, F.M.M.; KRAEPIEL, A.M.L.; AMYOT, M. The chemical cycle and biocummulation of Mercury. **Annu. Rev. Ecol. Syst.** 29:543–66, 1998.

MTE - NORMAS REGULAMENTADORAS DA SECRETARIA DE SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO – NR15 – Atividades e Operações Insalubres, 1978.

NASCIMENTO, E.S.; CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001.

NGUYEN, H.T., KIM, K.H., KIM, M.Y., HONG, S.M., YOUN, Y.H., SHON, Z.H.; LEE, J.S. Monitoring of atmospheric mercury at a global atmospheric watch (GAW) site on An-Myun Island, Korea. **Water Air and Soil Pollution** 185, 149-164, 2007.

NIOSH. The National Institute for Occupational Safety and Health. Disponível em:<<http://www.cdc.gov/niosh/pe188/7439-97.html>> Acesso em: jul, 2017.

NORDBERG, G.F.; FOWLER, B.A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the toxicology of metals**. 3. Ed. Copenhagen, 2005.

NRIAGU, O.J. Mercury pollution from the past mining of gold and silver in the Americas. **The Science of the Total Environment** 149, 167-181, 1994.

OLIVEIRA, J. L.; HYLANDER, D.L., SILVA, C.E. Mercury Behavior in a Tropical Environment: The Case of Small-Scale Gold Mining in Pocone , Brazil. **Environmental Practise** 6 (2), 2004.

ONU. 17 Sustainable Division for Sustainable Development Goals 17 Partnerships. United Nations Department of Economic and Social Affairs, 2015. Disponível em:<<https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/211617%20Goals%2017%20Partnerships.pdf>>. Acesso em: out. 2015.

OSHA. Occupational Safety and Health Administration. Occupational Health Guideline for Inorganic Mercury. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0383.pdf>> Acesso em: out. 2015.

PFEIFFER, W.C., MALM, O., SOUZA, C.M.M., DE LACERDA, L.D., SILVEIRA, E.G., BASTOS, W.R. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia. **Forest Ecology and Management** 38: 239-245, 1991.

PIRRONE, N.; KEELER, G. J.; NRIAGU, J. O. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. **Atmospheric Environment** 30, 2981-2987, 1996.

PIRRONE, N., MUNTHE, J., BARREGARD, L., EHRLICH, H.C., PETERSEN, G., FERNANDEZ, R., DOS SANTOS-ALVÉS, S.G., DIAZ, M.C.R., HANSEN, J.C., GRANDJEAN, P., HORVAT, M., STEINNES, E., AHRENS, R., PACYNA, J.M., BOROWIAK, A., BOFFETTA, P. ; WICHMANN-FIEBIG, M. **Ambient air pollution by mercury (Hg)**. Position Paper. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2001.

POISSANT, L., DOMMERGUE, A.; FERRARI, C.P. Mercury as a global pollutant. **Journal de Physique** Iv 12, 143-160, 2002.

SAMPAIO, J.A.; SANTOS, R.L.C. Orientação técnica ao pequeno minerador de ouro: amalgamação/queima de mercúrio e descontaminação de rejeitos. In: BRANQUINHO, C.L. Cetem 35 anos - Criatividade e Inovação. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI. p.77-83, 2014.

SANTOS, R.L.C. Protótipo para operações ambiental e ocupacionalmente seguras em casas compradoras de ouro em regiões garimpeiras. In: BRANQUINHO, C.L. Cetem 35 anos - Criatividade e Inovação. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI.p.96-101, 2014.

SANTOS, S. **Teores de Pb, As e Cd em Solo, Sedimentos e Músculo de Peixe Carnívoro (*Hoplias malabaricus*) em Áreas de Garimpo de Ouro na Região do Alto Guaporé**. Dissertação de mestrado. Cáceres: UNEMAT, 2012.

SEPLAN – Secretaria de Estado de Planejamento. Governo do Estado de Mato Grosso. **Anuário Estatístico de Mato Grosso**, 1990. Disponível em:  
<<http://www.dados.mt.gov/publicacoes/anuarios>. Acesso em: set. 2017.

\_\_\_\_\_. **Anuário Estatístico de Mato Grosso**, 2005. Disponível em:  
<<http://www.dados.mt.gov/publicacoes/anuarios>. Acesso em: set. 2017.

SCHROEDER, W.H.; MUNTHE, J. Atmospheric Mercury – An Overview. **Atmospheric Environment** Vol. 32. No. 5, 1998

SCHROEDER, W. H., YARWOOD. G.; NIKI, H. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere - results from a literature survey. **Water Air and Soil Pollution** 56, 6533666, 1991.

SELIN, N.E.; JACOB, D.J.; YANTOSCA, R.M.; STRODE, S.; JAEGLE, L.; SUNDERLAND, E.M. Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: present-day vs. pre-industrial cycles

and anthropogenic enrichment factors for deposition. **Global Biogeochemical Cycles** 22: GB2011, 2008.

SELIN, E.N. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. **Annual Review of Environment and Resources**, 2009.

SIGEYUKI, A. Acute Inorganic Mercury Vapor Inhalation Poisoning. **Pathology International**. 50: 169-174, 2000.

SLEMR, F.; LANGER, E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic-Ocean. **Nature** 355, 434-437, 1992.

SLERM, F., SCHUSTER, G., SEILER, W. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. **Journal of Atmospheric Chemistry** 3, 401-434, 1985.

SOBRAL, L.; SOUZA, J.; CASTILHOS, Z.; ARAUJO, P. Assessment of Mercury Losses During the Thermal Decomposition of Silver Amalgam Using Retorts. 13th **International Conference on Mercury as a Global Pollutant** – ICGMP. Rhode Island, 2017.

SOUZA, JULIA N.; CASTILHOS, Z.C, ARAUJO, P.C. Tecnologias limpas para certificação de garimpos de ouro. **Jornada de Iniciação Científica** – CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 2015.

SOUZA, JULIA N.; CASTILHOS, Z.C Avaliação das perdas de mercúrio durante a decomposição térmica de amálgama de prata com uso de retorta. **Jornada de Iniciação Científica** – CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 2016.

TAVARES, G.A. **Verificação da ocorrência de mercúrio total em lagoas marginais ao rio Moji-Guaçu, São Paulo, através do uso de cores de sedimento**. 2000. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

TEMME, C., SLEMR, F., EBINGHAUS, R.; EINAX, J. W. Distribution of mercury over the Atlantic Ocean in 1996 and 1999-2001. **Atmospheric Environment** 37, 1889-1897, 2003.

TSUJI, J.S.; WILLIAMS, P.R.D.; EDWARDS, M.R.; ALLAMNENI, K.P.; KELSH, M.A.; PAUSTENBACH, D.J.; SHEEHAN, P.J. Evaluation of Mercury in Urine as an Indicator of Exposure to Low Levels of Mercury Vapor. **Environmental Health Perspectives**, vol.111, nº 4, 2003.

TUMPLING, W.V.; WILKEN, R.D.; EINAX, J. Mercury contamination in the northern Pantanal region Mato Grosso, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, 52, 127-134, 1995.

VEIGA, M.M. **Poconé: Um campo de estudos de impacto ambiental e do garimpo**. 1ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.133p., 1991.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM. Global Atmospheric Mercury Assessment. Sources, Emissions, Releases, and Environmental Transport / UNEP Division of Technology, Industry and Economics (DTIE), Chemicals Branch. Geneva, Switzerland, 2013.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAM. Minamata Convention on Mercury. TEXT AND ANNEXES. Disponível em:  
<[http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury\\_booklet\\_English.pdf](http://www.mercuryconvention.org/Portals/11/documents/Booklets/Minamata%20Convention%20on%20Mercury_booklet_English.pdf)>. Acesso em: out. 2015.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; Mercury study report to Congress. V. 3: Fate and Transport of Mercury in the Environment, 1997.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; Mercury study report to Congress. V. 5: Health effects of mercury and mercury compounds, 1997.

WANG, Z.W., CHEN, Z.S., DUAN, N.; ZHANG, X.S. Gaseous elemental mercury concentration in atmosphere at urban and remote sites in China. **Journal of Environmental Sciences** 19, 176-180, 2007.

WANGBERG, I.; MUNTHE, J.; PIRRONE, N.; IVERFELDT, A.; BAHLMAN, E.; COSTA, P.; EBINGHAUS, R.; FENG, X.; FERRARA, R.; GARDFELDT, K.; KOCK, H.; LANZILLOTTA, E.; MAMANE, Y.; MAS, F.; MELAMED, E.; OSNAT, Y.; PRESTBO, E.; SOMMAR, J.; SCHMOLKE, S.; SPAIN, G.; SPROVIERI, F.; TUNCEL, G. Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region. **Atmospheric Environment** 35, 3019-3025, 2001.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. Recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals. Report of a WHO study group inorganic mercury – (Tech. Rep. Ser. 647). Genève, 1980.

\_\_\_\_\_. Preventing disease through healthy environments. Genève, 2007.

\_\_\_\_\_. Methylmercury. Environmental Health Criteria, 101. Genève, 1990.

\_\_\_\_\_. Inorganic Mercury. Environmental Health Criteria, 118. Genève, 1991.

\_\_\_\_\_. International programme on chemical safety. Environmental Health. Criteria I. Genève, 1976.

\_\_\_\_\_. Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization Regional Office for Europe. Copenhagen, 2000.

YANBIN, LI; YONG, C. Progress in the study of mercury methylation and demethylation in aquatic environments. **Chin Sci Bull**, 58: 17, 20.