

Série
Cadernos de Referência
Ambiental
v. 4

Ecotoxicologia do ferro e seus compostos

Irene Videira de Lima

Doutor

Maria de Fátima M. Pedrozo

Doutor



Salvador
2001

Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 4

Ecotoxicologia do ferro e seus compostos

Copyright © 2001 Centro de Recursos Ambientais - CRA

Todos os direitos reservados e protegidos pela Lei 5988 de 14/12/73.

Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida ou transmitida sem autorização prévia por escrito da Editora, sejam quais forem os meios empregados: eletrônicos, mecânicos, fotográficos, gravações ou quaisquer outros.

**GOVERNO DO ESTADO DA BAHIA
CÉSAR BORGES**

**SECRETARIA DO PLANEJAMENTO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA
LUIZ CARREIRA**

**CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA
FAUSTO AZEVEDO**



Catalogação na Fonte do Departamento Nacional do Livro

N194e

Lima, Irene Videira de.

Ecotoxicologia do ferro e seus compostos /
Irene Videira de Lima, Maria de Fátima M. Pedrozo. -
Salvador : CRA, 2001.

112 p. ; 15 x 21cm. - (Cadernos de referência
ambiental ; v. 4)

ISBN 85-88595-06-0

1. Ferro - Aspectos ambientais. 2. Ferro -
Toxicologia. I. Pedrozo, Maria de Fátima Menezes. II.
Centro de Recursos Ambientais (BA) III. Título. IV.
Série.

CDD - 363.738

CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS - CRA

Rua São Francisco, 1 - Monte Serrat

42425-060 – Salvador - BA - Brasil

Tel.: (0**71) 310-1400 - Fax: (0**71) 314-1414

cra@cra.ba.gov.br / www.cra.ba.gov.br

Os metais apresentam uma longa e remota intimidade com a história da humanidade. Não fossem eles, seja por uma beleza encantadora, seja por características imediatamente úteis em cada momento próprio, e, por óbvio, não teríamos chegado até aqui, pelo menos na forma como hoje nos conhecemos.

Presentes nas ferramentas que permitiram grandes saltos evolutivos, presentes em processos de magia, nas artes também, e depois nas ciências, eles são, indubitavelmente, parceiros na grande escalada humana.

Mas apesar de tanta e tão extensa convivência, nem todos os registros são positivos. Isto é, muitos dos metais, ao lado de seus indiscutíveis benefícios, também se mostram associados a um legado de injúrias e dores, no plano coletivo e no individual. A bem da verdade, esses fatos negativos não derivaram de malignidades inerentes aos metais, porém de usos inadequados que, por várias vezes, deles foram feitos.

A pergunta que então se explicita é se podem eles, além de suas vantagens, muitas já bem conhecidas e dominadas, trazer embutidas quantidades de perigo e de ameaça. A resposta é sim. A pergunta subsequente automática fica sendo: e como tirar cada proveito de seu uso impedindo simultaneamente qualquer possibilidade ameaçadora?

Aí a resposta é uma só: conhecimento, o qual precisa ser permanentemente buscado e atualizado.

Eis o propósito desses sete volumes que inauguram a série *Cadernos de Referência Ambiental*, publicação do Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente (NEAMA), do CRA, cobrindo mercúrio, cobre, chumbo, ferro, cromo, cádmio e manganês.

Construir e estimular inteligência de gestão ambiental é o propósito do NEAMA. Tal missão se coaduna com o que acabamos de antes escrever. Destarte, poderíamos resumir assim: essa é uma modesta

contribuição para melhor virmos a entender, no ambiente local, a ecocinética e a ecodinâmica de alguns metais de nosso interesse imediato. Esses textos, ora entregues à comunidade, todos de alta qualidade científica, fazem parte de um grande esforço para planejar as ações de gerenciamento de suas presenças em nossos compartimentos ambientais. As revisões monográficas devem-se seguir medidas concretas de determinação e vigilância ambientais e de inventário do uso corrente.

É motivo de múltiplo júbilo poder redigir esta singela nota. Primeiro, por um dia haver tido a pretensão de ser um profissional dessa especialidade: ecotoxicólogo. Segundo, por estar vivendo a honrosa oportunidade de liderar o CRA, quando a instituição lança ousados projetos de aprimoramento da gestão ambiental, inclusive no que concerne à produção, sistematização e circulação de informações técnico-científicas.

E, em terceiro lugar, por apresentar aos leitores um conjunto de textos produzidos por oito especialistas, de respeitáveis currículos em toxicologia e comprovadas experiências profissionais, e que nos têm distinguido com suas amizades.

Poucas vezes na história dos órgãos ambientais do país houve a feliz reunião dos fatores que levaram a este importante produto agora lançado pelo CRA. Que seu valor e sua utilidade atinjam a todos quanto estão empenhados em construir e garantir um ambiente melhor.

Centro de Recursos Ambientais

Fausto Azevedo

Diretor Geral



O Centro de Recursos Ambientais - CRA, ao criar o Núcleo de Estudos Avançados do Meio Ambiente - NEAMA, dá um passo significativo na busca da excelência técnico-científica sobre as questões ambientais e do desenvolvimento sustentável no Estado da Bahia.

As monografias sobre a ecotoxicologia dos metais Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês e Mercúrio marcam o início da publicação, pelo NEAMA, da Série Cadernos de Referência Ambiental, que divulgará o conhecimento técnico-científico de interesse das universidades, institutos de pesquisas, empresas, organizações governamentais e não governamentais como subsídio às ações e programas governamentais e privados e da sociedade, cujo desenvolvimento interfere na conservação e na qualidade ambientais.

Esta publicação fornece uma base sólida sobre a identificação de cada metal e seus compostos; as propriedades físico-químicas; a ocorrência, o uso e as fontes de exposição; o transporte, a distribuição e a transformação no meio ambiente; os padrões de contaminação ambiental e da exposição humana; as formas tóxicas e os efeitos à saúde; a avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Ao disponibilizar as investigações desenvolvidas por especialistas das diversas áreas do conhecimento, cumpre o NEAMA o seu papel de promover e apoiar o desenvolvimento de pesquisas em ciências ambientais, proporcionando a qualificação do capital humano e institucional em práticas aplicadas à gestão dos recursos naturais, inserindo a temática ambiental no âmbito da sociedade.

Centro de Recursos Ambientais

Teresa Lúcia Muricy de Abreu

Diretora de Recursos Ambientais

Série Cadernos de Referência Ambiental

- v. 1 - Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos
- v. 2 - Ecotoxicologia do cobre e seus compostos
- v. 3 - Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos

SOBRE OS AUTORES

Irene Videira de Lima

Farmacêutica-bioquímica pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Mestre em Análises Clínicas e Toxicológicas na área de Análises Toxicológicas (FCF/USP). Doutor em Toxicologia (FCF/USP). Perito Criminal Toxicologista no Núcleo Toxicologia Forense do Instituto Médico Legal do Estado de São Paulo (aposentada). Professor Adjunto de Toxicologia, responsável pelas disciplinas Toxicologia Industrial e Análises Toxicológicas do Curso de Farmácia e Bioquímica das Faculdades “Oswaldo Cruz”.

Maria de Fátima Menezes Pedrozo

Farmacêutica-bioquímica pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Mestre em Análises Toxicológicas (FCF/USP). Doutor em Toxicologia, área de Saúde Ambiental, pela Faculdade de Saúde Pública (USP). Realizou período de estudos na *Cattedra di Medicina del Lavoro dell’Università degli Studi di Brescia*, Itália. Perito Criminal Toxicologista no Núcleo de Toxicologia Forense do Instituto Médico Legal do Estado de São Paulo. Professor Adjunto, responsável pelas disciplinas Toxicologia Industrial e Análises Toxicológicas no Curso de Farmácia e Bioquímica da Universidade Paulista. Professor Adjunto, responsável pela disciplina de Toxicologia Geral e Análises Toxicológicas da Faculdade de Farmácia e Bioquímica da Universidade de Guarulhos (UNG). Docente responsável pela disciplina de Toxicologia Ocupacional e Forense do Curso de Especialização em Análises Clínicas e Toxicológicas (UNG).

PRODUÇÃO DE MONOGRAFIA

InterTox

www.intertox.com.br
intertox@uol.com.br

COORDENAÇÃO TÉCNICA

Alice A. M. Chasin

COORDENAÇÃO ADMINISTRATIVA

Moysés Chasin

TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO

Marcus E. M. da Matta

PRODUÇÃO EDITORIAL



alquimed@svn.com.br

COORDENAÇÃO EDITORIAL

E PROJETO GRÁFICO

Ricardo Baroud

REVISÃO DE TEXTOS

Helena Guimarães

PRODUÇÃO ARTÍSTICA

lynunesmaia@bol.com.br

CONCEPÇÃO, COORDENAÇÃO

E CAPA

Magaly Nunesmaia

CAPA E ILUSTRAÇÕES

Antonello L'Abbate

PRODUÇÃO GRÁFICA



COORDENAÇÃO E IMPRESSÃO GRÁFICA

Jeffrey Bittencourt Ordine

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA

Patrícia Chastinet

Índice

1 Identificação do metal e seus compostos.....	13
1.1 Sinônimos e nomes comerciais.....	14
1.2 Identificadores.....	14
1.3 Aspecto e forma.....	14
2 Propriedades físico-químicas.....	17
3 Ocorrência, uso e fontes de exposição.....	25
3.1 Ciclo e ocorrência na natureza.....	26
3.2 Produção, importação, exportação e consumo interno	28
3.3 Uso industrial.....	31
3.4 Fontes de contaminação ambiental.....	37
3.4.1 Naturais.....	37
3.4.2 Antropogênicas.....	37
3.5 Contaminação ambiental.....	37
3.5.1 Ar.....	37
3.5.2 Água e sedimentos.....	38
3.5.3 Solo.....	43
4 Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente.....	46
4.1 Transporte ambiental e distribuição.....	46
4.1.1 Ar, água e sedimento, solo.....	46
4.1.2 Resíduos sólidos e esgoto.....	47
4.2 Bioacumulação.....	49
4.2.1 Microrganismos.....	49
4.2.2 Plantas e animais aquáticos.....	49

4.2.3 Plantas e animais terrestres.....	53
4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados.....	54
5 Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana.....	59
5.1 Exposição ambiental.....	60
5.1.1 Ar.....	60
5.1.2 Água e sedimento.....	60
5.1.3 Solo.....	60
5.2 Exposição da população em geral.....	60
5.2.1 Ar.....	60
5.2.2 Alimentos e bebidas.....	61
5.2.3 Água para consumo.....	64
5.2.4 Outras exposições.....	68
5.3 Exposição ocupacional.....	68
5.4 Ingresso corpóreo humano total.....	73
6 Formas tóxicas e efeitos à saúde.....	75
6.1 Óxidos de ferro – Fe ₂ O ₃ – poeiras e fumos.....	76
6.2 Fumos de solda.....	77
6.3 Sais solúveis de ferro.....	78
7 Toxicocinética.....	79
7.1 Absorção.....	80
7.2 Transporte e distribuição.....	81
7.3 Acúmulo.....	82
7.4 Eliminação.....	83
8 Toxicodinâmica.....	85
9 Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.....	89
10 Metodologia analítica.....	93
11 Gestão de resíduos.....	97
11.1 Gerenciamento.....	98
11.2 Recuperação de locais contaminados.....	98
12 Conclusões e recomendações.....	101
Referências bibliográficas.....	105

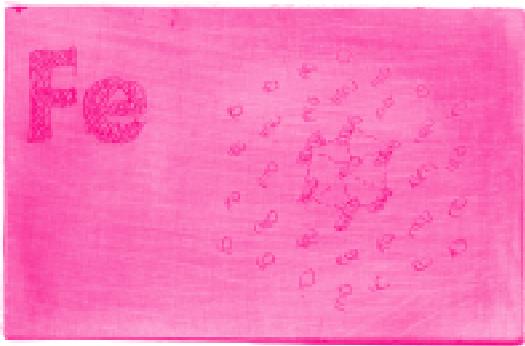
Lista de Tabelas

TABELA 1 – Identificadores dos principais compostos de ferro	15
TABELA 2 – Propriedades físico-químicas do ferro.....	18
TABELA 3 – Compostos de ferro em seus vários estados de oxidação.....	19
TABELA 4 – Propriedades físico-químicas dos principais compostos de ferro.....	20
TABELA 5 – Principais minérios de ferro de ocorrência natural	27
TABELA 6 – Reserva e produção mundial de ferro.....	29
TABELA 7 – Composição das principais ligas de ferro.....	35
TABELA 8 – Níveis e padrões de exposição ambiental e humana ao ferro.....	61
TABELA 9 – Quantidade de ferro presente em alguns alimentos consumidos pela população. Valores médios em mg/100 g de material comestível.....	62
TABELA 10 – Ingestão diária total, necessidades mínimas diárias, quantidades máximas toleráveis, perdas diárias e níveis plasmáticos de ferro na população.....	64
TABELA 11 – Principais ferrobactérias a criarem uma condição não estética para a água (odor e aspecto indesejáveis).....	66

TABELA 12 – Principais contaminantes do ar em usinas de ferro e aço.....	69
TABELA 13 – Limites de exposição ocupacional ao ferro e seus compostos.....	70
TABELA 14 – Recomendações da NIOSH quanto ao uso de respirador em exposição ocupacional a compostos de ferro.....	73
TABELA 15 – Principais métodos analíticos recomendados para análise de ferro.....	94
TABELA 16 – Tratamento dos principais resíduos procedentes de uma usina siderúrgica.....	99

*O metal ferro
é o principal
componente
do núcleo
terrestre.*

*É necessário
à vida
de vegetais
e animais –
indispensável
ao homem*



Esboço da estrutura cristalina

1

Identificação do metal e seus compostos

1.1 Sinônimos e nomes comerciais

- *Ferrum* (latim)
- *Iron* (inglês)
- Ferro sólido
- Pó de ferro
- Poeira de ferro
- Fumo de ferro

1.2 Identificadores

Fórmula molecular: Fe

Nº CAS: 1309-97-1 (ferro sólido)

7439-89-6 (pó de ferro)

Nº NIOSH/RTECS: 4565500

Nº UN/NA: 9188 - substância tóxica, sólida

Guia ERG2000 número: 171 - substância de baixa a moderada toxicidade

Nº OHM/TADS: 7216754

FONTE – HAZARDTEXT (2000)

Os identificadores dos principais compostos do elemento estão resumidos na TABELA 1.

1.3 Aspecto e forma

O ferro puro é um metal branco-prateado, maleável, muito reativo, facilmente oxidável, raramente comercializado nessa forma (KIRK-OTHMER, 1995; HSDB, 2000). Ferro em pó é substância cinzenta e brilhante (HSDB, 2000).

O ferro de ocorrência natural é composto de quatro isótopos – ^{56}Fe (91,66%), ^{54}Fe (5,82%), ^{57}Fe (2,19%) e ^{58}Fe (0,33%) –, apresentando quatro formas alotrópicas: α -ferro, forma estável à temperatura ambiente e que

TABELA 1 – Identificadores dos principais compostos de ferro

	Óxidos de ferro (poeira e fumo)	Sais de ferro	Rouge (pó avermelhado)
Sinônimos	Óxido férrico Óxido de ferro (III)	Sulfato ferroso Sulfato férrico Cloreto ferroso Cloreto férrico Nitrato férrico	Óxido de ferro (III) Óxido vermelho
Fórmula molecular	Fe ₂ O ₃	FeSO ₄	Fe ₂ O ₃
		Fe ₂ (SO ₄) ₃ FeCl ₂ FeCl ₃ Fe(NO ₃) ₃	
Nº CAS	1309-37-1	-	1309-37-1
Nº RTECS	7400000 7525000 (fumo)	-	7400000
Nº DOT/NAERG	1376/135	-	-
Nº CCOHS	344	346	549
Descrição	Sólido Marrom-ferrugem	Sólidos Cor variável	Pó vermelho de óxido de ferro (pó fino)

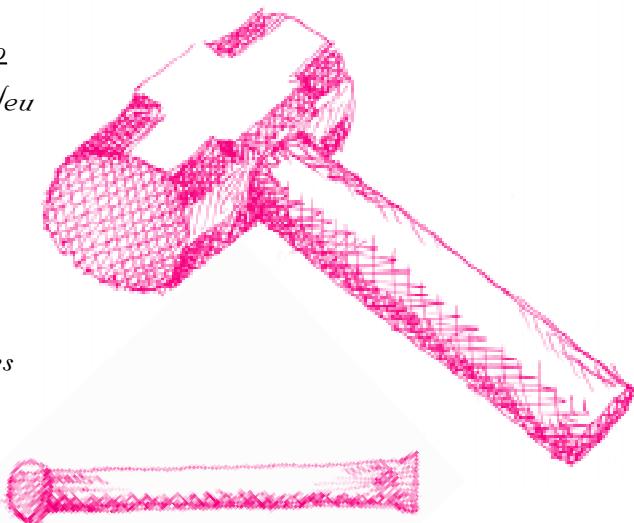
FONTE – HSDB, 2000

pode ser transformada em β -ferro a 770°C; acima de 900°C é convertido em γ -ferro, seguido por nova transformação em δ -ferro acima de 1.400°C (O'NEIL, 1991; HUEBERS, 1991; KROSCHWITZ, 1995; HSDB, 2000).

No ambiente o ferro é oxidado primeiramente à forma ferrosa e, então, à forma férrica. Os compostos FeO, Fe₃O₄ e δ -Fe₂O₃ são interconversíveis. O estado férrico do ferro é muito propenso a sofrer hidrólise e formar polímeros de hidróxido de ferro insolúvel, geralmente denominado ferrugem (O'NEIL, 1991; HUEBERS, 1991).

Devido a esse comportamento, o ferro é raramente encontrado na natureza em sua forma elementar, exceto o de origem meteorítica (O'NEIL, 1991; HUEBERS, 1991; SIENKO, 1977). Aparece geralmente combinado com oxigênio, enxofre e silício, formando os minérios de ferro de coloração variada (SIENKO, 1977).

*Na Idade do
Ferro o Homo
sapiens aprendeu
a utilizar esse
metal para
fabricar
ferramentas
mais resistentes
e duráveis*



2

*Propriedades
físico-químicas*

As principais propriedades físico-químicas do metal estão listadas na TABELA 2.

TABELA 2 – Propriedades físico-químicas do ferro

Propriedade	Valor
Número atômico	26
Massa atômica	55,8
Densidade (g/cm ³)	7,87
Ponto de fusão (°C)	1.537
Ponto de ebulação (°C)	~3.000
Potencial de ionização	7,9
Potencial de oxidação (volts)	0,44

FONTES – KROSCHWITZ, 1995; EMSLEY, 1991

Os estados de oxidação dos compostos do ferro variam de II a VI; os mais comuns são os estados II e III; estados de oxidação elevados geralmente ocorrem na forma de ânion “oxo”. Exemplos incluem $[FeO_4]^{2-}$ – ferro no estado de oxidação VI – e $[FeO_4]^{3-}$ – ferro no estado de oxidação V. Estados de oxidação menos elevados ocorrem em compostos que contêm aceptores π , como as fosfinas, olefinas e CO. Exemplos incluem o $Na_2[Fe(CO)_4]$ – ferro com número de oxidação -II e $Fe(CO)_5$ – ferro no estado de oxidação 0. Muitos destes são pirofóricos quando em contacto com o ar (KROSCHWITZ, 1995).

Compostos de número de oxidação fracionário, como o Fe_3O_4 , podem ser considerados como misturas de dois estados de oxidação. Assim, é conveniente considerar o Fe_3O_4 como um óxido de ferro (II)-ferro (III), o qual poderia ser escrito como $FeO.Fe_2O_3$ (SIENKO, 1977; KROSCHWITZ, 1995).

A TABELA 3 lista alguns exemplos de compostos de ferro em seus vários estados de oxidação e a TABELA 4, as principais características físico-químicas dos principais compostos deste elemento.

TABELA 3 – Compostos de ferro em seus vários estados de oxidação

Elemento	Fórmula	Obs.
Fe ^{II-}	Fe(CO) ₄ ²⁻	raro
Fe ^{I-}	Fe ₂ (CO) ₈ ²⁻	raro
Fe ⁰	Fe(CO) ₅	
Fe ^I	[Fe(NO)(H ₂ O) ₅] ²⁺	raro
Fe ^{II}	FeO, FeS ₂ (= Fe ^{II} S ₂ ²⁻) Fe(OH) ₂ [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ FeF ₂ Fe(C ₅ H ₅) ₂	
Fe ^{III}	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ (= Fe ^{II} O.Fe ₂ ^{III} O ₃) FeF ₃ , FeCl ₃ , FeO(OH) [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	
Fe ^{IV}	só em complexos	raro
Fe ^V	FeO ₄ ³⁻	
Fe ^{VI}	FeO ₄ ²⁻	raro

FONTES – EMSLEY, 1991; KROSCHWITZ, 1995

Os elementos da chamada “tríade do ferro” (ferro, cobalto e níquel) têm propriedades muito semelhantes. Os pontos de fusão e de ebulação são elevados; as energias necessárias para retirar um elétron do átomo gasoso são aproximadamente iguais para os três elementos e os potenciais de oxidação são todos um pouco maiores que o do hidrogênio. Além dessas

propriedades, todos os três elementos são ferromagnéticos, isto é, são fortemente atraídos por um campo magnético e, quando removidos desse campo, apresentam magnetização permanente (SIENKO, 1977).

Os elementos da “tríade do ferro” comportam-se em seus compostos como típicos elementos de transição. Muitos são coloridos e freqüentemente contêm íons complexos (SIENKO, 1977).

TABELA 4 – Propriedades físico-químicas dos principais compostos de ferro

	Óxidos de ferro [poeira e fumo]	Sais de ferro	Rouge
Sinônimos	Óxido férrico Óxido de ferro (III)	Sulfato ferroso Cloreto ferroso Cloreto férrico Nitrato férrico	Óxido de ferro (III) Óxido de ferro vermelho Óxido vermelho
Peso molecular	159,7	Varia com o sal	159,7
Ponto de ebulação (°C)	~3.000	-	~3.000
Ponto de congelação	2.664°F	-	2.849°F
Solubilidade	Insolúvel	Solúveis	Insolúvel
Pressão de vapor	~0 mm/Hg	Variável	~0 mm/Hg
Densidade (g/cm ³)	5,24	-	5,24
Ponto de fulgor	Não aplicável		Não aplicável
Limite de explosividade	Não aplicável		Não aplicável
Potencial de ionização	Não aplicável		Não aplicável
Classe de inflamabilidade	Sólidos não combustíveis	Sólido não combustível	-
Reatividade/ Incompatibilidade	Hipoclorito de cálcio		Hipoclorito de cálcio Peróxido de hidrogênio Monóxido de carbono

FONTE – NIOSH, 1996

Comparado com a maioria dos outros metais, o ferro é um bom agente redutor mas inferior aos elementos de transição precedentes. Reage com ácidos não oxidantes, liberando H₂ segundo a reação:



O ferro tem também a capacidade de deslocar os metais menos reativos (mais nobres) de suas respectivas soluções. Por exemplo, uma barra de ferro colocada em uma solução de CuSO₄ imediatamente se reveste de uma película avermelhada de cobre formado pela reação:



Em HNO₃ concentrado, o ferro, como muitos outros metais (Cr, Mo, Co, Ni), comporta-se passivamente, isto é, perde a capacidade de reagir com H⁺ e Cu⁺⁺, tornando-se aparentemente inerte. Quando raspado ou submetido a choques mecânicos, sua reatividade é restaurada. É possível que a passividade seja devida à formação de uma película delgada de óxido que diminui a velocidade de oxidação. Quando esse filme é rompido, restaura-se a reatividade (SIENKO, 1977).

No estado +2 o ferro existe essencialmente como íon Fe⁺², que é um íon de cor verde-pálida, quase incolor, sendo facilmente oxidado a Fe⁺³ pelo oxigênio do ar e de muitos outros agentes oxidantes. Soluções ácidas de sais de ferro (II) podem ser conservadas por longos períodos. Quando se adiciona um álcali a soluções de ferro (II) obtem-se um precipitado branco de hidróxido de ferro (II), o Fe(OH)₂ que, pela exposição ao O₂ do ar, se torna marrom devido à oxidação a óxido de ferro (III) hidratado, o Fe₂O₃.xH₂O. Por conveniência, este último é representado por Fe(OH)₃, hidróxido de ferro (III) e a oxidação pode ser escrita da seguinte maneira:



O hidróxido de ferro (III) puro, no entanto, nunca foi preparado (SIENKO, 1977).

No estado +3 o ferro existe como íon incolor Fe³⁺. Como as soluções de sais de ferro (III) são ácidas, deve ocorrer considerável hidrólise. Assim:



A cor castanha característica de soluções de ferro (III) é devida principalmente ao FeOH^{++} . Por adição de HNO_3 pode-se fazer com que a cor desapareça. Adicionando-se HCl , formar-se-á FeCl_3 precipitado amarelo (SIENKO, 1977).

A adição de uma base a soluções de ferro (III) resultará em precipitado vermelho-acastanhado, gelatinoso, que se pode representar por Fe(OH)_3 , e que, quando desidratado, forma o Fe_2O_3 de tonalidade amarela ou vermelha (SIENKO, 1977).

Em ambos estados, +2 e +3, o ferro mostra grande tendência de formar íons complexos (SIENKO, 1977).

- O íon ferro (III) combina-se com o íon tiocianato (SCN^-) formando FeSCN^{++} , de cor vermelha intensa (SIENKO, 1977).
- Os íons ferro (II) e ferro (III) formam complexos com o íon cianeto, CN^- , tão estáveis que podem ser considerados como unidades. Os dois íons, hexacianoferrato (II), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, normalmente chamado de íon ferrocianeto, e o íon hexacianoferrato (III), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, denominado de íon ferricianeto, são octaédricos, com os seis grupos CN^- ligados pelo carbono ao ferro central (SIENKO, 1977).
- O íon ferro (III) forma com o íon oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ outro complexo, o ferrioxalato, cuja composição, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, indica três íons oxalato ligados a um único átomo de ferro; esse íon complexo tem grande interesse prático pois, devido à sua grande estabilidade, forma-se a partir de vários compostos de ferro, quando colocados em contato com o íon oxalato. Esta é a reação que ocorre quando se removem manchas de tinta ou de ferrugem por meio de ácido oxálico, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ou oxalato de potássio, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (SIENKO, 1977).

Em soluções aquosas, o ferro ocorre como ferro (II) ou ferro (III) ou como complexos orgânicos de ferro (II) e ferro (III). Em condições aeróbicas, ou quando o pH se aproxima da neutralidade, a forma férrica dos sais inorgânicos é a que prevalece. Nessas condições todo ferro ferroso é oxidado e convertido a ferro férrico, mais estável. O ferro existe na água do oceano, principalmente como Fe(OH)_3 e Fe(OH)^{2+} . Sem a presença de quelantes se formará um precipitado marrom de hidróxido férrico, com sua estrutura cristalina pobramente organizada (O'NEIL, 1991).

Compostos orgânicos de ferro incluem o ferro pentacarbonil e o ferroceno. O ferro pentacarbonil é um líquido oleoso, de coloração amarelo-alaranjada, não reagente com o ar em temperatura ambiente, com odor de mofo; insolúvel em benzeno e éter entre outros solventes. É usado como agente antidetonante adicionado à gasolina. O ferroceno é um sólido termicamente estável, de coloração laranja, insolúvel em água, solúvel em álcoois, éter e benzeno (KROSCHWITZ, 1995).



A aplicação do ferro fundido está relacionada à história da evolução da espécie humana, dos primeiros cravos e ferraduras às oficinas de ferradores



3

Ocorrência, uso e fontes de exposição

3.1 Ciclo e ocorrência na natureza

O ferro é o elemento telúrico mais abundante, compondo 30% da massa total do planeta. Constitui 80% do núcleo e é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre depois do oxigênio, silício e alumínio (COX, 1997; SIENKO, 1997). Ao lado do alumínio, é o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre (O'NEIL, 1991). Uma pequena parte ocorre no estado livre (sendo de origem meteorítica), mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm pelo menos traços de ferro (SIENKO, 1977; HSDB, 2000).

Depósitos de minérios de ferro foram formados por diferentes processos ao longo do tempo: desgaste de rochas pela ação de agentes atmosféricos; sedimentação; processos hidrotérmicos e químicos. Esses depósitos contêm entre 25 a 68% de ferro (KROSCHWITZ, 1995)

De todos os depósitos de minérios de ferro existentes, os mais importantes são os minérios de ferro oxidado, que foram formados como sedimentos em grande quantidade nos mares primitivos. As chuvas naquele período eram fortemente acídicas e o ferro, cuja presença era abundante na crosta terrestre, foi dissolvido sendo lixiviado em grande quantidade para o mar (NORIVAL, 1998)

Há 3,5 bilhões de anos surgiram, nos oceanos, as algas verde-azuladas (cianófitas) gerando O₂ pela fotossíntese. Nesses mares primitivos, essas algas se multiplicaram gerando grandes quantidades de O₂ que, por sua vez, oxidaram o ferro dissolvido nas águas dos mares. O ferro oxidado se acumulou no fundo do mar, quando então se formaram os sedimentos em todo o globo terrestre, entre 2,6 e 1,8 bilhões de anos atrás. Os depósitos de minérios de ferro formados através desse processo estão distribuídos pelos continentes de todo o mundo. As reservas são muito vastas, o que possibilita um fornecimento estável para suprir a indústria siderúrgica (NORIVAL, 1998).

A maior parte do ferro na crosta terrestre está presente como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidado na superfície da Terra a Fe^{3+} . Nesta última forma, o ferro é insolúvel em água (COX, 1997).

Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita (Fe_2O_3) ou minério de ferro vermelho (70% em ferro), limonita [$\text{FeO(OH).nH}_2\text{O}$] (42% em ferro), magnetita (Fe_3O_4) ou minério de ferro magnético (alto conteúdo em ferro) e siderita (FeCO_3) ou minério de ferro espáctico. Esses minérios aparecem geralmente contaminados com silicatos complexos de ferro (COX, 1997; ILO, 1997). A TABELA 5 apresenta os principais minérios de ferro.

TABELA 5 – Principais minérios de ferro de ocorrência natural

Tipo	Exemplos	Fórmula
Sulfetos	Pirita	FeS_2
	Pirrotita	FeS
	Calcopirita	FeCuS_2
	Arsenopirita	FeAsS
Óxidos e hidróxidos	Hematita	Fe_2O_3
	Magnetita	Fe_3O_4
	Ilmenita	FeTiO_3
	Cromita	FeCr_2O_4
	Goetita	FeO(OH)
	Limonita	$[\text{FeO(OH).xH}_2\text{O}]$
Carbonatos	Siderita	FeCO_3
Silicatos	Olivina	$(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_4$
	Clorita	$(\text{Mg,Al,Fe})_{12}[(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$

FONTES – COX, 1997; SIENKO, 1977; ILO, 1997; KROSCHWITZ, 1995

Sulfetos de ferro, como a pirita (FeS_2) e pirrotita (FeS), também denominado pirita magnética, são também abundantes como fonte de obtenção de ferro, mas o enxofre é sempre uma impureza indesejável no produto final (ILO, 1997).

Os óxidos minerais de ferro (III) são coloridos, variando entre amarelo, marrom e vermelho, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Misturas de compostos contendo ferro (II) e ferro (III) podem resultar numa tonalidade negra. Assim, o ferro é importante fonte de coloração que se observa nas rochas (COX, 1997).

3.2 Produção, importação, exportação e consumo interno

As reservas mundiais de ferro são da ordem de 306 bilhões de toneladas. O Brasil possui 6,4% dessas reservas (19,5 bilhões de toneladas) e está em 6º lugar entre os países detentores de maiores volumes do minério. Porém, o alto teor de ferro em seus minérios (60 a 67% nas hematitas e 50 a 60% nos itabiritos) leva o Brasil a ocupar um lugar de destaque no cenário mundial, em termos de ferro contido no minério. As reservas brasileiras situadas principalmente no quadrilátero ferrífero, no Estado de Minas Gerais e em Carajás, no Estado do Pará, estão assim distribuídas: Minas Gerais (72,2%), Pará (22,3%), Mato Grosso do Sul (4,3%), São Paulo (1,0%) e outros estados (0,2%) (DNPM, 2001).

A produção mundial de minério de ferro em 1999 foi de cerca de 1,0 bilhão de toneladas. O Brasil ocupa o 2º lugar entre os maiores produtores, entretanto, como a produção da China deve referir-se à produção sem tratamento, o Brasil é provavelmente o maior produtor de minério de ferro beneficiado, como listado na TABELA 6 (DNPM, 2001).

A produção brasileira de minério de ferro em 1999 atingiu 194 milhões de toneladas (o que representa uma queda em relação ao ano anterior de 1,5%). A produção está distribuída entre 30 empresas que operam 80 minas, todas a céu aberto e que utilizam 43 plantas de beneficiamento. A hematita e o itabirito, após beneficiamento, geram produtos granulados (18,5% da produção) e finos (*sinterfeed*, 54,4% da produção e *pelletfeed*, 27,1% da produção) (BRASIL - DNPM, 2000).

A redução na produção de minério de ferro, em 1999, deveu-se à retração ocorrida no setor siderúrgico, principal consumidor do minério, em decorrência, ainda, da crise asiática. No entanto, a partir do segundo semestre de 1999, o mercado começou a apresentar sinais de recuperação, proporcionando uma evolução da produção das principais mineradoras que operam como essa *commodity*, como ilustra a FIGURA 1 (DNPM, 1999).

TABELA 6 – Reserva e produção mundial de ferro

Discriminação Países	Reservas (10^6 t)		Produção (10^3 t)		
	1988	%	1988	1999	%
Brasil	19.500	6,4	197.500	194.000	20
Africa do Sul	2.300	0,8	33.000	33.000	3
Austrália	40.000	13,1	155.000	150.000	15
Canadá	3.900	1,3	37.000	35.000	3
Cazaquistão	19.000	6,2	14.000	10.000	1
China	50.000	16,3	240.000*	205.000*	21
Estados Unidos	23.000	7,5	62.000	57.000	5
Índia	6.200	2	65.000	75.000	7
Mauritânia	1.500	0,5	12.000	11.000	1
Rússia	45.000	14,7	70.000	70.000	7
Suécia	7.800	2,5	22.000	21.000	2
Ucrânia	50.000	16,3	50.000	22.000	2
Outros países	38.000	12,4	74.500	85.000	13
TOTAL	306.200	100	1.032.000	968.000	100

* produção da China de minério bruto de baixo teor não comercializado como tal

FONTE – DNPM, 2001

De acordo com DNPM (1999), em 1999, as oito principais empresas responsáveis por 96% da produção de ferro foram as seguintes:

Cia Vale do Rio Doce (CVRD)	-	94,8 t
Minerações Brasileiras Reunidas S/A (MBR)	-	25,1 t
S/A Mineração da Trindade(SAMITRI)	-	15,7 t
Ferteco Mineração S/A	-	16,1 t
Samarco Mineração S/A	-	12,3 t
Companhia Siderúrgica Nacional (CSN)	-	0,3 t
Itaminas Comércio de Minérios S/A	-	4,3 t
Socoimex	-	4,7 t

O ferro foi, isoladamente, o bem mineral que mais contribuiu com a arrecadação em 1999, tendo representado 49,2% do montante recolhido,

seguido pelo alumínio com 11,6%, ouro 5,5%, caulim 4,5%, carvão mineral 3,1%, que juntos representaram 73,9% do recolhimento da CFEM (Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais), como ilustra a FIGURA 2.

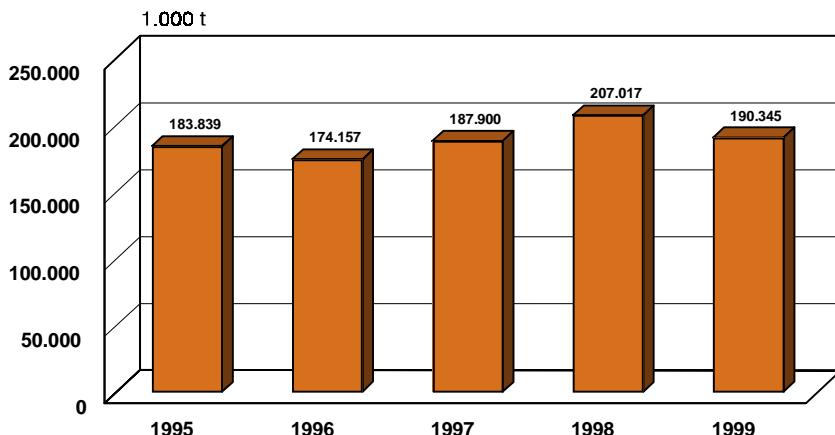


FIGURA 1 – Produção anual brasileira de minérios de ferro, no período de 1995 a 1999

FONTE – DNPM, 1999

A produção brasileira de pelotas, em 1999, foi 8,5% superior a de 1998 com destaque para as usinas de pelotização da CVRD e suas coligadas. Não há importação de minérios de ferro para uso siderúrgico (DNPM, 1999)

Segundo o DECEX (Departamento de Comércio Exterior), as exportações de minérios de ferro e pelotas, em 1999, atingiram 139 milhões de toneladas, mostrando decréscimo na quantidade exportada. Os principais países de destino foram: Japão, Alemanha, China, Coréia do Sul, Itália, Estados Unidos, Bélgica, França, Espanha, Argentina e mais 29 países de todos os continentes (DNPM, 1999)

O consumo interno de minério de ferro, que está concentrado na indústria siderúrgica (usinas integradas e produtores independentes de ferro-gusa) e nas usinas de pelotização, foi de 79,4 t em 1999, superior

em 7,6% ao do ano anterior. A indústria siderúrgica consumiu 40,8 t de minério para produzir 24,3 t de gusa, enquanto as usinas de pelotização produziram 35,8 t de pelotas consumindo 38,6 t de minério. A produção brasileira de aço bruto foi de 24,9 t em 1999 (inferior a 3% em relação ao ano anterior) (DNPM, 1999).

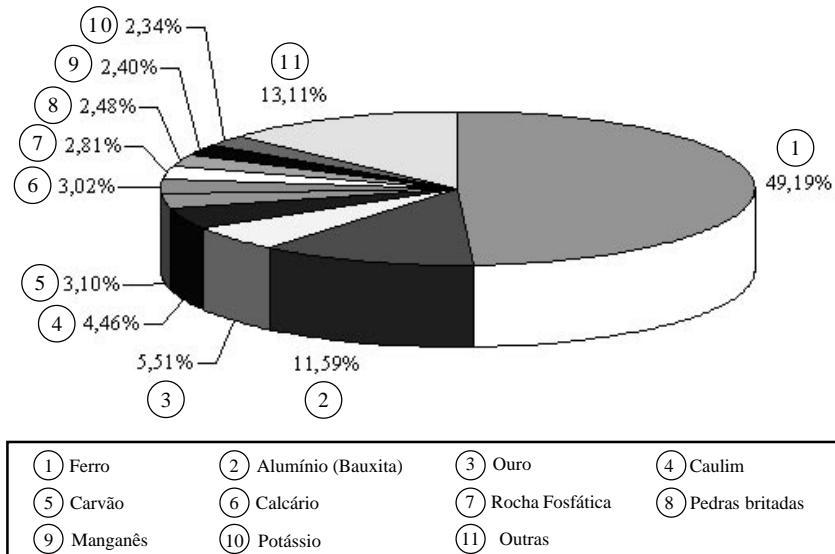


FIGURA 2 – Participação do ferro na arrecadação da CFEM, em 1999

3.3 Uso industrial

Os mais importantes compostos de ferro usados na Indústria são os óxidos, carbonatos e sulfetos, que constituem os principais minérios de ferro dos quais o metal é obtido. De menor importância industrial são os compostos de cianetos, nitratos, fosfetos, fosfatos e os compostos orgânicos de ferro, como o pentacarbonil e o ferroceno (ILO, 1997; MEDITEX, 2000).

Entre os principais usos do ferro na indústria situam-se:

- indústria metalúrgica, usado principalmente como pó de ferro, atuando como catalisador em reações químicas (ILO, 1997; HAZARDTEXT, 2000);

- indústria siderúrgica, usado na fabricação de ligas metálicas. A mais importante liga de ferro é o aço. Contém de 0,15-2% de carbono, o que determina certas características do aço (maleável, duro, etc.). Vinte outros elementos são utilizados em diferentes combinações e proporções, levando a qualidades diversificadas, como dureza, ductibilidade, resistência à corrosão, entre outras (ILO, 1997; HAZARDTEXT, 2000);
- fabricação de imãs, tintas, pigmentos, abrasivos e compostos para polimento (*Jeweler's rouge* ou mínio do joalheiro) (ILO, 1997; HAZARDTEXT, 2000);
- soldagem de metais - mistura de ferro e perclorato de potássio que gera calor suficiente para uso em soldas (ILO, 1997; HAZARDTEXT, 2000);
- o ferro é usado para aumentar a densidade de fluidos usados em perfuração de poços petrolíferos (ILO, 1997; HAZARDTEXT, 2000).

As principais fontes de exposição industrial aos compostos de ferro são: (HSDB, 2000; IRIS, 2000)

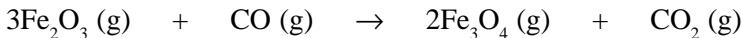
- atividades de mineração;
- fundição de minérios de ferro com coque;
- decomposição térmica do ferro pentacarbonil;
- cristalização a vácuo (ou purificação através de filtro) de solução de cloreto ferroso obtido pelo tratamento de minério de ferro/ sucata de ferro com ácido clorídrico, seguido por desidratação e redução do composto em temperatura de 800°C;
- redução por hidrogênio de óxido férreo de elevada pureza;
- eletrodeposição de soluções de sais de ferro.

O principal uso do ferro, entretanto, é na produção do aço. O aço é uma liga de ferro contendo quantidades controladas de outros elementos que modificam as propriedades do ferro e produzem material desejável para as mais diferentes finalidades. Como exemplo, tem-se o aço carbono com baixa ductibilidade, com 0,2% de C; o aço galvanizado, com 18% de Cr e 8% de Ni; o aço cortante, contendo 18% de W, 5% de Cr e 0,7% de C etc (O'NEIL, 1994).

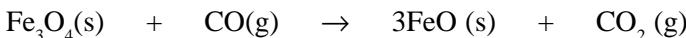
Segundo BURGESS (1995) e KROSCHWITZ (1995), a produção do aço passa pelos seguintes estágios:

- *mineração* - o processo siderúrgico tem início a partir da extração do minério de ferro da natureza. As principais operações envolvem a extração do ferro e carvão; extração de sílica, Mn, Ni e Cr utilizados em ligas e obtenção de calcáreo, entre outras;
- *preparação da matéria-prima* - envolvendo o transporte, armazenamento, misturas, umectação do carvão, seleção, pulverização, aglomeração, coqueificação/pelotização, calcinação, recuperação de sucatas;
- *redução do ferro e preparação de ligas*;
- *moldagem do aço* - fabricação de lingotes, toras, tarugos;
- *laminação a quente* - obtenção de diferentes tipos de produtos e diferentes aplicações (placas, chapas, laminados, folhas, barras, trilhos);
- *laminação a frio* - fabricação de laminados com ângulos suaves, laminados curvos ou retos para uso em engenharia;
- *galvanização* - consiste na cobertura superficial do produto usando-se banho metálico;
- *acabamento do produto* - formatação, pintura, esmaltação;
- *gerenciamento da escória* - reciclagem dos subprodutos, comercialização e disposição dos resíduos sólidos.

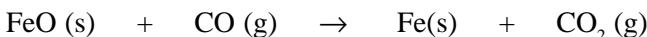
A produção industrial de ferro é efetuada em altos-fornos, onde minério de ferro (óxido de ferro (III) – Fe_2O_3), calcáreo (CaCO_3) e coque (carvão com alto teor de carbono) são adicionados na parte superior do forno e ar ou oxigênio pré-aquecido é injetado na base. À medida que a carga se deposita através do forno, o coque é oxidado pelo oxigênio formando o agente redutor CO; o calor liberado por esta reação exotérmica eleva a temperatura do forno. À medida que o CO sobe pelo forno vai encontrando óxidos de ferro em vários estágios de redução, dependendo da temperatura de cada zona do forno. Em um forno em operação estável, existe um gradiente de temperatura desde cerca de 1.900°C na base até cerca de 200°C no alto do forno (SIENKO, 1977). No topo do forno, onde a temperatura é mais baixa, o minério de ferro (na sua maioria Fe_2O_3) é reduzido a Fe_3O_4 pela reação:



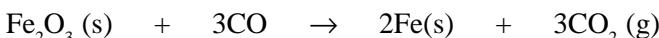
Em um nível mais baixo, onde a temperatura é cerca de 350°C, o Fe₃O₄ é reduzido à forma de FeO (SIENKO, 1977):



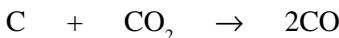
Finalmente, quando FeO sedimenta, é reduzido a ferro metálico.



A equação final para a redução do Fe₂O₃ pode ser escrita como sendo a soma das três últimas:



Concomitantemente a essas reações de redução, que envolvem o minério de ferro, ocorrem outras reações relevantes. O CaCO₃ se dissocia em CaO e CO₂ e este reage com o excesso de coque produzindo mais CO:



O CaO reage com o SiO₂ e Al₂O₃, presentes como impurezas do minério de ferro, formando CaSiO₃ e o Ca(AlO₂)₂ (SIENKO, 1977).

Esta última reação tem importância porque facilita a remoção de impurezas contendo sílica, presentes no minério original. O CaO, sendo um óxido básico, reage com SiO₂ (óxido ácido) formando silicato de cálcio (CaSiO₃), que sob a forma de escória se deposita no fundo do forno, onde flutua sobre o ferro fundido (SIENKO, 1977).

Próximo ao fundo do forno, a temperatura está em torno de 1.930°C, fundindo desse modo tanto o ferro como a escória, formando duas camadas distintas que podem ser removidas separadamente. Para cada tonelada de ferro produzida, há a formação de meia tonelada de escória, que é constituída praticamente de silicato de cálcio e alumínio e pode ser utilizada na indústria cimenteira (SIENKO, 1977; BURGESS, 1995).

O produto bruto que sai dos altos-fornos é chamado ferro gusa ou ferro fundido e contém cerca de 4% de carbono, 2% de silício, traços de enxofre, até 1% de fósforo e manganês. O enxofre é, provavelmente,

a impureza mais indesejável por causar a quebra do aço quando este é trabalhado e por ser de difícil remoção nas operações de purificação (SIENKO, 1977). É o método mais comum de obtenção do ferro metálico, sendo que 96% da produção mundial de ferro é produzida por este processo. O custo energético é elevado e, sem uma política de gestão adequada dos resíduos gerados, o impacto ambiental negativo é, também, elevado (KROSCHWITZ, 1995).

O ferro gusa que sai do alto-forno é reduzido por um dos seguintes processos: método BOF (*basic oxygen furnace*) ou conversor básico de oxigênio, usado para redução do teor de carbono, e o método EAF (*electric arc furnace*) usado para produção de ligas, aço inox, aços especiais e também aço convencional. Este método consiste na formação de um arco voltaico sobre a carga, criando uma fonte de calor (KROSCHWITZ, 1995).

O método DRI (*direct reduced iron*) é uma alternativa de conversão do óxido de ferro em ferro metálico sem o processo de fusão. O ferro metálico produzido é conhecido como DRI, produto de elevada qualidade. O processo DRI permite a escolha do combustível e produz impacto ambiental negativo bem menor do que o método convencional BOF (KROSCHWITZ, 1995).

O ferro assim obtido é utilizado na produção de ligas. A composição das ligas de ferro mais comuns está relacionada na TABELA 7.

TABELA 7 – Composição das principais ligas de ferro

Liga	% de outros elementos
Ferroboro	16,2% de boro
Ferrocromo	60-70% cromo, silício e manganês
Ferromanganês	79-80% manganês, 1,15-7% silício
Ferromolibdênio	55-75% molibdênio, 1,5% silício
Ferrofósforo	18-25% fósforo
Ferrosilício	5-90% sílica
Ferrotitânio	14-45% titânio, 4-13% silício
Ferrotungstênio	79-80% tungstênio
Ferrovanádio	40-50% vanádio, 13% silício, 1,5% alumínio

FONTE – ILO, 1997

Elementos como Cr, V e Mn podem ser adicionados para a obtenção de aço com determinadas propriedades. Para evitar a formação de buracos quando o aço é fundido e vazado em lingotes, é necessário que o aço acabado contenha manganês. Quando adicionado ao aço, o Mn tem duas funções: em pequenas quantidades, age como um removedor de oxigênio e enxofre do ferro fundido, formando MnO_2 e MnS , que são separados da escória, evitando a formação de bolhas quando o ferro solidifica; e, em grande quantidades (acima de 14%), confere ao aço dureza e tenacidade, necessárias para a resistência à abrasão. Duas importantes ligas do metal são o ferro-manganês (liga de ferro com 70-90% de Mn e 1,25-7% de silício) e a *Spiegellisen* (liga de ferro com 20-30% de Mn e 5% de C) (ILO, 1997).

Quando adicionado ao aço, o vanádio aumenta a tenacidade e a tensão do aço resultante. O vanádio, como metal puro, é muito difícil de ser obtido, sendo geralmente preparado como ferro-vanádio (liga com 30-40% vanádio, 13% silício e 1,4% alumínio) (ILO, 1997).

O Cr na forma de ferrocromo é também adicionado a ligas de aço. Aços com baixo teor de cromo (até 1% de Cr) são bastante duros e fortes; aços com alto teor de cromo ou aços inoxidáveis são muito resistentes à corrosão. O cromo é um dos metais menos abundantes da crosta terrestre (0,037%). Seu principal minério é a cromita ($FeO.Cr_2O_3$), a qual pode ser reduzida diretamente por aquecimento produzindo o ferrocromo (ILO, 1997).

O Mo na forma de ferromolibdênio (55%-75% de Mo em ferro) é adicionado para aumentar a tenacidade das ligas de ferro, pois favorece a formação de estruturas de grãos finos (SIENKO, 1977).

As propriedades do ferro sob a forma de aço dependem muito da porcentagem de impurezas presentes, do tratamento pelo calor e mesmo do tratamento a que a amostra foi submetida (SIENKO, 1977).

Cerca de 20% da produção anual de ferro é utilizada na substituição do ferro perdido por corrosão. O processo de corrosão do ferro parece envolver a formação de um óxido de ferro (III) hidratado – $[2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O]$. Como o conteúdo de água pode variar é preferível relatar $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. Tanto o ar quanto a água são necessários para a formação da ferrugem. Além disso, o processo é acelerado pela presença de ácidos e pela presença da própria ferrugem (SIENKO, 1977; O'NEIL, 1994).

Os produtos que a indústria do aço pode oferecer para o mercado consumidor são muito variados e destacam-se produtos oferecidos para a construção civil (aços para concreto armado, arames, vergalhões, telas, treliças, alambrados etc), produtos oferecidos para a indústria metalúrgica (barra de aço para fabrico de maquinário e implementos agrícolas), produtos oferecidos para a indústria automobilística e de auto-peças (aços inoxidáveis) e aqueles oferecidos para a agropecuária (arames, pregos, cordoalhas etc) (BURGESS, 1995; NORIVAL, 1998).

3.4 Fontes de contaminação ambiental

3.4.1 Naturais

Constituem fontes naturais de contaminação do ferro o desgaste natural das rochas contendo minérios de ferro, meteoritos, e escoamento superficial do metal (KROSCHWITZ, 1995).

3.4.2 Antropogênicas

Entre as fontes antropogênicas de ferro de origem industrial estão as emissões pelas atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e o uso de composto de ferro como agente antidentalante da gasolina (ILO, 1997).

Entre as fontes antropogênicas de ferro de origem urbana estão os efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano (ABUHILAL, BADRAN, 1990).

As águas dos mares são contaminadas através do despejo de efluentes municipais e industriais diretamente nesse meio (ILO, 1997).

O uso de fertilizantes na agricultura é outro fator relevante de contaminação ambiental de origem antropogênica (SCHARMA et al., 2000).

3.5 Contaminação ambiental

3.5.1 Ar

O ferro e seus compostos (principalmente na forma de óxidos) são liberados para a atmosfera, principalmente na forma de material particulado

(CERCASOV et al., 1998). As concentrações de ferro no ar geralmente tendem a ser maiores em áreas urbanas comparativamente às áreas rurais. Nas áreas urbanas, próximo às atividades de mineração e próximo às indústrias do ferro e do aço, as concentrações de ferro tendem a ser superiores àquelas encontradas em locais afastados dessas atividades (WHO, 1996).

Elevados níveis de contaminação atmosférica foram observados em uma área rural no vale de Guadiamar (Espanha) devido à ressuspensão de partículas de pirita após derramamento do efluente de uma mina. Os níveis médios diários de partículas totais em suspensão (PTS) estiveram elevados em duas estações de medição próximas ao local atingido: Aznalcazar (PTS: média $118 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e Guadiamar (PTS: média $219 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Os níveis de ferro variaram de 0,5 a $70,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na região de Aznalcazar e de 0,5 a $213 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na região de Guadiamar (QUEROL et al., 1999).

A avaliação dos níveis de material particulado (MP) em duas localidades (Alemanha e Romênia), durante o período de um ano, demonstraram a influência das condições metereológicas, como temperatura do ar e velocidade dos ventos, na distribuição de metais na atmosfera. Níveis de ferro (em média) de $1.160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Bucareste e $285 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Stuttgart foram detectados, com variações sazonais ao longo do tempo (CERCASOV et al., 1998).

A concentração média de ferro na forma de aerossol observada no ar da cidade do Porto (Portugal) não diferiu daquelas encontradas em outras atmosferas urbanas de outros países (média de $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – intervalo: $0,02$ - $4,860 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Porto é a principal cidade de uma grande área urbana, com clima muito úmido e com longos períodos de nevoeiro e dias nublados. Paralelamente, foi realizada a biomonitorização usando *Sphagnum mosses* que, por possuírem grande número de grupos funcionais aniônicos protonados, tornam-se os musgos mais apropriados para monitorização de metais pesados no meio ambiente. Os níveis de metais retidos pelos musgos, expressos em $\mu\text{g}/\text{g}/\text{dia}$, variaram de 26 a 371 e se correlacionaram com os níveis de metal no ambiente (VASCONCELOS, TAVARES, 1998).

3.5.2 Água e sedimentos

CARVALHO et al. (1999) estudando os efeitos da variação espacial e temporal na concentração de metais nas águas coletadas no

Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro, denotaram aumento da concentração de Cu e Fe associado com o aumento do fluxo d'água. Esse comportamento, provavelmente associado ao escoamento superficial, apresenta fontes distintas de contaminação. O ferro, provavelmente, origina-se do solo rico em óxidos de ferro e Cu está associado ao uso de fungicidas à base de cobre, usado em grande escala.

Amostras de água de chuva, coletadas durante cinco anos em três diferentes locais da cidade de Kobe, Japão – regiões A, B e C, distantes respectivamente 50, 1.500 e 2.900 m de uma rodovia com tráfego denso –, analisadas para verificação de níveis de vários metais, demonstra as seguintes concentrações para Fe: região A - 0,01 a 0,80 (média de 0,16 mg/L); região B - 0,01 a 1,21 (média 0,11 mg/L) e região C - 0,01 a 0,33 (média de 0,13 mg/L). Esses valores demonstram a interferência da situação geográfica na concentração dos poluentes na água da chuva, pela não dispersão dos mesmos pelo anteparo de uma montanha próxima à região C (ADACHI., 1998).

JORDANOVA et al. (1999) analisaram o conteúdo de ferro e de outros metais pesados em amostras de água coletadas ao longo da região costeira litorânea do Mar Negro (região da Bulgária). As concentrações de ferro medidas em $\mu\text{g/mL}$ variaram de 0,08 a 0,15 durante a primavera e de 0,2 a 0,3 no verão. O aumento das concentrações do ferro durante o verão pode ter sido influenciado pelo aumento da temperatura da água. Não houve diferenças entre os níveis de ferro total e dissolvido, mostrando a predominância da forma iônica.

Análise de sedimentos da região costeira litorânea da Bulgária (Mar Negro) mostrou predominância de Fe e Mn em todas as amostras coletadas de quatro locais diferentes ao longo da costa. Para o ferro as concentrações variaram de 1.500 a 100.000 $\mu\text{g/g}$ de peso seco nas amostras de sedimento analisadas (JORDANOVA et al., 1999).

As concentrações de metais em sedimentos normalmente excedem às presentes na superfície da coluna d'água da ordem de 3 a 5 de magnitude (HAYNES et al., 1995). Vários parâmetros e processos influenciam a disponibilidade do ferro no sistema aquático (pH e potencial redox do meio, captação pela biota aquática, deposição do metal no sedimento). O ferro no sedimento encontra-se complexado, principalmente

às substâncias húmicas, que contêm grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e que são capazes de reduzir íons metálicos disponibilizando-os por aumentar a sua solubilidade (LU et al., 2000).

Níveis de ferro na água e sedimento no estuário de Kelang foram determinados com a finalidade de se verificar a distribuição do ferro e de outros metais na água e no sedimento. Os níveis médios de ferro foram de 106,5 g/L, indicando poluição do estuário. Entretanto, segundo LAW (1986), apud HSDB (2000), a água ainda poderia ser utilizada para uso na agricultura se o local de cultivo estiver distante pelo menos 10 km da fonte.

A determinação dos níveis de vários metais em amostras de sedimento da baía de Cardiff indicou baixa contaminação da baía comparativamente aos valores obtidos de sedimentos de outros corpos d'água do Reino Unido. Para o ferro, os níveis estiveram numa faixa de concentração entre 16.200-34.100 ppm. Níveis de Pb (13-360 ppm), Cd (0,2-1,39 ppm) e Zn (52-427 ppm) foram relativamente elevados, podendo estar relacionados com fatores antropogênicos. Os resultados das medidas de pH de amostras do sedimento variaram entre 8,3 a 8,6 (região de geologia predominantemente carbonífera); nestes valores vários metais poderiam estar indisponíveis para o meio ambiente aquático (HITCHCOOK, THOMAS, 1992).

Resultados de investigação sobre variações temporais e espaciais na concentração de oito metais em sedimentos coletados em nove estações ao longo da região litorânea de Vitória (Austrália) denotaram diferenças significativas em todos os metais estudados. Os autores propõem a determinação da concentração dos metais por análise direta da fração do sedimento com partículas de tamanho < 63 µm, por ser este um método econômico para monitorar mudanças na concentração desses metais no meio ambiente, ao longo do tempo e espaço. Os níveis mais baixos de ferro foram de 6.900 e os mais elevados foram de 21.200 µg/g de peso seco de sedimento (HAYNES et al., 1995).

Sedimentos da região norte-oriental do golfo de Acqba (Mar Vermelho) continham elevados níveis de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn originários de descargas permanentes de águas residuárias municipais e industriais para dentro do golfo, como demonstrado por ABU-HILAL,

BADRAN (1990). As regiões amostradas (1, 2, 3, 4 e 5) foram escolhidas por representarem zonas de sedimentos que recebem elevadas quantidades de águas resíduárias de fontes municipais e fosfato, na forma de material particulado (regiões 1 e 2), zonas de sedimentos distantes de fontes de poluição em potencial (regiões 3 e 4) e uma zona de sedimento que recebe grandes quantidades de esgoto industrial (região 5). Foram detectados níveis elevados de ferro e manganês em amostras procedentes da região 1 – 33.750 ppm para ferro e 605 ppm para manganês. ABU-HILAL, BADRAN (1990) reconheceram uma forte associação entre esses dois elementos, além do papel das substâncias orgânicas, presentes nos sedimentos, no mecanismo de concentração de elementos metálicos. Os autores encontraram uma similaridade entre o padrão de distribuição dos metais estudados (exceto Fe e Mn) e o do carbono orgânico nas amostras coletadas de todas as regiões e em todas as profundidades. O efluente de esgoto não tratado possui elevado teor de matéria orgânica contribuindo efetivamente no padrão de distribuição desses elementos no sedimento.

Em Tongoy e Herradura, ao norte do Chile, foram analisadas 288 amostras de sedimentos das baías para verificação dos níveis de Cd, Cu, Mn e Fe, durante quatro meses, no ano de 1987. Os resultados apontaram grandes concentrações de Cd, Cu e Mn na baía de Tongoy e grandes quantidades de Fe na baía de Herradura. No norte do Chile, o meio ambiente marinho está se contaminando com metais como resultado de atividade antropogênica, principalmente da indústria de mineração. Na baía de Herradura, as altas concentrações de ferro encontradas foram interpretadas como o incremento direto de poeira de ferro para a água que se sedimentou ao longo do tempo, devido à presença nesta área de uma grande companhia de mineração, a qual acumulou grande quantidade de ferro devido ao transporte marítimo do metal para a indústria do aço. A concentração de Cd, Cu e Fe nos sedimentos de grande número de amostras foi maior do que a reportada em outros locais do mundo (TRUCCO et al., 1990).

Sedimentos de oito locais da região da Antártica foram coletados por ocasião da Expedição Internacional, no ano de 1990, que envolveu países como Arábia Saudita, França, Reino Unido, Estados Unidos, China, Japão e, então, União Soviética. Os resultados demonstraram que ferro, titânio, fósforo e manganês estavam presentes em elevados níveis. Níveis

de ferro entre 14.303 a 34.478 mg/kg de peso seco de sedimento foram observados. O sedimento da região da Antártica é derivado principalmente do intemperismo de rochas locais, mas não está descartada a atividade antropogênica que já dá mostras de estar causando impacto negativo na qualidade do solo daquela região (ALAM, SADIQ, 1993).

Amostras de sedimentos coletados de 50 estações do estuário de Sado, Portugal, foram analisadas para 14 elementos metálicos, entre eles, o ferro. O alumínio foi usado como fator normalizador dos resultados para compensar variações de textura das diferentes amostras de sedimentos. Os intervalo de valores elevados entre os metais estudados e o alumínio foram observados para todos os elementos: duas ordens de grandeza para Mn/Al e uma ordem de grandeza para os demais elementos (Fe/Al, Zn/Al, Cu/Al, Cd/Al, Pb/Al, Cr/Al, Ni/Al, Co/Al). As elevadas concentrações observadas estão relacionadas a diferentes origens dos sedimentos, como também derivam de atividade antropogênica. A atividade de mineração ao longo do rio Sado contribui para o aumento da concentração desses metais no estuário (CORTESAO, VALE, 1995).

Amostras de água e sedimentos dos rios Paraopeba e das Velhas, no estado de Minas Gerais, foram analisadas para avaliar o impacto da atividade de mineração no meio ambiente aquático daquela região. As reservas brasileiras de minério de ferro estão concentradas principalmente em Minas Gerais, estado que contribui com aproximadamente 20% da energia elétrica produzida no país. Os rios Paraopeba e das Velhas atravessam o quadrilátero do ferro, região rica em minérios de Fe, Au e Mn entre outros e desaguam no rio São Francisco, o chamado Rio de Integração Nacional, utilizado para recreação e também fonte de produção de eletricidade. O rio Paraopeba recebe efluentes industriais de dezenas de indústrias e de companhias de mineração instaladas na região; atividade de mineração intensiva e em grande escala é praticada na região do rio das Velhas, onde companhias estão envolvidas em mineração de ouro e pedras preciosas (VEADO et al., 2000).

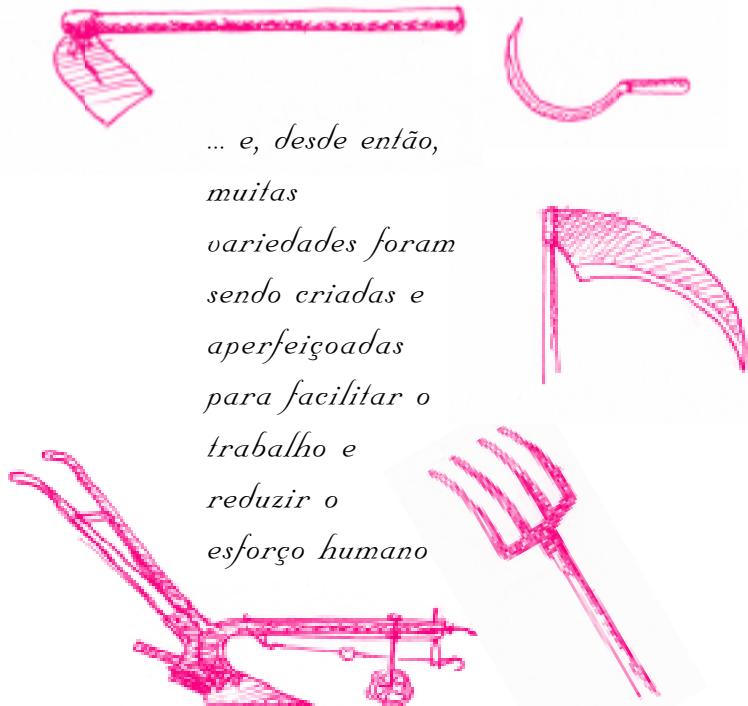
As amostras de água e de sedimentos foram coletadas ao longo dos rios desde locais próximos às fontes de contaminação até a distância de 80 km (para o rio das Velhas) e 170 km (para o rio Paraopeba), e em locais estratégicos dentro do quadrilátero do ferro, próximo a grandes companhias de mineração e também perto da confluência entre os rios

Paraopeba e seu afluente rio Betim, para servir como nível de referência, já que este local amostrado não é afetado por efluentes industriais (VEADO et al., 2000).

Foram observadas concentrações elevadas de Fe, Cu, As, Ni, Ba, Cs, La e Ce na água e no sedimento da região de Paraopeba e Betim; as concentrações elevadas de As na água e sedimento do rio Água Suja, afluente do rio das Velhas é causada por um antigo depósito de As situado na região conhecida como Morro do Galo, enquanto o rio Itabira, outro afluente do rio das Velhas, transporta grandes quantidades de Fe e Cr e níveis anormais de ouro, devido à atividade de exploração de minério de ouro, que se configura na maior fonte de poluição de água e solo na região metropolitana de Belo Horizonte, Nova Lima e Itabirito. As concentrações de ferro para a água nas diferentes amostras variaram entre 1.000 a 6.000 mg/L aproximadamente (VEADO et al., 2000).

3.5.3 Solo

Concentrações elevadas de ferro foram observadas em solos de três regiões da Ucrânia. Os níveis médios encontrados nas cidades de Krivoy Rog, Dnepropetrovsk e Dneprodzerzhinsk foram, respectivamente, 62.675, 27.913 e 55.033 mg/kg de peso seco (na área rural o valor encontrado foi de 20.643 mg/kg de peso seco). Óxidos e hidróxidos de ferro e manganês são componentes normais do solo daquela região (solo negro com elevado teor de substâncias húmicas) e são importantes do ponto de vista da habilidade de absorver outros elementos do solo. A região estudada é uma região densamente industrializada e a cidade de Krivoy Rog possui uma reserva natural de minério de ferro e a indústria do aço na região é uma das maiores do mundo. Níveis de ferro em amostras de plantas da região também foram bastante elevados. Possivelmente, os metais Cr, Co, Cu, Zn, Cd e Pb foram conduzidos aos vegetais pelo processo de absorção do ferro. Verificou-se um elevado coeficiente de correlação entre esses metais e o ferro (GRITSAN, BABIY, 2000).



... e, desde então,
muitas
variedades foram
sendo criadas e
aperfeiçoadas
para facilitar o
trabalho e
reduzir o
esforço humano

4

Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente

4.1 Transporte ambiental e distribuição

4.1.1 Ar, água e sedimento, solo

O ferro, quarto elemento em abundância na crosta terrestre e com depósitos de minérios distribuídos por todos os continentes, é liberado dessas fontes naturais para o ar, água, sedimento e solo (SIENKO, 1977; COX, 1997).

O estado de oxidação, se ferro (II) ou ferro (III), e a forma físico-química determinam o comportamento no meio ambiente e sua disponibilidade na biota (FRESENIUS et al., 1988).

O ferro e seus compostos são liberados para a atmosfera principalmente na forma de material particulado. É removido por sedimentação ou pela água das chuvas, sendo essa remoção relacionada com o tamanho das partículas e as condições meteorológicas do local (temperatura do ar, velocidade dos ventos) (CERCASOV et al., 1998).

Na água, o ferro pode ocorrer na forma iônica ou complexada, como íon di ou trivalente, em estado coloidal ou disperso (FRESENIUS et al., 1988; APHA, 1998). O ferro ocorre na forma iônica (ferro (II)) se a água estiver livre de oxigênio ou pH abaixo de 3 (ferro (III)). Em condições de aerobiose, íons ferrosos são convertidos a íons férricos que, por sua vez, formam hidróxidos de ferro insolúveis (FRESENIUS et al., 1988; APHA, 1998).

A quantidade de ferro num solo sem interferência antropogênica depende da proximidade deste com rochas naturais e do grau de intemperismo ao longo do tempo. O tipo de solo tem um papel importante na distribuição de elementos metálicos. Solos com elevado teor de argila tendem a reduzir a mobilidade e disponibilidade dos metais para os vegetais (WARMAN, COOPER, 2000).

A presença de substâncias húmicas no solo leva à maior disponibilidade biológica por aumentar a solubilidade dos elementos metálicos (LU et al., 2000). Estas substâncias, originadas de plantas, organismos e tecidos animais, sofrem degradação química e biológica pelos microrganismos produzindo substâncias químicas de estruturas complexas e bem mais estáveis do que aquelas que as originaram. Como são onipresentes no meio ambiente, as substâncias húmicas participam do ciclo biogeoquímico de elementos nutrientes, como N e P. Aquelas que contêm grupamentos funcionais carboxílicos e fenólicos são capazes de reduzir íons metálicos. A complexação de íons metálicos por substâncias húmicas leva a uma maior disponibilidade desses íons (LU et al., 2000).

Macro e micronutrientes podem existir na forma permutável e iônica (estando disponíveis para captação pelas plantas), ou como complexos orgânicos estáveis, ou ainda como precipitados minerais não prontamente disponíveis para as plantas (WARMAN, COOPER, 2000).

Metais, como ferro, cobre, manganês e zinco, em esterco e adubo compostado de aves podem existir em diferentes formas: íons permutáveis, complexos orgânicos, óxidos, hidróxidos, carbonatos etc. No processo de compostagem, a matéria orgânica fresca é transformada em substâncias húmicas (húmus) que se decompõem lentamente, liberando nutrientes. Dependendo do processo de compostagem (se mumificação ou mineralização), a disponibilidade dos metais no solo variará. Experimento de três anos comparou os efeitos da fertilização de forragem mista na região de Truro – Nova Escócia, utilizando três fontes de nitrogênio: adubo compostado de aves, adubo fresco de aves e nitrato de amônia. Tanto o adubo compostado de aves quanto o fresco configuraram-se como boas fontes de nutrientes e não apresentaram riscos potenciais de fitotoxicidade ou toxicidade para ruminantes, já que os metais não foram incorporados em níveis elevados pelas plantas (WARMAN, COOPER, 2000).

4.1.2 Resíduos sólidos e esgoto

A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico, e aqueles procedentes da agricultura em processos de compostagem são fontes riquíssimas de elementos metálicos, sendo o lixiviado oriundo desses processos rico em metais (GROSSI, 1993).

A disposição de lixo da agropecuária e de lixo doméstico em processos de compostagem tem a finalidade de reciclar a fração orgânica do lixo produzindo o composto (material húmico que pode ser aplicado no solo, principalmente em solos arenosos, pobres em húmus). É importante ressaltar que a compostagem recicla apenas a fração orgânica do lixo, sendo que os demais componentes necessitam de outra forma de tratamento ou disposição (GROSSI, 1993).

Procedeu-se à análise de 65 amostras, das quais 61 são de “composto” de lixo doméstico em vários graus de maturação, provenientes de 21 usinas de compostagem brasileiras (que operam com diferentes tipos de sistemas) e quatro amostras de biocomposto para verificação das concentrações dos seguintes metais Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Cd, Hg, Fe, Al. As amostras eram procedentes de usinas localizadas nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Alagoas, Paraíba, Rio Grande do Sul, Distrito Federal, Rio Grande do Norte e Amazonas. Os níveis de ferro encontrados nas amostras de composto maduro, semimaduro e cru foram, respectivamente, de $115\text{--}226 \times 10^2$, $103\text{--}572 \times 10^2$ e $91\text{--}252 \times 10^2 \text{ mg/kg}$. Os níveis de metais pesados em amostras brasileiras do composto cru e semimaduro estão na maioria das vezes acima do valor aceitável, sendo muito semelhantes aos resultados encontrados na Alemanha. A presença desses metais em concentrações relativamente elevadas já havia sido detectada anteriormente pelo autor. Foram identificados nas amostras de pregos e parafusos, de tampas de garrafas, de grampos para grampeadores e para cabelos, entre outras. A maioria das amostras é procedente de sistemas de compostagem que possuem eletroímã, por isso não foram observados pedaços grandes de ferro (GROSSI, 1993).

O aumento da atividade industrial, o uso excessivo de fertilizantes, a aplicação de lodo de esgoto, a disposição de resíduos sólidos sobre superfícies geralmente geram escoamento superficial contaminado. Sem gerenciamento adequado, a água de superfície, a água subterrânea e o solo da região em torno do local podem tornar-se poluídos por estes resíduos, tendo um impacto negativo sobre a biota. O lixiviado contém grandes quantidades de muitos nutrientes especialmente macronutrientes (N, Ca, K, Mg), mas há controvérsia sobre o uso deste lixiviado como fertilizante por causa da presença de metais, na ordem de traços, potencialmente tóxicos (BETTIOL et al., 2000).

4.2 Bioacumulação

4.2.1 Microrganismos

Há um grupo de bactérias, as denominadas ferrobactérias, que incorporam ferro do meio ambiente de maneira apreciável, utilizando-o como fonte de energia (APHA, 1998).

Os microrganismos patogênicos desenvolvem capacidade para captação de ferro do meio ambiente interno do seu hospedeiro. A maioria das cepas de *Escherichia coli*, por exemplo, utiliza hematina, hemoglobina, ovotransferrina e ferritina como fonte de ferro (DALL'AGNOL, MARTINEZ, 1999).

Esses microrganismos também podem obter o ferro diretamente das glicoproteínas do hospedeiro; neste caso há necessidade do contato direto entre as proteínas e as células bacterianas e a presença de receptores protéicos (DALL'AGNOL, MARTINEZ, 1999).

4.2.2 Plantas e animais aquáticos

Plantas aquáticas são importantes componentes do ecossistema e estão entre os produtores primários, suprindo de oxigênio e de nutrientes muitas formas de vida (invertebrados, peixes, anfíbios e insetos). São importantes também na reciclagem de nutrientes e na estabilidade dos sedimentos no meio ambiente próximo à margem do corpo hídrico (APHA, 1998).

ZARANYKA et al. (1994) avaliaram a possibilidade da utilização da *Eichhornia crassipes* (planta aquática) como *scavenger* de metais pesados no lago Chivero, Zimbabwe. O lago Chivero recebe água de três rios, onde são despejados efluentes industriais, esgotos domésticos e escoamento superficial da agricultura. O jacinto d'água (*E. crassipes*) é considerado um transtorno nessa região porque interfere com a atividade econômica de pesca e recreacional do lago, mas, por outro lado, a planta tem-se mostrado um ótimo organismo bioacumulador de metais pesados podendo ser utilizado na despoluição do lago. Amostras da planta e da água do lago foram coletadas e analisadas para vários metais pesados, incluindo o ferro. Os níveis de ferro detectados nas extremidades e raízes

da planta variaram entre 600-2.140 e 6.120-20.700 µg/g de peso seco, respectivamente. Os fatores de bioacumulação foram, respectivamente, 8.000 e 15.000 para as extremidades e raízes das plantas quando comparados com os níveis de ferro na água do lago.

As algas estão entre os organismos aquáticos utilizados como bioindicadores na monitorização de águas marinhas. Metais pesados procedentes de fontes industriais e da agricultura são freqüentemente acumulados em níveis elevados nesses organismos. JORDANOVA et al. (1999) investigaram níveis de vários metais, entre eles o Fe, em algas, sedimentos e água coletados durante os anos de 1992 e 1996 (primavera-verão), em quatro locais ao longo da região litorânea costeira da Bulgária (Mar Negro). Das quatro espécies estudadas (*Cladofora laetevirens*, *Ceramium rubrum*, *Cystoseira barbata* e *Cystoseira crinita*), as que apresentaram as maiores concentrações de Fe foram *Cladofora laetevirens* e *Ceramium rubrum*. Os fatores de concentração (razão entre a concentração nas espécies aquáticas e a concentração no ambiente aquático) foram da ordem de 10^4 a 10^5 para o ferro. Houve pequenas variações sazonais nos níveis de metais pesados nas algas; para as amostras de água verificou-se aumento dos níveis dos metais para as amostras coletadas durante o verão.

Níveis de vários metais, incluindo o ferro, foram determinados em nematóides (*Pseudalium inflexus*) e em órgãos do seu hospedeiro *Phocoena phocoena* (toninha) coletados na zona polonesa do mar Báltico. Uma co-associação significativa entre as concentrações de Mn e Fe no *Pseudalium inflexus* e nos órgãos do hospedeiro foi observada. Os metais estudados, especialmente Fe, Mn e Zn bioacumulam-se em *P. inflexus* mostrando variações inter-espécies. Oito espécimes de *Phocoena phocoena* foram encontrados mortos na região costeira da zona polonesa do Mar Báltico, entre fevereiro 1995 e abril 1996. Dos pulmões foram isolados os nematóides. Os níveis de ferro variaram entre 183-3.170 µg/g de tecido animal, havendo diferenças de concentração entre as espécies estudadas. O trabalho pretendeu mostrar a possibilidade do uso de parasitas como biomonitorres para metais no meio marinho por serem muito sensíveis à presença desses elementos (SZEFER et al., 1998).

Os níveis de 20 metais em ovários, fígado e músculo de *Gadus morhua* (bacalhau), coletados de duas áreas da região noroeste do

Atlântico, foram similares aos obtidos em espécies cujo *habitat* são as águas europeias. Os valores encontrados em µg/g de peso seco foram respectivamente: 25-93 (ovários), 9-70 (fígado) e 1-15 (músculos). Por ser uma espécie comercialmente importante e economicamente explorada por vários países, é relevante ter-se o conhecimento do nível de contaminação dessa espécie que vive em diferentes regiões e com dieta variada (HELLOU et al., 1992).

O conhecimento dos níveis de metais pesados em mamíferos e aves marinhas de longa vida tem importância porque essas espécies ocupam elevados níveis tróficos na cadeia alimentar desse ambiente e podem ser utilizados como biomonitoradores desse tipo de poluição marinha. Há duas famílias de tartarugas marinhas representadas por seis gêneros e sete espécies, largamente distribuídas pelo norte do Oceano Pacífico. As fêmeas adultas migram para se aninhar na área costeira japonesa e em outras ilhas subtropicais. Os níveis de metais pesados em músculo, fígado, rins e ovos de tartarugas foram determinados em amostras das espécies *Caretta caretta*, *Chelonia mydas* e *Eretmochelys imbricata*. Os valores obtidos para o ferro em µg/g de peso seco foram de: 226-1.260 em fígado, de 15-10 em rim, de 11,3-35,2 em músculo e de 25,1 (em média) em gema dos ovos. Esses níveis estiveram mais elevados no fígado e rins comparativamente aos níveis obtidos em músculo e ovos. Ressalta-se que ovos e carne de tartarugas marinhas fazem parte da dieta de povos de muitas regiões (SAKAI et al., 1995).

A concentração de metais em ostras tem sido estudada na lagoa Terminos. Esta Lagoa é um importante ecossistema do sul do golfo do México devido à diversidade biológica existente, à fonte valiosa de peixes, ostras e outras formas. Amostras de ostras da espécie *Crassostrea virginica* foram coletadas por sete meses em quatro estações da região: Atasta, Boca Chica, Cinchorro e Palizada. Os níveis de metais estiveram presentes na seguinte ordem: Fe > Zn > Cu > Mn > Pb > Cd. Os resultados também mostraram pouca variação sazonal nos níveis dos metais dentro de cada região estudada. As ostras da região Palizada exibiram as maiores variações temporais nos níveis dos metais comparativamente às amostras coletadas nas outras regiões estudadas. Os valores para ferro (intervalo de concentração) em µg/g de tecido seco, nas quatro estações, Atasta,

Chinchorro, Palizada e Boca Rica foram, respectivamente, de 419-1.250, 636-1.759, 170-1.538 e 293-1.650 (VÁZQUEZ et al., 1993).

MITRA, CHOUDHURY (1993) determinaram os níveis de metais em seis espécies de moluscos macrobentônicos no Estuário de Hooghly, Índia. A área estudada é uma área de intensa atividade industrial (indústrias de cerâmica, refinaria, metalurgia, farmacêutica etc) e que recebe grandes quantidades de águas residuárias procedentes dessas atividades e também recebe esfluentes de esgoto da cidade de Calcutá. As seis espécies estudadas foram *Nerita articulata*, *Littorina undulata*, *Cymia Lacera*, *Columbella* sp. (pertencentes à classe Gastrópoda), *Crassostrea cucullata* e *Enigmonea aenigmatica* (pertencentes à classe Bivalva). As concentrações dos metais foram mais elevadas em setembro, comparativamente a maio, possivelmente devido aos efeitos de ventos periódicos típicos que carregam considerável escoamento superficial procedentes das cidades de Calcutá e Howrah para as águas costeiras.

Na classe Gastrópoda (exceto *Cymia Lacera*) a concentração dos metais nos tecidos diminuiu na seguinte ordem: Fe > Zn > Cu > Mn > Pb. Em *Cymia Lacera* (gastrópodo carnívoro) os níveis diminuíram na seguinte ordem de grandeza: Cu > Zn > Fe > Mn > Pb. Os teores de ferro (intervalo de concentração) nas amostras examinadas foram os seguintes: para amostras coletadas no mês de maio, 93,41 a 334,05 µg/g de tecido seco e para as amostras coletadas no mês de setembro, 171,34 a 402,83 µg/g de tecido seco. A espécie *Crassostrea cucullata*, consumida por humanos em algumas partes da Índia, acumulava apreciáveis quantidades desses metais, colocando em risco tal população (MITRA, CHOUDHURY, 1993).

O ferro e outros metais foram determinados em amostras de tecidos de *Mytilus galloprovincialis* (mexilhão) coletados em 19 pontos na costa do Algarve (sul de Portugal). Os resultados demonstraram que, diferentemente de cádmio e cobre, os teores de Fe, Mn e Ni, ao longo de toda a costa, têm diminuído nos últimos 10 anos. Para o Fe os valores encontrados estão compreendidos entre 72 a 294 µg/g de tecido animal. Ferro, manganês e níquel são constituintes do sedimento de Algarve. Uma das maiores fontes desses metais é o escoamento superficial originado pelas chuvas. A redução de ferro e manganês encontrada no presente

estudo poderia estar relacionada a uma diminuição das precipitações pluviométricas naquela região (MACHADO et al., 1999).

4.2.3 Plantas e animais terrestres

Segundo CHANEY, OLIVER (1996), citado por BETTIOL, CAMARGO (2000), as plantas comportam-se como um mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos na cadeia trófica, mas também como uma importante barreira para essa transferência. As plantas, em geral, restringem a absorção da maioria dos elementos do solo de tal forma que os seres humanos, os animais e a vida selvagem não se encontram em risco em relação à presença de metais no solo.

O processo de obtenção do ferro pelos vegetais envolve a captação do metal do solo pela raiz e o transporte até as folhas. A entrada de ferro parece ser contínua durante o crescimento do vegetal, pois não há transferência do metal de uma folha para outra (HUEBERS, 1991).

Antes de ocorrer a entrada pelas raízes, a forma insolúvel do ferro presente no solo $[Fe(OH)_3]$ deve ser solubilizada; um dos mecanismos utilizados envolve a liberação de íons hidrogênio pela raiz, diminuindo o pH em seu entorno e favorecendo a solubilização do elemento; a redução ocorre também por agentes redutores especiais secretados concomitantemente com os íons H^+ . O ferro, uma vez absorvido, será oxidado no metaxilema, quelado por citrato e transportado até as extremidades elevadas do vegetal (HUEBERS, 1991).

A disponibilidade de ferro para as raízes das plantas é afetada pelo conteúdo de ferro e de fosfato do solo e pelo pH do meio. As plantas têm capacidade de alterar a distribuição do ferro para o topo do vegetal, aumentando ou diminuindo a concentração de um agente quelante no interior da planta ou no exsudato da raiz. (HUEBERS, 1991).

Outro mecanismo postulado para explicar a solubilização do ferro e absorção pelas plantas é mediante a ação de siderocromos presentes no solo e produzidos por microrganismos ou, possivelmente, pelas próprias plantas. Esses ligantes seqüestrariam o ferro do solo sem necessidade da redução. A captação pela raiz do complexo formado seria então mediada por um receptor similar ao descrito em fungos e bactérias (HUEBERS,

1991). As formas de estoque de ferro em vegetais incluem fotoferritina e fosfato férrico (HUEBERS, 1991).

A concentração média de 15 elementos metálicos foi determinada nas folhas de *Robinia pseudoacacia* L., coletadas de três locais da região sudeste da Ucrânia. Para o ferro os níveis médios nos três locais analisados (cidades de Krivoy Rog, Dnepropetrovsk e Dneprodzerzhinsk) e na área rural foram, respectivamente: 4.000, 1.821, 1.020 e 813 mg/kg de peso seco. Os níveis de ferro nas plantas da área rural estavam em média 1,7 vezes mais elevados do que os níveis de referência. Na cidade de Dnepropetrovks, indústrias química, metalúrgica e de mineração instalaram-se na região e, como resultado do uso de tecnologia obsoleta e da falta de gerenciamento adequado dos resíduos industriais, o impacto ambiental negativo foi tão grande que a região se transformou no polígono único para estudo de impacto ambiental em todas as espécies. A vegetação de grandes cidades industrializadas denotam contaminação pelos mais diversos metais (GRITSAN, BABIY, 2000).

Quatro espécies vegetais, *Trifolium glomeratum*, *Trifolium tomentosum*, *Hordeum murinum* e *Bromus hordaceus*, foram submetidas a lixiviados contendo boro, zinco, ferro e manganês para se verificar a incorporação dos elementos pelas plantas. Nas quatro espécies estudadas os níveis de B, Fe, Mn estiveram dentro de uma faixa de normalidade, e as espécies de legumes acumularam mais Fe e B do que as gramíneas (ADARVE et al., 1998).

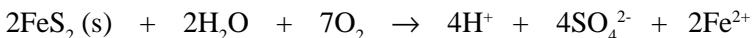
Teores de ferro determinados em diferentes plantas nativas da região montanhosa da Noruega, forneceram níveis médios de 208 mg/kg (intervalo de 15-2.245 mg/kg). Dentro do grupo de plantas estudado, verificou-se que os teores encontrados estavam de acordo com os requeridos e adequados para animais ruminantes (GARMO, 1986, apud HSDB, 2000).

4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados

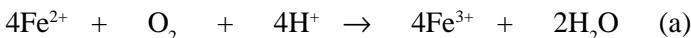
- A produção de lixiviado ácido**

Uma das consequências da atividade de mineração é a formação de lixiviado ácido pela exposição de minérios contendo enxofre à umidade

e ao contato com oxigênio e pela ação das denominadas ferrobactérias. Esses microrganismos, agindo sobre minérios contendo sulfeto (pirita), contribuem para a formação de ácido sulfúrico (MANAHAN, 1993).

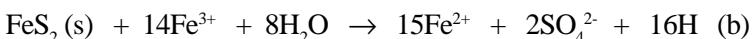


O próximo passo é a oxidação do ferro (II) a ferro (III)



Esse processo ocorre muito vagarosamente. Entretanto, em pH abaixo de 3,5 a oxidação do ferro é catalisada pela *Thiobacillus ferrooxidans*, protótipo das ferrobactérias (MANAHAN, 1993).

Os íons ferro (III) posteriormente dissolvem a pirita através de interação química:



As reações (a) e (b) constituem o ciclo para dissolução da pirita (MANAHAN, 1993).

Ácido sulfúrico também é formado pela oxidação de óxidos de enxofre presentes no ar como material particulado, procedentes de fontes industriais e são carregados pelas chuvas para os reservatórios naturais de água (MANAHAN, 1993).

A biota aquática é extremamente sensível a valores extremos de pH. Os valores encontrados nessas situações estão abaixo de 3,0, condição extremamente adversa para as principais formas de vida aquática. Nos casos em que a água não tem contato com mineral básico para a neutralização dessa condição, o pH da água pode tornar-se muito ácido, condição esta que ocorre em alguns lagos canadenses (MANAHAN, 1993).

A produção de lixiviado ácido associado a rochas de minerais é um problema que ocorre em muitos países com atividade de mineração. A Noruega, por exemplo, que detém a maior produção de concentrado de cobre e de sulfeto por três séculos, possui um grande número de minas com problemas de lixiviação. Países como Canadá e Estados Unidos (ao norte da Califórnia e outros estados montanhosos) têm enfrentado problemas de liberação de lixiviado ácido de suas rochas por algumas décadas (HUTCHISON, ELLISON, 1992).

O potencial de mobilização de metais pesados pelo lixiviado ácido é enorme, como pode ser verificado pela medição dos níveis de ferro em duas áreas de mineração no Canadá: em uma mina de urânio (abandonada) na cidade de Ontário os níveis de ferro medidos no lixiviado foram de 3.200 mg/L (pH em torno de 2,0) e em uma área de mineração de prata (mina ativa) em British Columbia, os níveis de ferro foram de 1.190 µg/L (pH 2,8) (HUTCHISON, ELLISON, 1992).

A lixiviação ácida pode não ocorrer se a rocha contiver material alcalino que neutralize o ácido gerado ou se o clima não favorecer o processo (clima árido, com baixa precipitação pluviométrica) (HUTCHISON, ELLISON, 1992).

Historicamente o acidente ocorrido com uma mina na Califórnia (USEPA, 2000 e 2001) constituiu-se no exemplo extremo da maior fonte de liberação de metais para o meio ambiente aquoso e o mais importante em termos de lixiviação no contexto mundial. Desde o século XIX até o ano de 1963, a indústria *Mountain Copper Company Ltd* explorou a montanha em atividade de mineração para vários metais: Fe, Au, Ag, Cu, Zn e pirita. A atividade de mineração fraturou a montanha mudando sua hidrologia e expondo minérios à umidade, à água de chuva e ao contato com oxigênio e a certas bactérias. Quando o minério pirita é exposto à umidade e oxigênio, forma-se ácido sulfúrico. O fluxo de ácido sulfúrico através da montanha produziu o lixiviado ácido contendo Fe, Cu, Cd, Zn e outros. O ácido drenado através da montanha era carreado para dentro de um reservatório em volta do local e, periodicamente, o reservatório contendo o ácido estocado era esvaziado. Em certa ocasião, o reservatório de captação do efluente excedeu sua capacidade e isso resultou na liberação de grandes quantidades de metais pesados para dentro do rio Sacramento, *habitat* do peixe salmão. O baixo pH e a contaminação por metais procedentes da mina causaram a eliminação de toda a vida aquática em boa parte do entorno do rio e colocaram a população em risco. Um sistema de neutralização foi instalado no local para tratar os efluentes da mina. Calcula-se que, antes do início da despoluição, a mina despejou uma média de 1 t/dia de metais pesados para dentro do rio Sacramento.

- **Acidentes em pequenas lavras**

De acordo com ILO – *International Labour Organization*, 1999, a atividade de mineração em pequena escala em alguns países tem provocado acidentes com taxa de mortalidade dezenas de vezes superior às mesmas atividades em países industrializados. A maioria dessas minas são irregulares, utilizam equipamentos inadequados e empregam mão-de-obra infantil, usada principalmente para manipular explosivos. A porcentagem de mulheres nessa atividade representa 10 a 20% da força de trabalho, na América Latina; 60%, em algumas áreas da África e 10%, na Ásia. Calcula-se que essa atividade empregue 13 milhões de pessoas em todo o mundo. As condições extremamente adversas de trabalho, como temperaturas elevadas, ventilação e exaustão inadequadas, exposição durante anos à atmosfera saturada de poeira, colocam mulheres e crianças, particularmente, em risco permanente. Ouro, diamantes e pedras preciosas procedentes da China, México, Filipinas e Moçambique provêm da mineração de pequenas lavras nesses países. Minerais outros, como o Hg e Zn, também são extraídos ao lado de metais preciosos e pedras raras. Segundo o comunicado, estima-se que mais do que 6.000 trabalhadores chineses morrem a cada ano em acidentes, muitos deles provocados por gases de explosão.

- **Riscos advindos da atividade siderúrgica**

O processo siderúrgico é importante gerador de poluentes e possuidor de alto potencial de risco ambiental. As siderúrgicas, por necessitarem de emprego de mão-de-obra qualificada e numerosa, grande volume de água de boa qualidade e combustível, estão instaladas em áreas ambientalmente sensíveis (NORIVAL, 1998).

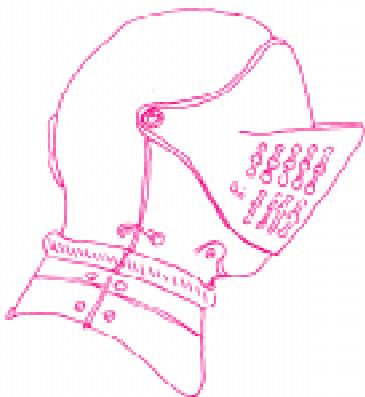
O histórico de acidentes maiores (explosão, incêndio e liberação de substâncias tóxicas) registra que a unidade de carboquímicos desses complexos industriais responde pela maioria dos acidentes ocorridos, seguida pela unidade de coqueria (NORIVAL, 1998).

O CADAC, banco de dados da CETESB, que registra os acidentes ocorridos no estado de São Paulo, faz um resumo de todo tipo de acidente, tanto na indústria como no transporte ou no armazenamento. Os dados existentes (até julho de 1997) englobam acidentes com óleos, ácidos,

solventes, não havendo registro especificamente sobre ferro e seus compostos. O número de acidentes registrados no CADAC no período de 14 anos foi de 134. Impactos ao solo, atmosfera e corpos hídricos foram observados (NORIVAL, 1998).

Os bancos internacionais de dados de acidentes/incidentes relatam os principais tipos de acidentes, substâncias envolvidas, processo envolvido e danos observados. De acordo com o banco de dados SONATA - *Summary of Notable Accident in Technical Activities* (Itália), no período entre 1956 a 1987, os acidentes com a indústria siderúrgica envolveram: conversor (argônio, água, guxa); aciaria (aço), fundição (aço, oxigênio), tanques (ácido nítrico, licor amoniacial), carboquímicos (benzeno, antraceno, naftaleno, vapor, H₂S), forno de coqueria (gás de coqueria, fluido hidráulico, carvão de coque), manutenção de tubos (gás) (NORIVAL, 1998).

Notou-se a predominância dos acidentes com carboquímicos (derivados do carvão) por serem gerados na coqueificação e recuperados na forma de produtos químicos comercializados (benzeno, naftaleno, antraceno, tolueno). Os gases de coqueria constituem a segunda causa de acidentes. O banco de dados não faz menção a possíveis danos ambientais (NORIVAL, 1998).



*Sob a forma de
proteção para a
cabeça dos
cavaleiros
expostos a
constantes
combates,*



*os elmos de ferro ou aço, a
princípio polidos e escurecidos
ao fogo, foram pouco a pouco
enriquecidos com luxuosos
elementos decorativos*

5

Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana

5.1 Exposição ambiental

5.1.1 Ar

Segundo WHO, 1996, os níveis médios de ferro no ar de áreas urbanas são de $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pode-se encontrar níveis superiores a $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas adjacentes a indústrias siderúrgicas.

5.1.2 Água e sedimento

Para a água destinada ao abastecimento doméstico (classes: especial 1 e 2) o limite para o ferro (na forma solúvel) é de $0,3 \text{ mg/L}$; para as águas da classe 3 (destinadas também à irrigação de culturas arbóreas, cerealistas e forrageiras e à dessedentação de animais) o limite é de 5 mg/L ; para as águas da classe 5 (água salinas) o limite é de $0,3 \text{ mg/L}$ e para as águas salobras não há limites fixados (CONAMA, 1986).

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nas coleções de água em níveis máximos de 15 mg/L (como Fe^{2+}), desde que não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados (CONAMA, 1986).

5.1.3 Solo

No Brasil não há regulamentação para valores aceitáveis de metais pesados para solo e lodo de esgoto tratado (GROSSI, 1993).

5.2 Exposição da população geral

5.2.1 Ar

No ar de áreas urbanas os níveis médios de ferro situam-se em torno de $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 1996). Esses níveis podem ser superiores a $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em áreas adjacentes a indústrias produtoras de ferro e aço (WHO, 1996). A TABELA 8 apresenta os níveis e padrões de exposição ambiental e humana ao ferro.

TABELA 8 – Níveis e padrões de exposição ambiental e humana ao ferro

Meio	Fonte / Referência bibliográfica	Níveis/padrões
Ar urbano	WHO, 1996	1,3 µg/m ³
Ar de áreas distantes	WHO, 1996	0,05-0,09 µg/m ³
Ar em torno de indústrias aço/ferro	WHO, 1996	>12,0 µg/m ³
Água potável	WHO, 1996 USEPA, 1991; CONAMA, 1986 WHO, 1993	<0,3 mg/L 0,3 mg/L 1-3 mg/L
Água de rio	WHO, 1993 WHO, 1993	0,7 mg/L (média) 0,5-10 mg (subterrânea)
Água de mar	EMSLEY, 1991 EMSLEY, 1991	1x10 ⁻⁴ ppm (água superficial) 4x10 ⁻⁴ ppm (água subterrânea)
Alimentos em geral (fígado, rins, peixes e vegetais verdes)	WHO, 1996	20-150 mg/kg
Carnes vermelhas e gemas	WHO, 1996	10-20 mg/kg
Arroz, frutas e vegetais	WHO, 1996	1-10 mg/kg
Plantas	HSDB, 2000	15-2.245 mg/kg (média 208 mg/kg) (região do norte da Escócia)

5.2.2 Alimentos e bebidas

A população em geral está exposta ao ferro, principalmente por meio dos alimentos e bebidas. A TABELA 9 apresenta os níveis médios de ferro contidos em alimentos (SOUCIS et al., 2000).

A necessidade diária de ferro para adultos é de 10-20 mg e é suprida por uma dieta média balanceada (HSDB, 2000). A ingestão média total de ferro por meio dos alimentos é de 15 mg/dia (WHO, 1996; HSDB, 2000).

Estimativas das necessidades mínimas diárias para o ferro dependem da idade, sexo, estado fisiológico e disponibilidade do metal no alimento, variando de 10 a 50 mg/dia (WHO, 1996). Como precaução contra o acúmulo de ferro no organismo, o JECFA (1983), citado por WHO (1993), estabeleceu um valor provisório máximo tolerável diário de ingestão de ferro (PMTDI - *Provisional Maximum Tolerable Daily Intake*) de 0,8 mg/kg, referente à exposição por todas as fontes, exceto para os sais de ferro usados como agentes de coagulação, em tratamento

convencional de água, ferro utilizado como suplemento durante a gravidez e lactação ou ferro utilizado numa necessidade específica.

TABELA 9 – Quantidade de ferro presente em alguns alimentos consumidos pela população. Valores médios em mg/100 g de material comestível

Tipo de alimento	VM ¹	Tipo de alimento	VM ¹
LEITES		FEIJÃO / SOJA	6.200/6.600
Humano/gado	58		
Em pó	700		
OVOS		ARROZ	
Gema	7.200	Não processado	3.200
Clara	200	Processado	844
PEIXES		FRUTAS	
Salmão	800	Pêra/maçã	164/148
Truta	440	Abacaxi/banana	400/352
Sardinha	2.400	Figo	600
FRUTOS DO MAR		Kiwi	800
Ostra	3.100	Mamão	
		papaia/limão	420/450
TUBÉRCULOS		BEBIDAS	
Batata	930	Cerveja sem álcool	15
Cenoura	386	Cerveja regular (germânica)	12
VEGETAIS VERDES		Vinho vermelho	850
Brócolis	857	Vinho branco	600
Couve-flor	544	Conhaque	-
Aspargo	684	Refrigerantes à base de colas	-
		Chocolate	3.200
Alface	348	Café não processado	20.000
Espinafre	3.800	Café torrado	17.000
		Chá preto	17.000
		Vinho branco	600
		Conhaque	-
		Refrigerantes à base de colas	-
		Chocolate	3.200
		Café não processado	20.000
		Café torrado	17.000
		Chá preto	17.000

¹ Valores médios de Fe em mg/100 g de alimento

FONTE – SOUCIS et al., 2000

Desta forma, alocando-se 10% desse valor para a água potável obtém-se um valor aproximado de 2 mg/L, que não apresenta danos à saúde humana (WHO, 1993).

São encontrados elevados teores de ferro (≥ 2 mg/100 kcal) nas carnes vermelhas, gemas, chocolate, mariscos, vegetais verdes entre outros; leite e derivados estão entre os alimentos de baixo teor de ferro. O conteúdo de ferro numa dieta média está entre 0,7 e 1,9 mg/100 kcal (HUEBERS, 1991). A absorção do ferro no indivíduo adulto, normal, varia de 5 a 20% numa dieta balanceada; indivíduos com deficiência de ferro têm a absorção aumentada (15 a 20%) (O'NEIL, 1994).

Como já foi citado, a ingestão diária recomendada de 10-20 mg de ferro para adultos é suprida por uma dieta média (HAZARDTEXT, 2000). Durante o período de gravidez, entretanto, a necessidade diária aumenta para 30 mg (HAZARDTEXT, 2000).

A regulação da absorção e a reciclagem eficiente das reservas corporais de ferro proporcionam o balanço desse mineral pelo organismo. Um homem adulto de 78 kg apresenta de 3 a 5 g (média de 4 g) de ferro corporal (SZARFARC, 1995; HAZARDTEXT, 2000), distribuídos entre o ferro funcional e o de estoque, constantemente reciclado no organismo (O'NEIL, 1994). A quantidade de ferro absorvida deve ser equivalente à quantidade perdida que, em indivíduo adulto normal, do sexo masculino, chega a 1 mg/dia (HUEBERS, 1991; SZARFARC, 1995). Em indivíduos com deficiência de ferro, as perdas diárias seriam de 0,5 mg/dia e, em indivíduos com sobrecarga de ferro, seriam de 5 mg/dia (HUEBERS, 1991). Segundo a OMS, 1996, para indivíduos do sexo feminino haverá uma perda adicional mensal variável entre 15 a 70 mg. Em situações de deficiência de ferro, o organismo absorve quantidades maiores que chegam até 4 mg/dia (SZARFARC, 1995).

O ferro é um elemento essencial e, como tal, devem ser supridas as necessidades diárias. A TABELA 10 apresenta as necessidades mínimas do elemento, ingestão diária total, as quantidades máximas toleráveis, as perdas diárias, bem como os níveis plasmáticos na população.

TABELA 10 – Ingestão diária total, necessidades mínimas diárias, quantidades máximas toleráveis, perdas diárias e níveis plasmáticos de ferro na população

	Níveis	Referências
Ingestão diária total (através do alimento)	10-14 mg	WHO, 1996
	6-40 mg	EMSLEY, 1991
	10-20 mg (dieta americana e europeia)	EMSLEY, 1991
Necessidades mínimas diárias	10-50 mg/dia (população geral)	WHO, 1996
	10-20 mg/dia (adulto, normal)	HAZARDTEXT, 2000
	30 mg/dia (período de gravidez)	HAZARDTEXT, 2000
Quantidades máximas toleráveis/dia	0,8 mg/kg de peso (todas as fontes)	WHO, 1993
Ingresso corpóreo total (organismo adulto)	50 mg/kg (masculino)	HAZARDTEXT, 2000
	34-42 mg/kg (feminino)	HAZARDTEXT, 2000
Quantidade de Fe no organismo adulto	~ 4 g (continuamente reciclado)	O'NEIL, 1994
Perdas diárias	1 mg/dia (adulto, masculino, normal)	WHO, 1996; HUEBERS, 1991
	0,5 mg/dia (indivíduos com deficiência de ferro)	HUEBERS, 1991
	5 mg/dia (indivíduos com excesso de ferro)	HUEBERS, 1991
	15-70 mg/mês (perda adicional pela menstruação)	WHO, 1996

5.2.3 Água para consumo

A população está exposta ao ferro através da água, cujos teores foram regulamentados em 0,3 mg/L (USEPA, 1991; WHO, 1996). Concentrações entre 1 e 3 mg/L são aceitas (WHO, 1993).

A comunidade européia adotou, em 1980, um valor de 0,05 mg/L e nível máximo de 0,20 mg/L para níveis de ferro em água potável (DeZUANE, 1996).

A Resolução nº 20 do CONAMA, de 1986, estabelece para a água destinada ao abastecimento doméstico (classes especiais 1 e 2) o limite de 0,3 mg/L (como ferro solúvel). Para água classe 3 o limite é de 5 mg/L.

A USEPA não inclui o ferro no *National Primary Drinking Water Regulations*; o ferro está regulamentado no *National Secondary Drinking Water Regulation*, de 1989. O limite de 0,3 mg/L proposto diz respeito a considerações estéticas e de paladar. A WHO também adotou a concentração de 0,3 mg/L como nível máximo aceitável e, de 1 mg/L como nível máximo permitido (DeZUANE, 1996).

A ingestão diária de ferro pelo alimento é a maior fonte de exposição ao metal e varia de 10-14 mg/kg (WHO, 1996). A água potável, com níveis de ferro de 0,3 mg/L, contribui com 0,6 mg desse valor.

Na forma iônica ou complexada, divalente ou trivalente, o ferro pode ocorrer dissolvido, em estado coloidal ou disperso na água. O ferro ocorre na forma iônica se a água estiver livre de oxigênio ou seu pH estiver abaixo de 3. Em valores de pH acima de 3, íons ferrosos são convertidos a óxido hidratado fracamente solúvel e, em pH acima de 8, íons ferrosos são parcialmente convertidos a hidróxido de ferro (II) insolúvel (FRESENIUS et al., 1988).

Segundo a WHO (1996), as concentrações de ferro em água potável são, via de regra, inferiores a 0,3 mg/L. Em alguns países, onde vários sais de ferro são utilizados como agentes de coagulação em estações de tratamento d'água, e reservatórios revestidos com ferro e aço galvanizado são utilizados para a distribuição da água à população, esses níveis podem ser muito maiores.

A objeção à presença de ferro no sistema de distribuição de água potável não é devida a razões de saúde; sua presença está relacionada à alteração de cor, paladar e odor. Essas alterações no padrão da água potável são devidas ao crescimento de organismos filamentosos que utilizam compostos de ferro na obtenção de energia para seu crescimento, como exemplos as espécies *Gallionella* e *Leptothrix* (DeZUANE, 1996; MANAHAN, 1993) (TABELA 11).

TABELA 11 – Principais ferrobactérias a criarem uma condição não estética para a água (odor e aspecto indesejáveis)

Espécie/gênero	Condições/Meio ambiente
<i>Gallionella ferruginea</i> (gênero <i>Gallionella</i> Ehrenberg)	Oligotrófica. Necessidade de baixos níveis de matéria orgânica e de nutrientes pH neutro Precipita somente Fe; não utiliza Mn Microscopia: cor ocre
<i>Leptothrix ocheacea</i> (gênero <i>Leptothrix</i>)	Autótrofa facultativa. Utiliza também substâncias orgânicas. Inclusão de compostos de Fe e Mn Microscopia: cor amarelo-ocre/marrom escuro
<i>Crenothrix polyspora</i> (gênero <i>Crenothrix</i> Cohn)	Autótrofa facultativa Inclusão de Fe e Mn Microscopia: cor marrom
<i>Ferrobacillus ferrooxidans</i> (gênero <i>Thiobacillus</i>)	Crescem em pH fortemente acídico (pH entre 2,5 a 4,4) Não resistem pH neutro em tempo muito curto

FONTES – FRESENIUS et al., 1988; APHA, 1998

As ferrobactérias promovem e aceleram a transformação do ferro (II) presente em seu *habitat* aquoso formando óxido de ferro (III) hidratado que precipita juntamente com as colônias bacterianas gelatinosas, levando ao acúmulo de lodo e sedimentação. Mecanismo similar é verificado com as bactérias que utilizam o manganês para obtenção de energia (APHA, 1998). A temperatura, luz, pH e suprimento de oxigênio são condições críticas para o crescimento das ferrobactérias. Elas obtém energia através da oxidação do ferro (II) a ferro (III) (FRESENIUS et al., 1988; APHA, 1998).

O crescimento destas bactérias resulta em motivo de queixa do consumidor por causa de alteração de odor, gosto, cor, presença de espuma e aumento da turbidez da água nos sistemas de distribuição da água potável e para fins industriais (APHA, 1998). Promove, também, o aparecimento de ferrugem em instalações sanitárias e nas roupas lavadas e obstrução nas canalizações, bem como pode modificar a cor e o gosto de produtos laticíneos e bebidas (FRESENIUS et al. 1988; DeZUANE, 1997).

Convém observar que a *Ferrobacillus ferrooxidans*, por necessitar de condições extremas de pH ácido para o seu crescimento, não é um problema preocupante nos sistemas de abastecimento de água de uma cidade, porém contribui para o problema de formação de lixiviado ácido em rochas minerais (APHA, 1998). Concentrações de ferro da ordem de 0,2-0,3 mg/L, embora toleráveis em água para abastecimento humano, são suficientes para provocar o desenvolvimento dessas bactérias (FRESENIUS et al., 1988).

Como regra geral, essas bactérias não utilizam ferro metálico. Elas utilizam o ferro (II) numa faixa ótima de concentração situada entre 0,2-12 mg/L. Níveis acima de 14 mg/L são bacteriostáticos. Um potencial redox de, pelo menos, +10 mV também é necessário para o seu desenvolvimento em grande escala na água. Há uma relação entre pH e potencial redox necessários para o desenvolvimento dessas bactérias. Na prática, as ferrobactérias têm importância quando se desenvolvem em grande escala; nesse caso, elas podem levar à incrustação de ferro em nascentes e reservatórios e canos d'água quando as seguintes condições preexistem:

- presença de ferrobactérias;
- presença de íons ferrosos em concentrações ideais;
- potencial redox e pH ideais para o crescimento bacteriano (APHA, 1998).

Em concentrações abaixo de 0,3 mg/L a água potável não apresenta “sabor de ferro”, embora turbidez e coloração possam se desenvolver. Concentrações entre 1 e 3 mg/L são aceitas pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1993).

Em condições de anaerobiose, quando o ferro está presente na forma de ferro (II) (caso das águas subterrâneas), as concentrações usuais detectadas neste tipo de água foram de 0,5-10 mg/L. Entretanto, concentrações acima de 50 mg/L já foram encontradas sem que a água apresentasse turbidez quando bombeada diretamente do reservatório de captação. Expondo-se essa água à atmosfera de oxigênio, o íon Fe (II) oxida-se a Fe (III) produzindo coloração de tonalidade marrom. Nestas condições, pode também estar havendo o crescimento de bactérias que retiram energia da

oxidação do ferro e, neste processo, ocorre o depósito de lodo nas tubulações (WHO, 1996).

As baixas concentrações de ferro encontradas nas superfícies das águas marinhas podem ser indicativas de que houve captação eficiente pelos organismos marinhos (EMSLEY, 1991).

Nas águas subterrâneas, na ausência de O₂ dissolvido e na presença de altas concentrações de ácido carbônico, a situação é diferente daquela da superfície. Aqui altas concentrações de ferro (acima de muitos miligramas/L) podem ser encontradas. Na maioria dos casos o ferro está presente na água na forma de hidrogenocarbonato de ferro – carbonato ácido de ferro (II); e também ocorre na água subterrânea em associação com substâncias orgânicas, em particular ácidos húmicos, com os quais forma complexos estáveis, parcialmente na forma dissolvida e parcialmente na forma coloidal, que são resistentes à atmosfera de oxigênio. Por essas razões descritas, as águas subterrâneas podem conter grandes quantidades de ferro dissolvido, desde que não entrem em contato com O₂ atmosférico (FRESENIUS et al., 1988).

5.2.4 Outras exposições

O hábito de cozinhar alimentos e fermentar bebidas em utensílios de ferro pode constituir importante fonte de exposição. É bem conhecida a exposição ao ferro por um grupo populacional africano que apresenta a doença conhecida como “hemocromatose do Bantu” que ocorre naquela população devido ao hábito de ingerir bebida típica, a cerveja “Kaffir”, preparada pela fermentação de milho e sorgo (RANDALL, SAUFFER, 1992).

5.3 Exposição ocupacional

O processo siderúrgico libera para o ambiente um conjunto de substâncias na forma de material particulado, gases e vapores. A TABELA 12 apresenta os principais contaminantes procedentes desta atividade.

Os padrões de exposição ocupacional aos principais compostos de ferro identificados no ambiente ocupacional, e que são objeto de legislação ou recomendação, encontram-se à TABELA 13.

TABELA 12 – Principais contaminantes do ar em usinas de ferro e aço

Exposição a	Operação
Poeiras	
Minério de ferro e carvão	Mineração
Óxido de ferro	Sinterização/Pelotização
Emissões do forno	Forno de coque
Poeira de sílica	Manuseio de refratários
Areia de sílica	Fundição
Fumos metálicos	
Óxido de ferro	Fornos
Óxidos de ferro	Operação de rebarbamento
Chumbo	Preparação de refugos
Escória, zinco	Galvanização
Manganês, Chumbo, Cromo	Fabricação do aço
Gases e vapores	
CO, fluoretos	Alto forno
CO, SO ₂ , H ₂ S	Operação com coque
O ₃ , NO _x	Solda
Solventes	Manutenção, limpeza
Névoas	
Ácido sulfúrico	Decapagem
Vários	Eletrodeposição
Chumbo, outros	Pintura com <i>spray</i>

Os óxidos de ferro [Fe₂O₃] na forma de poeiras e fumos têm seus limites fixados pela OSHA em 10 mg/m³, medidos como material particulado total. De acordo com a entidade, baseada em dados disponíveis, esses limites protegem o trabalhador do desenvolvimento de siderose, que ocorre após exposição crônica a concentrações superiores a 15 mg/m³ (NIOSH, 1996). Os limites fixados pela ACGIH, e que são adotados pelo Brasil, são, entretanto, inferiores aos fixados pela OSHA.

TABELA 13 – Limites de exposição ocupacional ao ferro e seus compostos

Agente	Limites	Observação	Fonte
Poeira e fumo de Óxido de Ferro (como Fe) (Fe ₂ O ₃)	10 mg/m ³ (PEL-TWA)	Material particulado total - 8 h/dia	OSHA (NIOSH, 1996)
	5 mg/m ³ (TLV-TWA)	como fumo	ACGIH, 1999
	-		BRASIL ¹ LT
	5 mg/m ³ (REL-TWA)		NIOSH, 1996
	2.500 mgFe/m ³ (IDLH)	como Fe	NIOSH, 1996
Sais solúveis de Fe	1,5 mg/m ³ (TWA)	como Fe	MAK, 1996
	1 mg/m ³ (PEL-TWA)	como Fe/8 h	OSHA (NIOSH, 1996)
	1 mg/m ³ (REL-TWA)	como Fe/8 h	NIOSH, 1996
Poeira de ferrovanádio (FeV)	1 mg/m ³ (TLV-TWA)	como Fe	ACGIH, 1999
	-		BRASIL ¹ LT
	1 mg/m ³ (PEL-TWA)		OSHA (NIOSH, 1996)
	3 mg/m ³ (PEL-STEL)		OSHA (NIOSH, 1996)
	1 mg/m ³ (TLV-TWA)		ACGIH, 1999
	-		BRASIL ¹ LT
	3 mg/m ³ (TLV-STEL)		ACGIH, 1999
	-		BRASIL ¹ LT
	1 mg/m ³ (REL-TWA)		NIOSH, 1996
Ferro Pentacarbonil	3 mg/m ³ (REL-STEL)		NIOSH, 1996
	500 mg/m ³ (IDLH)		NIOSH, 1996
	0,1 ppm (PEL-TWA)	como Fe	OSHA (NIOSH, 1996)
Fe(CO) ₅	0,2 ppm (PEL-STEL)	como Fe	OSHA (NIOSH, 1996)
	0,1 ppm (TLV-TWA)	como Fe	ACGIH, 1999
	0,2 ppm (TLV-STEL)		ACGIH, 1999
Ferro diciclopentadienil (Ferroceno)-C ₁₀ H ₁₀ Fe	-		BRASIL ¹ LT
	0,1 ppm (REL-TWA)		NIOSH, 1996
	0,2 ppm (REL-STEL)		NIOSH, 1996
	0,1 ppm (TWA)		MAK, 1996
	10 mg/m ³ (PEL-TWA)	Material particulado total/8 h	OSHA (NIOSH, 1996)
	5 mg/m ³ (PEL-TWA)	Partículas inaláveis	OSHA (NIOSH, 1996)
10 mg/m ³ (TLV-TWA)			ACGIH, 1999

(continua)

(continuação)

Agente	Limites	Observação	Fonte
Ferro dimetilditiocarbamato $[(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2]_3\text{Fe}$	10 mg/m ³ (PEL-TWA) 5 mg/m ³ (PEL-TWA)	Material particulado total/8 h Partículas inaláveis	OSHA (NIOSH, 1996) OSHA (NIOSH, 1996)
Ferbam	10 mg/m ³ (REL-TWA) 10 mg/m ³ (TLV-TWA) -		NIOSH, 1996 ACGIH, 1999 BRASIL ¹ LT
	800 mg/m ³ (IDLH)		NIOSH, 1996

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists; **OSHA** - Occupacional Safety and Health Administration; **NIOSH** - National Institute for Occupational Safety and Health; **TLVs (Threshold Limit Values)** - Valores Limites; **PELs (Permissible Exposure Limits)** - Limites de exposição permitida; **RELS (Recommended Exposure Limits)** - Limites de exposição recomendada; **MAKs (Maximum Concentration Values in the Workplace)** - Valor máximo de concentração no ambiente de trabalho; **LTs** - Limites de Tolerância; **TWA (Time-Weighted Exposure Concentration)** - Concentração Média Ponderada pelo Tempo para oito horas diárias ou dez horas diárias e quarenta horas por semana.; **STEL (Short-Time Exposure Limit)**; **IDLH (Immediately Dangerous to Life ou Health Concentration)** - Concentração Média Ponderada pelo Tempo normalmente de quinze minutos, não pode ser ultrapassada em nenhum momento da jornada de trabalho.

¹ Na Lista de Limites de Tolerância da NR 15, o ferro não aparece, porém segundo a NR 9 - 9.3.5.1-alínea "c" refere-se à utilização de Valores da ACGIH ou aqueles que venham a ser estabelecidos em negociação coletiva de trabalho, desde que mais rigorosos do que os critérios técnico-legais estabelecidos.

FONTES – ACGIH, 1999; BRASIL, 1997; HSDB, 2000

Para os óxidos de ferro o valor é de 5 mg/m³, medidos como ferro na forma de material particulado total (NIOSH, 1996).

Para os sais solúveis de ferro, o limite fixado de 1 mg/m³, como média ponderada pelo tempo de 8 h diárias, medidos como ferro, tem a finalidade de proteger os trabalhadores quanto à irritação de pele e mucosas associada à exposição a altas concentrações desses sais (NIOSH, 1996). A ACGIH (1999) recomenda o mesmo limite.

Trabalhadores expostos a poeiras de ferrovanádio estão em risco de adquirir morbidade pulmonar constituída de inflamação dos brônquios e bronquite crônica, sendo o limite proposto pela OSHA de 1 mg/m³, o

mesmo adotado pela ACGIH (ACGIH, 1999). Estudos soviéticos demonstraram que poeiras de ferrovanádio apresentam toxicidade aguda menor do que aquela apresentada pelo pentóxido de vanádio (ROSHCIM, 1952, apud NIOSH, 1996).

Ferroceno (ferro diciclopentadienil), como material particulado total, teve seu limite de exposição fixado em 15 mg/m³ e, para a fração respirável, em 5 mg/m³. Bioensaios envolvendo várias espécies demonstraram mutagenicidade para esta forma de composto de ferro. ACGIH (1999) propõe um limite de exposição ocupacional de 10 mg/m³ para o ferroceno como média ponderada no tempo.

Ferro pentacarbonil, substância altamente inflamável, teve seus limites fixados pela OSHA em 0,1 mg/m³ como valor médio diário. A entidade entende que a população laboral exposta a esses níveis esteja protegida de riscos ao sistema respiratório e sistema nervoso central (NIOSH, 1996).

O fungicida Ferbam teve seus limites reduzidos de 15 para 10 mg/m³ por entender-se que os trabalhadores estariam mais protegidos com relação aos riscos à exposição associados à irritação de pele, de olhos, e das vias respiratórias superiores. Para a fração respirável, o limite fixado foi de 5 mg/m³ (NIOSH, 1996). Os valores propostos pela ACGIH (1999) para o fungicida são de 10 mg/m³.

As recomendações da NIOSH (1996) referentes à exposição ocupacional a compostos de ferro estão apresentados na TABELA 14.

Os dados toxicológicos disponíveis não contêm evidências de que uma exposição aguda a altas concentrações de poeira e fumo de óxido de ferro impediria o escape do trabalhador ou causaria um efeito irreversível na saúde do ser humano dentro de 30 minutos. O IDLH de 2.500 mg/m³ foi obtido multiplicando-se o valor do REL-TWA da NIOSH, que é de 5 mg/m³, por um fator de proteção de 500. O IDLH para o ferrovanádio é de 500 vezes o REL-TWA da NIOSH, de 1 mg/m³ (NIOSH, 1996).

O ferrovanádio na forma de poeira é mais tóxico do que as poeiras de óxidos de ferro. Trabalhadores expostos a poeiras de ferrovanádio estão em risco de adquirir patologias pulmonares (inflamação dos brônquios e bronquite crônica (NIOSH, 1996).

TABELA 14 – Recomendações da NIOSH quanto ao uso de respirador em exposição ocupacional a compostos de ferro

Substância (mg/m ³)	Recomendações
Óxidos de ferro (poeiras e fumos)	
* acima de 50	* uso de respirador para poeira, névoa ou fumo
* acima de 125	* uso de respirador com suplemento de ar, operando em fluxo contínuo uso de respirador com suplemento de ar, com filtro para poeira, névoa ou fumo
* acima de 250 para material particulado de alta eficiência	* uso de respirador com filtro
* acima de 2.500	* uso de respirador com suplemento de ar operado em pressão positiva.
Ferrovanádio (poeira)	
* acima de 500	* uso de respirador o mais protetor possível
Ferbam	
* acima de 7.500	* uso de respirador o mais protetor possível

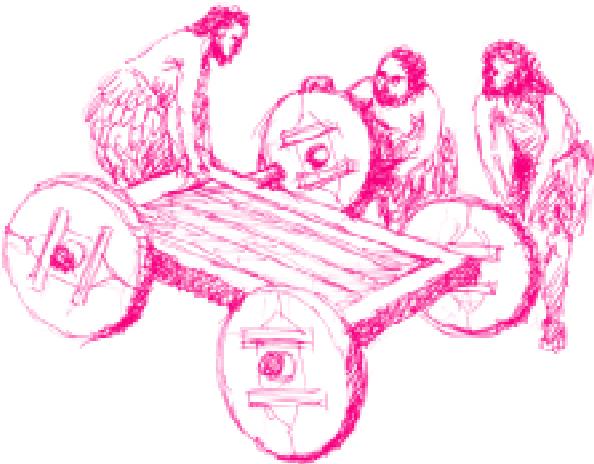
Os sais de ferro (especialmente os sais férricos) são altamente tóxicos quando usados por via intravenosa. São irritantes para o trato respiratório quando inalados como poeira e névoas; são também irritantes para a pele. A toxicidade oral dos sais de ferro é considerada moderada à baixa, embora irritação gastrintestinal severa tenha sido observada quando da ingestão dos sais (ACGIH, 1986, apud NIOSH, 1996). Não há evidências de carcinogenicidade em humanos ou animais (ACGIH, 1986, apud NIOSH, 1996).

Para compostos orgânicos de ferro, como o pentacarbonil, a OSHA estabeleceu limite de 0,1 ppm (PEL-TWA) e de 0,2 ppm (STEEL). Segundo a entidade, esses limites protegeriam os trabalhadores de dano à saúde na forma de sintomas e sinais, como dor de cabeça, tontura, febre, dispneia, cianose, dano pulmonar e efeitos sobre o sistema nervoso central, associados com exposição acima desses limites (NIOSH, 1996).

5.4 Ingresso corpóreo humano total

Como precaução contra o acúmulo de ferro no organismo, o JECFA (1983), apud WHO (1993), estabeleceu um valor provisório

máximo tolerável diário de ingestão de ferro (PMTDI - *Provisional Maximum Tolerable Daily Intake*) de 0,8 mg/kg e que se refere à exposição por todas as fontes, exceto para os sais de ferro utilizados como agente de coagulação, ferro utilizado como suplemento, durante a gravidez e lactação, ou ferro utilizado em uma necessidade específica. Desta forma, alocando-se 10% desse valor para a água potável obtem-se um valor aproximado de 2 mg/L que, de acordo com os estudos a respeito, não apresenta danos à saúde humana (WHO, 1993).



A roda é a ferramenta mais inteligente que o homem há muito inventou

... de madeira, de ferro e de uma infinidade de outros materiais foram surgindo ao longo dos tempos, sem contudo modificar a essência das formas — a cheia e a de raios



6

Formas tóxicas e efeitos à saúde

6.1 Óxidos de ferro – Fe₂O₃ – poeiras e fumos

A evidência de toxicidade na exposição aos óxidos de ferro em humanos é controversa. Há inúmeros estudos relatando alteração no parênquima pulmonar, evidenciada por raios X em mineradores, denominada “hematita do pulmão do mineiro”, soldadores, polidores, trabalhadores da fundição e de processos eletrolíticos expostos a poeira ou fumo de óxido de ferro. Alguns desenvolvem pneumoconioses, entretanto, a maioria desses trabalhadores está exposta a misturas de várias substâncias, incluindo a sílica. McLAUGHLIN (1951), apud NIOSH (1996), cuja opinião sobre a matéria é largamente aceita, acredita que a presença de óxido de ferro, na forma de poeira ou fumo, no pulmão desses trabalhadores causa uma pigmentação denominada siderose, responsável pelas alterações evidenciadas em raios X. Segundo o autor, siderose, uma pneumoconiose benigna, não evolui para fibrose, e relata que seriam necessários 6 a 10 anos de exposição a uma concentração aproximada de 15 mg/m³ de poeira de óxido de ferro para essas condições se desenvolverem.

A IARC (*The International Agency for Research on Cancer*) classifica o processo de fundição do ferro e do aço como um processo carcinogênico para humanos. Substâncias carcinogênicas envolvidas no processo (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sílica, fumos de metal) têm sido identificadas nesses ambientes. Quanto aos amoladores (*metal grinders*), parece haver incidência maior de câncer pulmonar, que tem sido reportada, porém menos significativa do que a observada nos trabalhadores da fundição. As conclusões referentes ao desenvolvimento de câncer pulmonar relacionado a atividades de soldagem são controversas (ILO, 1997). A inalação de poeira de óxidos de ferro não produziu câncer pulmonar em camundongos (MULLER, 1956, apud NIOSH, 1996) e segundo STOKINGER (1984), apud NIOSH (1996), os óxidos de ferro na forma de poeira e fumo não são carcinogênicos.

CHAU et al. (1993) estudaram a relação entre função pulmonar e sintomas respiratórios, e subsequente aumento de mortalidade em mineradores de minas de ferro em Lorraine (França). Os resultados confirmaram o risco de câncer pulmonar e do estômago nesses trabalhadores, associado à exposição a gases do escape de motores a diesel e aos explosivos usados, não se excluindo também o gás radônio.

A taxa de mortalidade por câncer pulmonar em trabalhadores de minas de ferro expostos ao radônio foi 16 vezes maior nos mineiros (fumantes e não fumantes) do que na população tomada como referência, não exposta. Entre os fumantes o período de latência foi menor, segundo os estudos de EDLING (1992).

O envolvimento do ferro na geração de radicais hidroxila foi estudado por GILMOUR et al. (1996). Partículas em suspensão, com diâmetros inferiores a 10 micra, são associadas com patologias respiratórias por serem respiráveis. Segundo os autores, tudo indica que essas partículas estejam implicadas na formação de radicais hidroxilas, em meio aquoso.

A deposição de ferro metálico na córnea produz um “anel de ferrugem” de tonalidade marrom-amarelada, freqüentemente associado com sensação de irritação, hiperemia e inflamação da conjuntiva (HSDB, 2000).

Seis casos de esclerose sistêmica (escleroderma) em trabalhadores de duas minas de minério de ferro foram constatados e confirmados por exames clínicos, radiológicos e histológicos de tecido pulmonar, e foram relatados por MARTIN et al. (1999).

6.2 Fumos de solda

Trata-se de fumos gerados pelas operações de soldagem do ferro, aço ou alumínio com arco voltaico ou com oxi-acetileno. Os fumos gerados em operações de solda de aço inoxidável, ligas de aço contendo chumbo ou cádmio, ou outros metais, como cobre, níquel ou cromo, são bem mais tóxicos. Este tipo de operação (soldagem) geralmente produz “fumos do metal” correspondente (NIOSH, 1996; IRIS, 2000).

Os fumos da solda consistem de óxidos metálicos gerados pelo aquecimento do metal a ser soldado, do metal presente na solda e de seus

revestimentos (NIOSH, 1996). Embora a soldagem geralmente produza fumos de óxidos de alumínio, ferro ou zinco, outros gases tóxicos também podem ser produzidos em grandes quantidades (NIOSH, 1996).

A exposição excessiva a fumos gerados pelo processo de soldagem causa a “febre do fumo”. Estima-se que 30-40% de todos os trabalhadores já experimentaram alguma vez esta morbidade, cujos sintomas são semelhantes a um resfriado, acrescido de dispneia, tosse, dores musculares e nas articulações, febre e calafrios, necessitando de um a dois dias para a recuperação (ELCOSH, 1997).

6.3 Sais solúveis de ferro

Sais solúveis de ferro são irritantes para a pele e para o trato respiratório quando inalados na forma de poeiras e misturas; irritação do trato gastrintestinal também ocorre quando os sais são ingeridos (NIOSH, 1996).

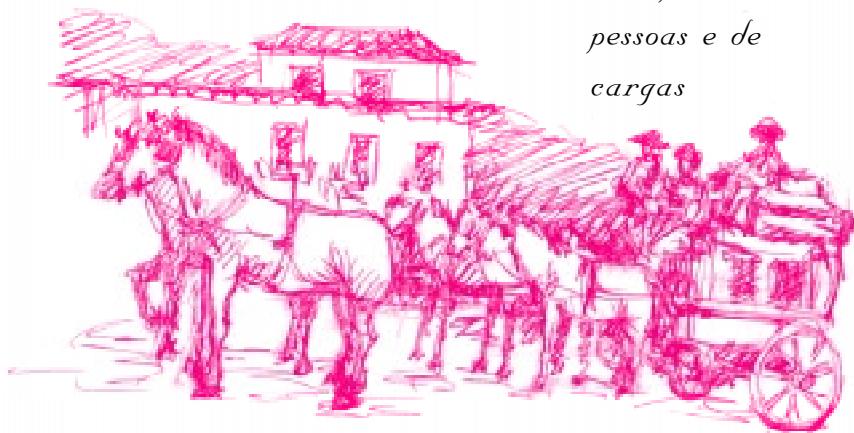
O ferro pentacarbonil – $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – é um dos compostos de maior toxicidade dentre aqueles que contêm carbonilas; é inflamável e é utilizado como antídetonante da gasolina (HSDB, 2000).

A toxicidade dos demais compostos de ferro é devida ao radical com o qual o ferro está associado. Assim, arsenato e arsenito férrico possuem as propriedades tóxicas correspondentes aos compostos arsenicais (HSDB, 2000).

Quanto à intoxicação aguda ela é quase sempre acidental e é devida à ingestão de medicamentos contendo ferro e ocorre, principalmente, entre crianças. Na década de 70, havia aproximadamente 2.000 casos/ano de intoxicações nos Estados Unidos em crianças, com idade entre 1 a 5 anos, que ingeriram sulfato ferroso em cápsulas (HILLMAN, 1995).

A ingestão de mais ou menos 0,5 g de ferro ou 2,5 g de sulfato ferroso manifesta-se com vômitos sanguinolentos e ulceração do trato gastrintestinal uma a seis horas após a ingestão. Seguem-se sinais de choque e acidose metabólica, dano hepático e alteração na coagulação nos dias subsequentes, culminando com falência renal e cirrose hepática (HILLMAN, 1995).

*O homem
primitivo
domesticou
animais para
utilizá-los no
transporte de
pessoas e de
cargas*



7

Toxicocinética

7.1 Absorção

Existem dois tipos de ferro na dieta: ferro heme e ferro não-heme. A absorção do ferro heme, constituinte da hemoglobina e da mioglobina, e presente exclusivamente nas carnes, ocorre de forma eficiente, pois o mineral permanece protegido dentro do complexo porfirínico e não interage com fatores inibidores da sua absorção. Já o ferro não-heme, principal forma do nutriente nas dietas, tem potencial de absorção determinado pelas reservas corporais e pelos componentes da refeição (BAYNES et al., 1990; SZARFARC, 1995).

São inibidores da absorção do ferro, por formarem complexos insolúveis com o elemento:

- polifenóis de origem vegetal - aqueles de alto peso molecular, como os taninos (presentes no chá e café), são os maiores inibidores da absorção do ferro dos alimentos;
- fosfatos ligados ou não a proteínas - são os principais responsáveis pela baixa disponibilidade do nutriente nos ovos, leite e derivados;
- ftatos presentes em cereais (milho, arroz, trigo, feijão e soja) - inibem a absorção do ferro não-heme, formando complexos insolúveis de ftato di e tetraférrego (SZARFARC, 1995; BAYNES et al., 1990; GANONG, 1993).

São estimuladores da absorção do ferro:

- carnes (boi, peixes, aves, vísceras etc) - potencializam a absorção, assim como a presença de alimentos ricos em ácido ascórbico (caju, laranja, goiaba, limão), succinato, inosina e etionina (BAYNES et al., 1990; SZARFARC, 1995; GANONG, 1993);
- cálcio em pequenas quantidades - aumenta a absorção do ferro e, em grande quantidade, a inibe (BAYNES, 1990; SZARFARC, 1995).

O ferro é mais facilmente absorvido no estado ferroso [Fe²⁺], mas a maior parte do ferro alimentar encontra-se na forma férrica [Fe³⁺]; a quantidade de ferro absorvida pelo organismo equivale às perdas e varia de 3 a 6% do total ingerido (GANONG, 1993).

A maior parte do ferro é absorvida na parte superior do intestino delgado (duodeno e jejuno). As células mucosas contêm um transportador intracelular de ferro; parte do ferro supre as mitocôndrias e o restante está ligado à apoferritina (nas células mucosas) e transferrina (transportador plasmático de ferro). A apoferritina (também encontrada em outros tecidos) combina-se com o ferro formando a ferritina.(GANONG, 1993).

Somente traços de ferro são absorvidos no estômago, porém as secreções gástricas dissolvem o ferro e permitem que ele forme complexos solúveis com o ácido ascórbico e outras substâncias que auxiliam sua redução à forma Fe⁺⁺. A forma heme é bem absorvida independente da composição da dieta, porém essa forma constitui apenas 6% do ferro da dieta representando 30% de ferro absorvido (HILLMAN, 1995; GOYER, 1995).

A absorção do ferro aumenta quando as reservas do organismo estão depletadas. Na deficiência de ferro, a quantidade de transferrina no plasma está aumentada e seu percentual de saturação de ferro está diminuído; como consequência, mais ferro passa do transportador intracelular para a transferrina e quantidade menor se liga à apoferritina. As reservas de ferritina na mucosa diminuem e, como consequência, pouco ferro é eliminado quando as células mucosas se desprendem (GANONG, 1993).

Em presença de sobrecarga de ferro, a quantidade de transferrina circulante está diminuída e sua porcentagem de saturação aumentada, de modo que mais ferro é deslocado para a apoferritina; as reservas de ferritina aumentam e mais ferro é eliminado com o desprendimento das células mucosas (GANONG, 1993, HILLMAN, 1995).

7.2 Transporte e distribuição

A maior parte do ferro é transportado ligado à transferrina, uma β1 globulina, de peso molecular 75.000, produzida no fígado (GOYER, 1995).

Grande parte do ferro do organismo está na hemoglobina (70%); uma pequena fração (5%) encontra-se na mioglobina e enzimas que contêm

ferro, como citocromo, peroxidase, catalase, xantina oxidase, entre outras; 20% está depositado no fígado e o restante encontra-se na ferritina (HILLMAN, 1995)

A disposição do ferro é regulada por um mecanismo complexo para manter a homeostase. Geralmente 2 a 15% da dose do metal é absorvida pelo trato gastrintestinal. A absorção ocorre em duas etapas: absorção de íons ferrosos do lúmen intestinal para dentro da mucosa celular, e a transferência para o plasma, onde se liga à transferrina, para ser transferido aos locais de armazenamento (GOYER, 1995; HILLMAN, 1995).

Durante períodos de aumento da necessidade de ferro (na infância, gravidez ou episódios de hemorragia) a absorção do ferro é aumentada (GOYER, 1995). Os níveis plasmáticos normais de ferro são de 130 µg/dL para os homens e de 110 µg/dL para as mulheres (GANONG, 1993).

7.3 Acúmulo

O homem adulto tem de 3 a 5 g de ferro corporal total, distribuídos entre o ferro funcional e de estoque (SZARFARC, 1995). Em torno de 2/3 estão ligados à hemoglobina, 10% à mioglobina e enzimas contendo ferro e o restante está ligado a proteínas ferritina e hemossiderina. Ambas, ferritina e hemossiderina constituem locais de armazenamento intracelular do metal e são formas de proteção, uma vez que mantêm o ferro intracelular na forma ligada (GOYER, 1995).

A apoferritina é uma proteína globular constituída por 24 subunidades, com PM de 450.000. O ferro forma uma micela de hidroxifosfato férrico (ferro na forma oxidada – Fe⁺⁺⁺) e, na ferritina, as subunidades circundam essa micela. A molécula de ferritina pode conter até 4.500 átomos de ferro. Ela é a principal forma de armazenamento do ferro nos tecidos (GANONG, 1993; HILLMAN, 1995).

A ferritina é encontrada em células parenquimatosas (fígado, baço etc), na medula óssea e células do reticuloendotelial, de maneira geral. A liberação do ferro da ferritina dá-se pela presença de agentes redutores, como o ácido ascórbico, a cisteína e o glutation reduzido (GOYER, 1995).

As moléculas de ferritina nas membranas lisossômicas podem agregar-se em depósitos que contêm até 50% de ferro e que são

denominadas hemossiderinas. Esse mecanismo parece envolver desnaturação da molécula de apoferritina (GOYER, 1995).

7.4 Eliminação

O ferro é tão bem aproveitado pelo organismo que só pequenas quantidades são eliminadas em condições fisiológicas: 0,5 a 1,5 mg/dia no homem e o dobro dessa quantidade na mulher. A eliminação representa 0,01% da quantidade absorvida (GOYER, 1995).

Todo o excesso de ferro ingerido é eliminado pelas fezes, portanto a quase totalidade do ferro contido nas fezes é decorrente do ferro alimentar não absorvido; pequena quantidade provém da bile. Urina, suor, unhas e cabelos eliminam pequena quantidade de ferro. A excreção diária em um indivíduo normal é da ordem de 0,5 mg/dia (GOYER, 1995).

Com a invenção da locomotiva movida a vapor o transporte de passageiros e de cargas tornou-se mais seguro, econômico e eficiente. Esse invento impulsionou enormemente o avanço tecnológico



8

Toxicodinâmica

O ferro, elemento essencial a todas as formas de vida, é um componente chave na manutenção da homeostase celular. Muitos processos biológicos são intermediados por enzimas que requerem o ferro como co-fator para seu funcionamento. Como exemplos, citam-se os citocromos, a catalase, a peroxidase e outros (OMARA et al., 1998). A maior parte do ferro encontra-se na hemoglobina, o transportador de oxigênio aos tecidos; uma fração menor está contida na mioglobina (GANONG, 1993).

Tanto a deficiência quanto o excesso de ferro são prejudiciais ao organismo humano e as consequências são as que se seguem.

• Deficiência de ferro

A deficiência de ferro no organismo leva à anemia hipocrômica microcítica, à alteração do metabolismo muscular (HILLMAN, 1995; GANONG, 1993) e à disfunção no sistema imunológico (OMARA et al., 1998).

• Excesso de ferro

O excesso de ferro no organismo pode ocorrer nas seguintes situações:

a) Absorção anormal de ferro

Indivíduos normais podem manter intensidade normal de absorção de ferro, mesmo quando a carga ingerida é de 5 a 10 vezes maior que a necessária. Quando a sobrecarga de ferro é prolongada e intensa, ocorre acúmulo de hemossiderina nos tecidos produzindo hemossiderose e hemocromatose, que se caracteriza por pigmentação da pele, lesão pancreática com diabetes – conhecida como “diabetes do bronze” –, cirrose hepática, incidência elevada de carcinoma hepático e atrofia das gônadas (GANONG, 1993).

A hemocromatose também pode ser produzida por várias outras condições. Na hemocromatose idiopática – distúrbio congênito devido a um gene autossômico recessivo – o mecanismo regulador

da mucosa comporta-se como se existisse uma deficiência de ferro, absorvendo o metal com intensidade face às grandes reservas de ferro não depletadas (GANONG, 1993; HILLMAN, 1995). Cerca de 0,5% da população da América do Norte apresenta essa morbidade, com incidência duas vezes maior comparada à deficiência de ferro em adultos, sendo reconhecida como uma das principais doenças autossômicas recessivas observadas na população caucasiana (RANDALL, SAUFFER, 1992).

b) Excesso de ferro na dieta

O excesso de ferro no organismo foi primeiramente documentado na população negra da África do Sul, fato atribuído, como foi visto anteriormente, à ingestão excessiva de ferro contido em bebida típica da região – “kaffir beer” – preparada pela fermentação de milho e sorgo em grandes potes de ferro. É conhecida como “hemocromatose do Bantu” (RANDALL, SAUFFER, 1992).

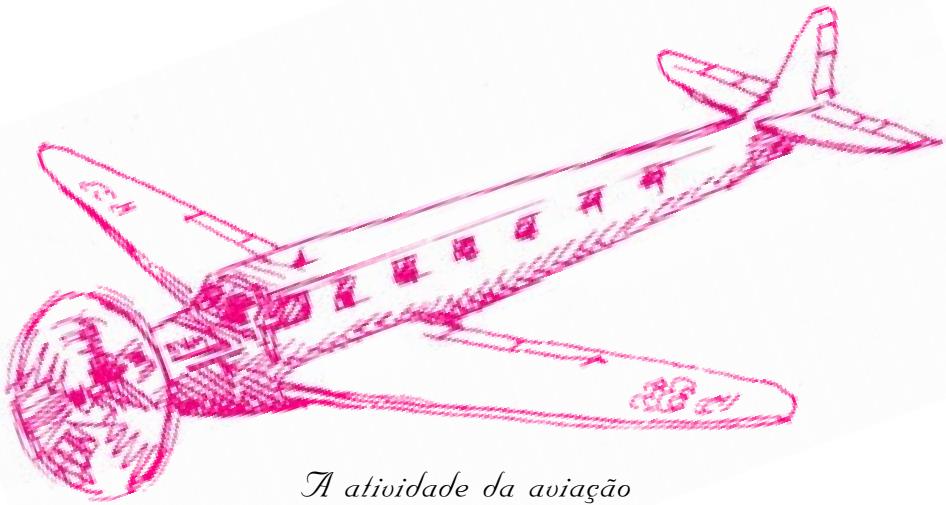
c) Transfusão sanguínea

As transfusões sanguíneas freqüentes nas formas refratárias de anemias podem levar ao acúmulo de ferro no organismo (GANONG, 1993). Os indivíduos nessas situações têm o conteúdo de ferro aumentado entre 20 a 40 g (RANDALL, SAUFFER, 1992). A hemocromatose pode levar à cirrose, carcinoma hepatocelular, distúrbios endócrinos e cardiovasculares. Ao nível celular, há o aumento da peroxidação lipídica com consequente dano à membrana mitocondrial, microssomal e outras organelas celulares (GANONG, 1993; RANDALL, SAUFFER, 1992).

Tanto a deficiência quanto o excesso de ferro podem levar à disfunção do sistema imunológico com alterações em órgãos linfóides, na função de linfócitos, na resposta imune específica e na resistência do hospedeiro a agentes infecciosos. Estudos clínicos em humanos e a experimentação animal demonstraram que a deficiência de ferro suprime anticorpos, mecanismos não específicos de defesa do hospedeiro, e respostas imunológicas mediadas por células levando à imunossupressão generalizada. O excesso de ferro afeta particularmente os mecanismos imunológicos não específicos e as respostas imunológicas mediadas por

células, com pouco impacto sobre a resposta humoral (OMARA et al., 1998).

O papel do ferro em doenças infecciosas parece ser um fenômeno complexo envolvendo interações entre o patógeno e o sistema imunológico do hospedeiro que, por outro lado, depende da natureza do invasor e do grau da deficiência ou de excesso de ferro no organismo (OMARA et al., 1998).



*A atividade da aviação
comercial, iniciada em
1926, incorporou os
avanços tecnológicos dos
anos anteriores, como
estrutura e construção
totalmente metálicas*

9

Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente

- **Riscos decorrentes da exposição humana ao ferro por diferentes vias**

A população humana em geral não se encontra em risco de exposição ao ferro no ambiente pela via respiratória. Os níveis de ferro no ar de áreas urbanas citados na literatura são de poucos $\mu\text{g}/\text{m}^3$, exceto em áreas adjacentes à atividade de mineração ou a indústrias siderúrgicas (WHO, 1996). A exposição da população geral por esta via é negligenciável (DeZUANE, 1997).

A população expõe-se ao ferro principalmente através dos alimentos e bebidas. Exceto para os casos descritos na literatura referentes à absorção anormal de ferro por distúrbios congênitos (hemocromatose idiopática) ou naqueles grupos que utilizam excesso de ferro na dieta pelo uso de utensílios de ferro (hemocromatose do Bantu), ou ainda, em certas patologias que necessitam freqüentes transfusões (*talassemia major*), na população normal todo o ferro que entra no organismo através dos alimentos tem sua absorção regulada pela mucosa intestinal e a quantidade de ferro absorvida é equivalente à quantidade perdida. A regulação da absorção e a reciclagem eficiente das reservas corporais de ferro proporcionam o balanço desse mineral no organismo. Em situação de deficiência, o organismo absorve quantidades maiores de ferro (GANONG, 1993; HILLMAN, 1995).

O ferro encontra-se regulamentado no *National Secondary Drinking Water* (USEPA, 1991). O limite de 0,3 mg/L proposto não se refere em princípio ao limite para proteção à saúde; refere-se, outrossim, a problemas estéticos e de paladar.

- **Riscos decorrentes da exposição ocupacional a compostos de ferro**

A exposição a poeiras e fumos de óxidos de ferro no ambiente ocupacional causa pigmentação pulmonar, referida como siderose, uma

pneumoconiose benigna que não evolui para fibrose (NIOSH, 1996). A denominada “febre dos fumos”, decorrente de excessiva exposição a fumos gerados pelo processo de soldagem, é uma morbidade com sintomas semelhantes aos de um resfriado, acrescidos de outros sintomas e que geralmente afastam os trabalhadores dos ambiente de trabalho por um ou dois dias (ELCOSH, 1997).

O processo de fundição do ferro e do aço é um processo carcinogênico, segundo o IARC (*International Agency of Research Cancer*) porque substâncias cancerígenas já foram identificadas no decorrer do processo: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sílica, fumos de metais, etc. Incidência maior de câncer pulmonar tem sido documentada nesses trabalhadores (NIOSH, 1996).

• Riscos ao meio ambiente

O processo siderúrgico de usina integrada libera para o meio ambiente um conjunto de substâncias com enorme prejuízo à saúde ocupacional e enorme impacto negativo ao meio ambiente (BURGESS, 1995). Além dos poluentes convencionais, como material particulado, óleos e graxas, e os não convencionais (amônia e compostos fenólicos) há liberação de outros considerados de elevada toxicidade, nos quais se incluem os metais, cianetos, hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (benzopireno, benzoantraceno), essas últimas, substâncias comprovadamente carcinogênicas (USEPA, 1995).

Pesquisadores escandinavos identificaram as substâncias dibenzo-p-dioxinas cloradas (CDDs) e dibenzofuranos clorados (CDFs) na operação de redução do ferro em forno elétrico. São substâncias de elevada toxicidade e elevada persistência no meio ambiente (USEPA-1995).

A norma regulamentadora *40 CFR Part 420*, que trata sobre padrões de emissão de efluentes na indústria do ferro e do aço, não menciona o ferro no item referente a metais (USEPA-1995).



*Na atualidade são
fabricadas ferramentas
dos mais diversos tipos
e para as mais
variadas utilidades,
sem perda da essência
funcional*

10

Metodologia analítica

Os principais métodos analíticos recomendados para análise de compostos de ferro estão listados na TABELA 15.

TABELA 15 – Principais métodos analíticos recomendados para análise de ferro

Elemento/composto	Método preconizado
Ferro	OSHA ID 121
Ferro	OSHA ID 125G
Ferro (elementos)	NIOSH 7300
Compostos de ferro (como Fe)	OSHA ID 121
Óxidos de ferro (fumos)	OSHA ID 121 OSHA ID 125 G
Ferro pentacarbonil (como Fe)	OSHA C51
Sais solúveis de ferro (como Fe)	OSHA ID 121
Ferro (na água)	USEPA 200.7 e 200.9
Ferro (na água)	APHA 3120B, 3111B e 3113B

FONTES – NIOSH-NMAM, 1994; USEPA 1991; APHA, 1998

De acordo com NIOSH, 1994 os métodos publicados por outras entidades, como EPA, ASTM, ISO, APHA podem ter vantagens sobre os publicados pela NIOSH para uma situação em particular.

Segundo APHA, 1998, em amostras de água para análise o ferro pode estar em ambos estados, ferroso e férrico, solubilizado, em estado coloidal, em complexos orgânicos ou inorgânicos ou como material particulado. Em sedimentos e em solo argiloso o ferro pode estar na forma solubilizada em ácido (APHA, 1998).

Além dos métodos citados na TABELA 15, a APHA recomenda um método colorimétrico com o uso da fenantrolina para análise do ferro em amostras de água (método 3500-D). O princípio geral do método consiste

na redução do ferro à forma ferrosa por ebulição com ácido, uso de hidroxilamina e posterior tratamento com 1,10-fenantrolina em pH entre 3,2-3,3. Há a formação de um complexo vermelho-alaranjado que obedece à Lei de Beer. Este procedimento permite conhecer a concentração total de ferro na amostra, ferro dissolvido, forma ferrosa e férrica. Para medir a concentração total de ferro, a amostra, após ebulição e resfriamento à temperatura ambiente é submetida ao reativo de cor, conforme especificações da metodologia. Para conhecimento do ferro dissolvido, a amostra deve ser analisada imediatamente após a coleta, evitando a sua exposição ao ar durante o transporte, que pode resultar em precipitação do ferro. Se o interesse for o conhecimento dos níveis de ferro (II) na amostra, deve-se determiná-lo no local da coleta devido à possibilidade de mudança do estado de oxidação através do tempo ou acidificar uma amostra no local da coleta com HCl concentrado e seguir as especificações da metodologia. Subtraindo-se o ferro (II) do ferro total, obtém-se o ferro (III).

O método colorimétrico preconizado por RUMP (1992) para determinação de ferro em amostras de água utiliza como agente de coloração o 2,2'-dipiridil. Na determinação do ferro total (solubilizado e precipitado) a amostra é acidificada após a coleta. Se o interesse for a determinação do ferro total solubilizado, a amostra deve ser filtrada logo após a coleta e acidificada para posterior análise.

Os requisitos para seleção de um método para determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica variam de acordo com a forma e concentração esperada na amostra a ser analisada (se água, ar, sedimento ou meio biológico). Tem-se a determinação de ferro por espectrofotometria de absorção atômica por aspiração direta, a determinação de baixas concentrações de ferro, por quelação com APDC (pirrolidina ditiocarbamato de amônia), seguida de extração com MIBK (metilisobutilcetona), e que são particularmente úteis quando há interferência da matriz – como exemplo, em água do mar (APHA, 1998).

Segundo APHA, 1998, a espectrofotometria de absorção atômica eletrotérmica apresenta sensibilidade bem maior do que os métodos convencionais que utilizam chama, não havendo necessidade de extração ou concentração das amostras.



O aço é a principal liga de ferro.

O processo do “conversor de oxigênio” é considerado precursor da sua fabricação em escala industrial



11

Gestão de resíduos

11.1 Gerenciamento

Os resíduos gerados numa usina de aço integrada são classificados em (USEPA, 1995):

- Convencionais
 - Sólidos totais em suspensão
 - Óleos e graxas
 - pH
- Não convencionais
 - Amônia
 - Fenóis
- Tóxicos
 - Cianetos totais
 - Cromo total/cromo hexavalente
 - Chumbo total
 - Níquel total
 - Zinco total
 - Benzeno, tolueno, xileno
 - Naftaleno
 - Tetracloroetileno

A USEPA (1995), mediante a norma *40 CFR Part 420 (Preliminary Study of the Iron and Steel Category)*, especifica o gerenciamento dos resíduos de usina siderúrgica (TABELA 16).

11.2 Recuperação de locais contaminados

- **Remoção do ferro em água para suprimento doméstico e uso industrial**

As formas solúveis do ferro e do manganês são encontradas em águas subterrâneas pelo fato de as condições redox favorecerem o estado

TABELA 16 – Tratamento dos principais resíduos procedentes de uma usina siderúrgica

Processo	Poluentes gerados	Tratamento preconizado
Fabricação do coque		
Óleos e graxas	Tratamento físico-químico incluindo separação de óleos	
Amônia	Tratamento biológico com nitrificação	
Cianetos	Cloração alcalina	
Compostos fenólicos	Cloração alcalina	
Benzeno, tolueno, xileno	Destilação	
Fundição		
Sólidos totais em suspensão	Sedimentação para remoção de metais	
Óleos e graxas	Tratamento físico-químico	
Amônia, cianetos, compostos fenólicos	Cloração alcalina e tratamento biológico; destilação	
Benzeno, tolueno, xileno	Destilação	
Hidrocarbonetos aromáticos	Destilação	
Metais (Cu, Pb, Zn)	Precipitação eletrostática	
Fabricação do aço		
Sólidos totais em suspensão	Sedimentação para remoção de metais	
Metais	Precipitação eletrostática	

FONTE – USEPA, 1995

solúvel desses metais. O nível de ferro neste tipo de água raramente excede de 10 mg/L e para o manganês, raramente é superior a 2 mg/L. Quando expostas ao ar ocorre a formação de hidróxidos de ferro e de manganês de tonalidade marrom; criam uma condição não estética para os padrões normais e podem interferir com o uso da água (MANAHAN, 1993; HAMMER, HAMMER Jr, 1996).

- **Tratamento com hexametafosfato de sódio**

O uso do hexametafosfato de sódio não previne a oxidação dos íons metálicos, porém os mantém em suspensão, sendo removidos posteriormente (MANAHAN, 1993; HAMMER, HAMMER Jr, 1996).

- **Aeração/oxidação química/sedimentação/filtração**

O uso do esquema acima é a forma mais comum de remoção de ferro e manganês presentes em reservatórios de água. Após aeração preliminar, segue-se a oxidação por gás cloro ou uso de permanganato de potássio, este último de uso vantajoso com certos tipos de águas

porque sua velocidade de reação independe do pH (HAMMER, HAMMER Jr, 1996).

A filtração após a oxidação química é essencial, pois sempre existe a possibilidade de formação de certa quantidade de precipitado floculento dos respectivos óxidos que não sedimentam por gravidade (HAMMER, HAMMER Jr, 1996).

A incrustação biológica de ferro em nascentes e reservatórios pode ser removida com muita dificuldade. Pode-se clorar a nascente ou o reservatório com elevados níveis de cloro (entre 50 e 100 mg/L) em intervalos regulares (FRESENIUS et al., 1988).

Níveis elevados das formas insolúveis de ferro (III) e manganês (IV) são encontrados com freqüência como matéria coloidal, de difícil remoção. Essas formas estabilizadas podem estar associadas com colóides húmicos ou outro material orgânico coloidal (MANAHAN, 1993).

- **Remoção de ferro de sedimentos e de outras fases do meio ambiente**

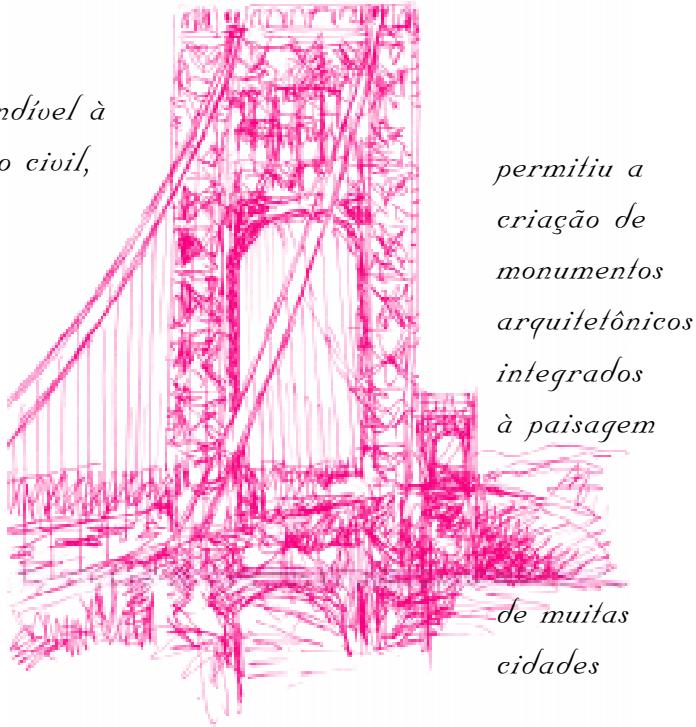
Eletrodeposição, osmose reversa e troca iônica são técnicas empregadas para remoção de metais. Extração com solventes, usando substâncias quelantes orgânicas solúveis, é também efetiva na remoção de metais (MANAHAN, 1993).

- **Neutralização de lixiviado ácido de minas**

Deve-se instalar um sistema global de captação e neutralização do lixiviado ácido como forma emergencial (USEPA, 2001).

Quanto ao tratamento de pequenas quantidades de ferro pentacarbonil, deve-se fazê-lo reagir, em capela química e utilizando equipamentos de proteção individual, com hipoclorito de sódio sob agitação por uma hora. O hidróxido férrico formado é filtrado e disposto como resíduo comum. A fração orgânica remanescente na fase aquosa é reciclada ou incinerada (ARMOUR, 1996).

*Imprescindível à
construção civil,*



*permitiu a
criação de
monumentos
arquitetônicos
integrados
à paisagem
de muitas
cidades*

12

Conclusões e recomendações

- **Referentes à captação de água para distribuição**

As condições redox de águas subterrâneas afetam a concentração e solubilidade de muitas substâncias nelas contidas, indisponibilizando-as para consumo humano. Reservatórios aquíferos subterrâneos com alto teor de oxigênio dissolvido têm potencial redox (Eh) elevado, comparativamente àqueles depletados de oxigênio, sendo a medida do Eh um indicador da capacidade da água para intermediar reações de oxirredução (SWEDISH-EPA, 2001).

O potencial redox de águas subterrâneas é avaliado através da medição dos níveis de ferro, manganês e sulfatos, os quais são afetados por condições redox. Por meio do conhecimento desse parâmetro pode-se prever certos tipos de problemas quando a água é bombeada de um reservatório. Baixos valores de Eh indicam riscos na exposição devido à liberação de ácido sulfídrico e metano, formação de precipitados de ferro e manganês e dificuldade para reduzir esses metais à forma solúvel (SWEDISH EPA, 2001).

Se medições repetidas do potencial redox de um reservatório aquífero indicarem mudanças, a causa poderia estar relacionada com atividade humana, como exemplo, a pavimentação de superfícies (SWEDISH EPA, 2001).

- **Referentes à exposição da população ao ferro**

Depreende-se do relatado que a população humana em geral, se expõe ao ferro, principalmente pela via oral, por meio dos alimentos e bebidas. A população humana em geral não se encontra em exposição ao ferro pela via respiratória, pois os níveis de ferro que penetram no organismo por esta via são de 25 µg/dia em áreas urbanas (WHO, 1996).

A quantidade de ferro que entra no organismo é regulada por um mecanismo situado na mucosa intestinal. Todo o ferro do organismo é

totalmente reciclado. Níveis elevados de ferro estão relacionados com atividade antropogênica e desenvolvimento urbano.

A partir dos dados obtidos para o homem, pode-se afirmar que o risco à saúde decorrente da deficiência de ferro é superior ao decorrente da exposição excessiva.

• Referentes à análise de risco ambiental

O processo siderúrgico enquadra-se na exigência de elaboração da ARA (Análise de Risco Ambiental) por ser uma atividade industrial com probabilidades de produzir acidentes, como a liberação de produtos perigosos que possam afetar de modo adverso a saúde humana e o meio ambiente. O número elevado de empregados, a dimensão dos processos, o volume de produção, a relação matéria-prima *versus* resíduos gerados, o armazenamento de substâncias perigosas, a tendência de dispersão dos poluentes, a persistência dos estressores no meio ambiente, a tendência à bioacumulação e a toxicidade dos mesmos, todos esses itens se referem a um potencial real de acidentes e impacto negativo e exposição dos trabalhadores e meio ambiente à situação de risco (NORIVAL, 1998).

Praticamente todo o processo siderúrgico apresenta, de alguma forma, risco para o ambiente; é fundamental, portanto, para as empresas e para os órgãos de controle ambiental traçarem diretrizes e políticas de prevenção, bem como a exercerem fiscalização de acidentes ou emissões que possam conter algum risco de acidente ou impacto ambiental negativo (NORIVAL, 1998).

Pouco se conhece a respeito dos riscos ambientais advindos de um processo siderúrgico. No entanto, o processo é altamente poluente e apresenta vários componentes que geram probabilidade de um acidente. Considerando os vários estágios que compõem o processo, deve-se ter em mente que a operação dos sistemas, o armazenamento de substâncias perigosas, as dimensões das tubulações de gases e tanques, o volume de produtos envolvidos na produção do coque, gusa, aço, trazem um sério risco de acidentes para a unidade (NORIVAL, 1998).

Referências bibliográficas

- ABU-HILAL, A H.; BADRAN, M. M. Effect of pollution sources on metal concentrations in sediment cores from the Gulf of Aqaba (Red Sea). **Marine Poll. Bull.**, v. 21, n. 4, p. 190-197, 1990.
- [ACGIH] AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS. **1999 TLVs e BEIs**: limites de exposição (TLVs) para substâncias químicas e agentes físicos e índice biológico de exposição (BEIs). Tradução: Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais. Campinas, 1999.
- ADACHI, A.; OKIAYU, M.; NISHIKAWA, A.; KOBAYASHI, T. Metals levels in rain water from Kobe City in Japan. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 60, p. 892-897, 1998.
- ADARVE, M. J.; HERNÁNDEZ, A. J.; GIL, A.; PASTOR, J. Boron, zinc, iron, and manganese content in four Grassland Species. **J. Environ. Qual.**, v. 27, p.1286-1293, 1998.
- ALAM, I. A.; SADIQ, M. Metal concentration in Antarctic sediments samples collected during the Trans-Antarctica 1990 Expedition. **Marine Poll. Bull.**, v. 26, n. 9, p. 523-527, 1993.
- APHA/AWWA/WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, 1998.
- ARMOUR, M. A. **Hazardous laboratory chemicals**: disposal guide. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- BAYNES, R. D.; BOTHWELL, T. H. Iron deficiency. **Ann. Rev. Nutr.**, v. 10, p. 133-48, 1990.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000. 312 p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 20:** estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 10 mar. 2001.

_____. Normas regulamentadoras aprovadas pela Portaria nº 3214, de 8 de junho de 1978, atualizadas até 18 de julho de 1997. In: **Segurança e medicina do trabalho**. 38. ed. São Paulo: Atlas, 1997.

BURGESS, W. A. **Recognition of health hazards in industry**. A review of materials and processes. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1995. 538 p.

CERCASOV, V.; PANTELICA, A.; SALAGEAN, M.; SCHREIBER, H. Comparative evaluation of some pollutants in the airborne particulate matter in Eastern and Western Europe: two-city study, Bucharest-Stuttgart. **Environ. Poll.**, v. 101, p. 331-337, 1998.

CARVALHO, C. E. V.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, M. S. M. B.; LACERDA, L. D. Cases and solutions seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Parabá do Sul River, RJ, Brazil. **Environ. Geology**, v. 37, n. 4, 1999, p. 197-302.

CHAU, N.; BENAMGHAR, L.; PHAM, Q. T.; TECYLESCU, D.; REBSTOCK, E.; MUR, J.M. Mortality of iron miners in Lorraine (France): relations between lung function and respiratory symptoms and subsequent mortality. **British J. Ind. Med.**, v. 50, n. 11, p. 1017-1031, 1993.

CORTESÃO, C.; VALE, C. Metals in sediments of the Sado Estuary, Portugal. **Marine Poll. Bull.**, v. 30, n. 1, p. 34-7, 1995.

COX, P. A. **The elements on earth**. Oxford: Oxford University Press, 1997. p. 105-280.

DALL'AGNOL, M.; MARTINEZ, M. B. Uptake of iron from different compounds by enteroinvasive *Escherichia coli*. **Rev. de Microbiologia**, v. 30, p. 149-152, 1999.

[DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Informe mineral**. Brasília: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral e Divisão de Economia Mineral, 1999.

_____. **Ferro**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/sumar2000/FERRO.doc>>. Acesso em: 10 abr. 2001.

DeZUANE, J. **Handbook of drinking water quality**. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1997.

EDLING, C. Lung cancer and smoking in a group of iron ore miners. **American J. Ind. Med.**, v. 3, n. 2, p. 191-199, 1982.

[ELCOSH] ELETRONIC LIBRARY OF CONSTRUCTIONS OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Hazard alert** - welding fumes and gases. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/elcosh/docs/d0100/d000026/d000026.html>>. Acesso em: 18 abr., 2001.

EMSLEY, J. **The elements**. 2nd. ed. Oxford: Clarendon Press, 1991. p. 96-7.

FRESENIUS, W.; QUENTIN, K. E.; SCHNEIDER, W. (Eds). **Water analysis** - a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 804 p.

GANONG, W. F. **Fisiologia médica**. 14. ed. Rio de Janeiro: Prentice Hall do Brasil, 1993. p. 342-3.

GILMOUR, P. S.; BROWN, D. M.; LINDSAY, T. G. Adverse health effects of PM10 particles involvement or iron in generation of hydroxyl radical. **Occup. Environ. Med.**, v. 53, n. 12, p. 817-822, 1996.

GOYER, R. A. Toxic effects of metals. In: KLAASSEN, C. D.; AMDUR, M. O.; DOULL, J. (Eds.) **Casarett & Doull's toxicology**: the basic science of poisons. 5th ed. New York: McGraw Hill, 1995. p. 691-736.

GRITSAN, N. P.; BABIY, A. P. Hazardous materials in the environment of Dnepropetrovks Region (Ukraine). **J. Haz. Mat.**, v. A76, p. 59-70, 2000.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. 222 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

HAMMER, M. J.; HAMMER Jr, M. J. **Water and wastewater technology**. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996. 519 p.

HAYNES, D.; TOOHEY, D.; CLARKE, D.; MARNEY, D. Temporal and spatial variation in concentration of trace metals in coastal Sediments from the Ninety Mile Beach, Victoria, Australia. **Marine Poll. Bull.**, v. 30, n. 6, p. 414-418, 1995.

[HAZARDTEXT] HAZARD MANAGEMENT. Iron. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

HELLOU, J.; WARREN, W. G.; PAYNE, J. F.; BELKHODE, S.; LOBEL, P. Heavy metals and other elements in three tissues of cod, *Gadus morhua* from the Northwest Atlantic. **Marine Poll. Bull.**, v. 24, n. 9, p. 452-458, 1992.

HILLMAN, R. S. Hematopoietic agents - growth factors, minerals and vitamins. In: HARDMAN, J.G.; LIMBIRD, L. E. (Eds.) **Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics**. 9th. ed. New York: McGraw Hill, 1995. p. 1317-1325.

HUTCHISON, I. P. G.; ELLISON, R. D. Prediction of acid generation potential. In: ____; _____. (Eds.) **Mine waste management**. California: Lewis Publishers, 1992. p. 126-195.

HITCHCOOK, D. R.; THOMAS, B. R. Some trace metals in sediments from Cardiff Bay, UK. **Marine Poll. Bull.**, v. 24, n. 9, p. 464-466, 1992.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. Iron. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex; 2000. CD-ROM.

HUEBERS, H. A. Iron. MERIAN, E. (Ed.). **Metals and their compounds in the environment** - occurrence, analysis and biological relevance. Weinheim: VCH, 1991. cap. II. 14, p. 745-955.

[ILO] INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. **Encyclopaedia of occupational health and safety**. Metals: chemical properties and toxicity. 4th. ed. Geneve, 1997. v. 3, p. 63.1-63.68, 1997.

_____. WORLD OF WORK. Small-scale mines: danger in El Dorado. **Magazine of the ILO**, n. 30, July 1999. Disponível em: <<http://www.ilo.org/public/english/bureau/inf/maga.../mines.html>>. Acesso em: 6 fev. 2001.

[IRIS] INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM. Iron. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex; 2000. CD-ROM.

JORDANOVA, A.; STREZOV, A.; AYRANOV, M.; PETKOV, N.; STOILOVA, T. Heavy metal assessment in algae, sediments and water from the Bulgarian Black Sea coast. **Wat. Sci. Tech.**, v. 39, n. 8, p. 207-202, 1999.

KROSCHWITZ, J. I. (Ed.). **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. v. 14.

LIST of MAK and BAT Values 1996. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. **Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace.** Weinheim: Wiley-VCH. Report Nº. 32.

LU, X. Q.; HANNA, J. V.; JOHNSON, W. D. Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 1019-1033, 2000.

MACHADO, L. M.; BEBIANNO, M. J.; BOSKI, T.; MOURA, D. M. Trace metals on the Algarve coast, II: bioaccumulation in mussels *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1819). **Bol. Inst. Esp. Oceanogr.**, v. 15, n. 1-4, p. 465-471, 1999.

MANAHAN, S. R. **Fundamentals of environmental chemistry**. Boca Raton: Lewis Publisher, 1993. 844 p.

MARTIN, J. R.; GRIFFIN, M.; MOORE, E.; LOCHEAD, J. A. Systemic sclerosis (scleroderma) in two iron mines. **Occup. Med.**, v. 49, n. 3, p. 161-169, 1999.

[MEDITEXT] MEDICAL MANAGEMENT. Iron. In: TOMES CPS™ SYSTEM. **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

MITRA, A.; CHOUDHURY, A. Trace metals in macrobenthic mollusk of the Hooghly Estuary, India. **Marine Poll. Bull.**, v. 26, n. 9, p. 521-522, 1993.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY. **Documentation for immediately dangerous to life or health concentration (IDLHs)**. Aug. 1996. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intidl4.html>>. Acesso em: 18 mar. 2001.

_____. **Manual of analytical methods**. 4th ed. Washington, 1994.

_____. **Pocket guide to chemical hazards**. Provided by Canadian Centre for Occupational Health and safety. 1996. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0346.html>>. Acesso em: 16 abr. 2001.

NORIVAL, P. **Análise de risco ambiental em processo siderúrgico**. 1998. 157 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OMARA, F.O.; BROUSSEAU, P.; BLAKLEY, B. R.; FOURNIER, M. Iron, zinc and cooper. In: ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. (Eds.). **Immunotoxicology of environmental and occupational metals**. London: Taylor & Francis, 1998. p. 231-262.

O'NEIL, P. Major elements in the earth's crust – Iron. In: _____. (Ed). **Environmental chemistry**. 2nd. ed. New York: Chapman e Hall, 1994. cap. 9, p. 151-168.

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANAS, F.; MESAS, A.; ORTIZ, L.; ALZAGA, R.; BAYONA, J. M.; LA ROSA, J. Physico-chemical characterization aerosols in a rural area affected by the Aznalcollar toxic spill, South-West Spain during the soil reclamation activities. **Sci. Total Environ.**, v. 242, p. 89-104, 1999.

RANDALL, B.; SAUFFER, J. (Eds.) **Iron and human disease**. Florida: CRC Press, 1992. 534 p.

RUMP, H. H.; KRIST, H. **Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil**. 2nd. ed. Weinheim: VHC Publishers., 1992. p.109-110.

SAKAI, H.; ICHIHASHI, H.; SUGANUMA, H.; TATSUKAWA, R. Heavy metal monitoring Sea Turtles using eggs. **Marine Poll. Bull.**, v. 30, n. 5, p. 547-553, 1995.

SHARMA, V. K.; RHUDY K. B.; CARGILL, J. C.; TACKER, M. E.; VAZQUEZ, F. G. Cases and solutions: metals and grain size distribution in soil of the middle Rio Grande basin, Texas, USA. **Environ. Geology**, v. 39, v. 6, p. 698-704, 2000.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. Elementos de transição II. In: _____; _____. (Eds.) **Química**. 5. ed. São Paulo: Nacional, 1977. cap. 21, p. 436-454.

SOUCI, S. W.; FACHMANN, W.; KRAUT, H. (Eds.) **Food composition and nutrition table**. 6th ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

SZARFAC, S. C. Anemia nutricional no Brasil. **Cadernos de Nutrição**, São Paulo, n. 9, p. 5-24, 1995.

SZEFER, P.; ROKICKI, J.; FRELEK, K.; SKÓRA, K.; MALINGA, M. Bioaccumulation of selected trace elements in lung nematodes, *Pseudalium inflexus*, of harbor porpoise (*Phocoena phocoana*) in a Polish zone of the Baltic Sea. **Sci. Total Environ.**, v. 220, p. 19-20, 1998.

[SWEDISH-EPA] SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Environmental quality criteria for ground water** - redox conditions of groundwater. Nov. 2000. Disponível em: <<http://www.internat.environ.se/documents/legal/ass.../redox.htm>>. Acesso em: 8 mar 2001.

TRUCCO, R. G.; INDA, J.; FERNANDEZ, M. L. Heavy metal concentration in sediments from Tongoy and Herradura Bays, Coquimbo, Chile. **Marine Poll. Bull.**, v. 21, n. 5, p. 229-232, 1990.

[USEPA] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Preliminary study of the iron e steel category** – 40CFR Part 420 – Effluent limitation guidelines and standards. 1995. Disponível em: <www.epa.gov/ost/iron_stee/pstudy.html>. Acesso em 17 abr. 2001.

_____. **U.S. and State of California announce long-term settlement for iron mountain mine** – Region 9. Oct. 2000. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region09/features/ironmountain.html>>. Acesso em: 23 abr. 2001.

_____. **Iron mountain mine** – California EPA ID # CAD 980498612 – EPA Region 9 - California. 2001. Disponível em: <<http://Yosemite.epa.gov/r9/sfun.../7a8166ef298804808825660b007ee658?OpenDocument>>. Acesso em: 23 abr. 2001.

_____. **National secondary drinking water regulations 40 CFR Part 143**. 1991. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/regs.html>>. Acesso em: 12 maio 2001.

VASCONCELOS, M. T. S. D.; TAVARES, H. M. F. Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samples and for the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator. **Sci. Total Environ.**, v. 212, p. 11-20, 1998.

VÁZQUEZ, G. F., SANCHEZ, G. M.; VIRENDER, K. S. Trace metals in the *Oyster Crassostrea virginica* of the Terminos Lagoon, Campeche, Mexico. **Marine Poll. Bull.**, v. 26, n. 7, p. 398-399, 1993.

VEADO, M. A. R. V.; OLIVEIRA, A. H.; VEADO, J. C. C.; REVEL, G.; PINTE, G. Analysis and distribution of metals in the Paraopeba and the Das Velhas Rivers, Brazil. **Water S. A.**, v. 26, n. 2, p. 249-354, 2000.

WARMAN, P R.; COOPER, J. M. Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn and Zn. **Can. J. Soil Sci.**, v. 80, p. 345-352, 2000.

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality recommendations**. 2nd. ed. Geneva, 1993. v. 1.

_____. **Guidelines for drinking-water quality**. 2nd. ed. Geneva, 1996. v. 2.

XU, Z.; PAN, G. W.; LIU, L. M.; BROWN, L. M. Cancer risks among iron and steel workers in Anshan, China. Part I: proportional mortality ratio analysis. Part II: case-control studies of lung and stomach cancer. **American J. Ind. Med.**, v. 30, n. 1, p. 1-15, 1996.

