

Série
Cadernos de Referência
Ambiental
v. 7

Ecotoxicologia do manganês e seus compostos

Isarita Martins

Mestre

Irene Videira de Lima

Doutor



Salvador
2001

Série Cadernos de Referência Ambiental, v. 7

Ecotoxicologia do manganês 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



Catálogo na Fonte do Departamento Nacional do Livro

N194e

Martins, Isarita.

Ecotoxicologia do manganês e seus compostos /
Isarita Martins, Irene Videira de Lima. - Salvador :
CRA, 2001.

121 p. ; 15 x 21cm. - (Cadernos de referência
ambiental ; v. 7)

ISBN 85-88595-01-X

1. Manganês - Aspectos ambientais. 2. Manganês
- Toxicologia. I. Lima, Irene Videira de. 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. Às 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
- v. 4 - Ecotoxicologia do ferro e seus compostos
- v. 5 - Ecotoxicologia do cromo e seus compostos
- v. 6 - Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos

SOBRE OS AUTORES

Isarita Martins

Farmacêutica-bioquímica pela Escola de Farmácia e Odontologia de Alfenas. Mestre em Farmácia, área de Toxicologia e Análises Toxicológicas, pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas (FCF) da Universidade de São Paulo (USP). Doutoranda em Farmácia, área de Toxicologia e Análises Toxicológicas, pela FCF/USP. Professor Auxiliar na Disciplina de Análises Toxicológicas na Universidade de Guarulhos (UNG). Professor Assistente na Disciplina de Toxicologia Geral na Universidade do Grande ABC.

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”.

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

Ana Maria S. F. Teles

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

EDITORACÃO ELETRÔNICA

Josy Pereira

Índice

1 Identificação do metal e seus compostos.....	17
1.1 Sinônimos e nomes comerciais.....	18
1.2 Identificadores.....	18
1.3 Aspecto e forma.....	18
2 Propriedades físico-químicas.....	19
3 Ocorrência, uso e fontes de exposição.....	23
3.1 Ciclo e ocorrência na natureza.....	24
3.2 Uso industrial.....	28
3.3 Fontes de Contaminação Ambiental.....	30
3.3.1 Naturais.....	30
3.3.2 Antropogênicas.....	31
3.4 Contaminação ambiental.....	31
3.4.1 Ar.....	31
3.4.2 Água e sedimentos.....	33
3.4.3 Solo.....	37
4 Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente.....	39
4.1 Transporte ambiental e distribuição.....	40
4.1.1 Ar.....	40
4.1.2 Água.....	41
4.1.3 Solo.....	41
4.1.4 Biodegradação e degradação abiótica.....	42
4.2 Bioacumulação.....	42

4.2.1	Microorganismos	42
.....		43
4.2.2	Plantas e animais aquáticos.....	44
4.2.3	Plantas e animais terrestres.....	48
4.3	Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados.....	
5	Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana.....	51
5.1	Exposição ambiental.....	52
5.1.1	Ar.....	53
5.1.2	Água e sedimento.....	55
5.1.3	Solo.....	56
5.1.4	Biota aquática e terrestre.....	56
5.2	Exposição da população em geral.....	56
5.2.1	Ar.....	57
5.2.2	Alimentos e bebidas.....	59
5.2.3	Água para consumo.....	61
5.2.4	Outras exposições.....	61
5.3	Exposição ocupacional.....	65
5.4	Ingresso corpóreo humano total.....	67
6	Formas tóxicas e efeitos à saúde.....	68
6.1	Efeitos em mamíferos e testes <i>in vitro</i>	68
6.1.1	Dose única.....	68
6.1.2	Irritação e sensibilização.....	68
6.1.3	Exposição a curto prazo.....	69
6.1.4	Exposição prolongada.....	69
6.1.5	Exposição crônica e carcinogenicidade.....	70
6.1.6	Genotoxicidade.....	
6.1.7	Toxicidade reprodutiva e para o desenvolvimento.....	71
6.2	Efeitos em humanos.....	71
6.2.1	Efeitos agudos.....	72
6.2.2	Efeitos crônicos.....	73
6.3	Dose-efeito.....	75
7	Toxicocinética.....	81

8 Toxicodinâmica.....	87
9 Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.....	88
9.1 Contribuição relativa do ar, dos alimentos e da água para a ingestão total.....	88
9.1.1 População em geral.....	89
9.1.2 Grupos ocupacionalmente expostos.....	90
9.2 Essencialidade e deficiência do manganês.....	90
9.3 Compostos orgânicos.....	91
9.4 Efeitos em relação à exposição.....	91
9.4.1 População em geral.....	95
9.4.2 Grupos ocupacionalmente expostos.....	
10 Metodologia analítica.....	103
11 Gestão de resíduos.....	104
11.1 Gerenciamento.....	105
11.2 Recuperação de solo.....	111
12 Conclusões e recomendações.....	112
12.1 Exposição ocupacional.....	113
12.2 População em geral.....	115
Referências bibliográficas.....	

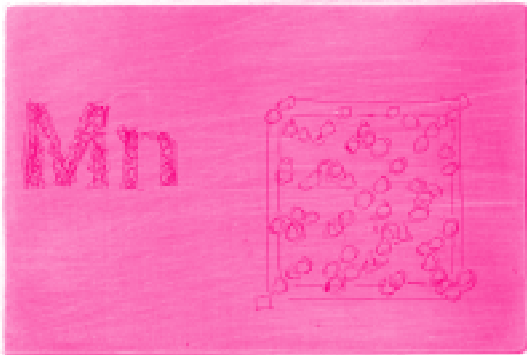
Lista de Tabelas

TABELA 1 – Identificadores e propriedades físico-químicas do manganês e alguns de seus compostos.....	22
TABELA 2 – Reserva e produção mundial de manganês, nos anos de 1998 e 1999.....	25
TABELA 3 – Perfil da produção nacional de manganês, no ano de 1996.....	26
TABELA 4 – Dados estatísticos, com relação ao perfil comercial do manganês no Brasil, no ano de 1999.....	28
TABELA 5 – Média geométrica da exposição ao manganês por categorias.....	30
TABELA 6 – Concentrações de manganês ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido na Usina de Vila Leopoldina	32
TABELA 7 – Concentrações de manganês ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido nas Usinas de Compostagem de Vila Leopoldina e São Mateus (LIMPURB, 1997).....	32
TABELA 8 – Emissão mundial de manganês, em toneladas, para a atmosfera (ano de 1983), água e solo (ano de 1988).....	32

TABELA 9 – Níveis médios de manganês no ar, em diferentes localidades.....	33
TABELA 10 – Emissão mundial de manganês para a atmosfera, em toneladas, proveniente de variadas fontes, em 1983	34
TABELA 11 – Emissão mundial de manganês para o ambiente aquático, proveniente de variadas fontes, em 1.000 toneladas.....	36
TABELA 12 – Emissão mundial de manganês para o solo, proveniente de variadas fontes, em 1.000 toneladas	38
TABELA 13 – Conteúdo de manganês em amostras de diferentes espécies de plantas.....	47
TABELA 14 – Limites permitidos de exposição ao manganês e seus compostos no ar, segundo padrões propostos	52
TABELA 15 – Intervalos de concentrações de manganês, presentes em alimentos selecionados nos EUA	58
TABELA 16 – Níveis para Ingestão Alimentar Diária Estimada Adequada e Segura (<i>Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake- ESADDI</i>), em diferentes faixas etárias.....	58
TABELA 17 – Ingestão diária recomendada (IDR) de manganês em diferentes grupos populacionais.....	59
TABELA 18 – Variações dos valores de referência e padrões do manganês na água para consumo, na América do Norte.....	60
TABELA 19 – Limites de exposição ocupacional ao manganês e seus compostos, em mg/m ³	63
TABELA 20 – Recomendações do National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), com base no Recommended Exposure Limit (REL) para o manganês no ambiente.....	64

TABELA 21 – Exposição humana ao manganês nos EUA, através da água, do ar e dos alimentos.....	65
TABELA 22 – Concentrações de manganês em tecidos humanos (mg/kg de peso).....	78
TABELA 23 – Manganemia em indivíduos não expostos ocupacionalmente ao manganês.....	79
TABELA 24 – Efeitos neurotóxicos resultantes do excesso de manganês em diferentes estados de oxidação	86
TABELA 25 – Métodos de determinação de manganês e seus compostos em amostras de ar.....	97
TABELA 26 – Método de determinação de manganês e seus compostos em urina (método 8310), proposto pelo NIOSH.....	101
TABELA 27 – Método de determinação de manganês e seus compostos em sangue ou tecidos (método 8005), proposto pelo NIOSH.....	102
TABELA 28 – Métodos de tratamento de água, sedimento e solo	107
TABELA 29 – Descrição dos métodos utilizados para tratamento de matrizes naturais.....	108

*O manganês
dissolve-se das
rochas cristalinas,
nas quais está
quase sempre
presente em
pequenas
quantidades, e
deposita-se sob
as mais variadas
formas minerais*



gravação em metal

Esboço da estrutura cristalina

1

Identificação do metal e seus compostos

1.1 Sinônimos e nomes comerciais

- manganês
- *manganese* (inglês)
- *magnes* (latim) = magnético
- manganês metálico
- manganês elementar
- manganês coloidal
- cutaval

1.2 Identificadores

- Nome químico: manganês
- Fórmula molecular: Mn
- N° CAS: 7439-96-5
- N° RTECS: NIOSH/OO9275000
- N° HSDB: 550
- N° EU EINECS/ELINCS: 231-105-1
- N° ICSC: 0174

1.3 Aspecto e forma

O manganês pode se apresentar como um sólido, frágil, quebradiço, lustroso ou como um pó branco-acinzentado. Aparece em quatro formas alotrópicas (alfa, beta, gama e delta) (WHO, 1981; BARCELOUX, 1999).

*No fundo do mar
encontram-se
depósitos
nodulares de
pirolusita,
o mais
importante
minério do
manganês*



2

Propriedades físico-químicas

O manganês (número atômico $Z = 25$ e massa atômica relativa $A_r = 54,938$) é um metal de transição do grupo VIIb da Tabela Periódica. Como os outros elementos de transição, devido à sua configuração eletrônica, possui algumas propriedades características: apresenta várias formas e estados de oxidação (0 a +7) e pode formar vários compostos coloridos e paramagnéticos (WHO, 1981).

É o metal de transição mais abundante após o ferro e o titânio e os compostos mais comuns são formados nos estados de oxidação +2, +3 e +7 (WHO, 1981).

Os sais manganosos ($Mn(II)$, Mn^{2+}) são solúveis em água, com exceção do fosfato e do carbonato, que apresentam solubilidade menor. A adição do íon OH^- às soluções contendo Mn^{2+} resulta na formação de um hidróxido branco gelatinoso $Mn(OH)_2$. O Mn^{2+} é, em alguns aspectos, semelhante ao Mg^{2+} podendo substituí-lo em algumas moléculas biológicas (WHO, 1981).

O fator de conversão do Mn é 2,25 (1 ppm = 2,25 mg/m³) (USEPA, 2000) e a pressão de vapor é de 1 mmHg a 1.292°C (CESARS, 2000). É um metal reativo com um ponto de fusão de 1.244°C e ponto de ebulição de 1.962°C. A densidade relativa (gravidade específica) é 7,2 a 20°C (água = 1), sendo insolúvel em água e solúvel em ácidos minerais diluídos, solução aquosa de bicarbonato de sódio e potássio (CHEMINFO, 2000).

Sua pressão de vapor é de aproximadamente zero e a saturação de vapor, como também a velocidade de evaporação e a temperatura crítica, não são características aplicáveis (não forma vapor) (HSDB, 2000). O valor do coeficiente de partição óleo/água é um dado não disponível (CHEMINFO, 2000).

O manganês é um metal que tem estabilidade considerada normal. Geralmente, forma óxido-compostos como produtos de combustão e decomposição térmica e, quando em concentração suficiente, na forma de finas partículas dispersas, tem potencial de incêndio considerado moderado, podendo formar misturas explosivas no ar. Reage com carbono, fósforo, antimônio e arsênico. A temperatura mínima de auto-ignição das nuvens de poeira de manganês é de 450°C. O limite de oxigênio (O_2),

para prevenir a ignição das nuvens de poeira é de 15%. Neste caso, se houver incêndio, o procedimento de combate consiste na utilização de substâncias químicas secas para extinguir o fogo. Os limites inferior e superior de inflamabilidade são dados não disponíveis. Não ocorre risco de polimerização com o manganês (HSDB, 2000).

O manganês reage com água produzindo hidrogênio e pode, também, reagir com materiais oxidantes e com nitrogênio, se aquecido a temperaturas acima de 200°C. Quando aquecido, na presença de cloro, produz chamas brilhantes. O manganês, na forma de pó e na presença de flúor, pode levar a uma reação de incandescência; com ácido nítrico, reage produzindo incandescência e explosão. Reage também com ácidos minerais diluídos com formação de hidrogênio e sais divalentes de manganês (HSDB, 2000).

O composto pirofosfórico de manganês produz chama brilhante, ao reagir com vapores de dióxido de enxofre (HSDB, 2000). O manganês eletrolítico puro não é atacado pela água a temperaturas normais, mas é levemente atacado pelo vapor de água (HSDB, 2000).

O íon pode conferir sabor desagradável a bebidas e manchar tecidos, em concentrações acima de 0,1 mg/L. Certos organismos podem, ainda, concentrar o manganês e originar problemas de sabor, odor e coloração (turbidez) na água distribuída (WHO, 1996).

A decomposição do metal é lenta em água fria e rápida quando aquecido. Sofre violenta decomposição com peróxido de hidrogênio. Os recipientes que contenham o manganês devem ser protegidos contra danos físicos (HSDB, 2000).

A TABELA 1 sumariza a identificação química do manganês e seus principais compostos.

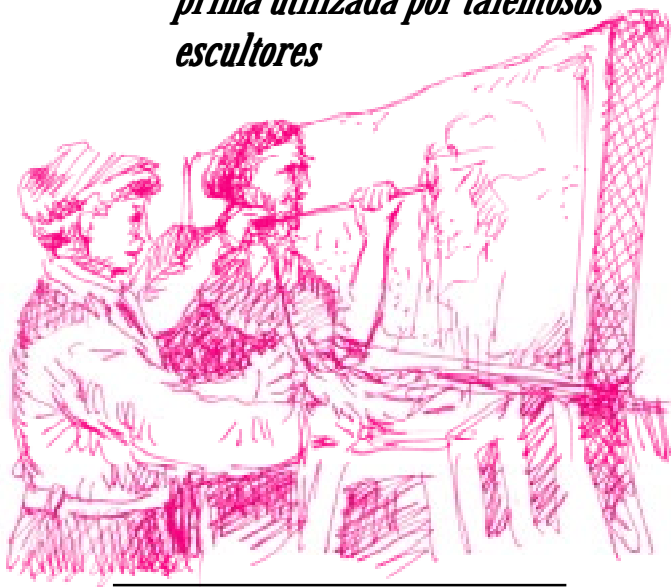
O manganês pode formar uma variedade de complexos particularmente no estado +2. Os estados +1 e +3 estão presentes nos complexos hexacianos tais como $K_5Mn(CN)_6$ e $K_3Mn(CN)_6$, respectivamente. Pode ainda formar vários compostos organometálicos, tais como pentacarbonilmanganato de sódio ($NaMn(CO)_5$) e manganoceno $(C_2H_5)_2Mn$. Todavia, os compostos de maior interesse prático são manganês tricarbonil metilciclopentadienil (MMT) e o manganês tricarbonil ciclopentadienil (CMT). O MMT ($C_9H_7MnO_3$) é um líquido volátil, laranja, insolúvel em água e com um odor herbal, utilizado como aditivo para combustíveis (agente antidetonante) (WHO, 1981; WHO, 1999; BARCELOUX, 1999).

TABELA 1 – Identificadores e propriedades físico-químicas do manganês e alguns de seus compostos

Identificador e propriedades físico químicas	Manganês	dicloreto de Mn	dióxido de Mn (II)	tetróxido de Mn	sulfato de Mn (II)	permanganato de potássio	Mn etileno-bisditiocarbamato (Maneb)	Mn bisb (pol) (M)
Nº CAS	7439-96-5	7773-01-5	1313-13-9	1317-35-7	7785-87-7	7722-64-7	12427-38-2	80
Nº CCOHS	379			381				
Nº NIOSH-RTECS	00927500	009625000	OP0350000	OP0895000	OP1050000	SD6475000	OP0700000	ZB
Nº HSDB	550							
Fórmula molecular	Mn	MnCl ₂	MnO ₂	Mn ₂ O ₄	MnSO ₄	KMnO ₄	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄
Peso molecular	54,94	125,85	86,94	228,81	151,00	158,04	265,31	265,31
Estado físico	sólido	sólido	sólido	sólido	sólido	sólido	pó	pó
Ponto de fusão (°C)	1.244	650	535	1.564	700	< 240 (decomposição)	decompõe-se com aquecimento	decompõe-se com aquecimento
Ponto de ebulição (°C)	1.962	1.190	-	-	decompõe-se a 850	-	-	-
Pressão de vapor	aproximadamente zero		-	-	-	-	-	-
Reatividade	reage com peróxido de hidrogênio e ácidos		oxidantes e alumínio (aquecimento)	-	-	-	reage com ácidos	
Solubilidade	dissolução em ácido mineral, decompõem em água	muito solúvel em água; solúvel em álcool	solúvel em ácido clorídrico, insolúvel em água	insolúvel em água; solúvel em ácido clorídrico	solúvel em água e álcool	solúvel em água, acetona e ácido sulfúrico	solúvel em clorofórmio, levemente solúvel em água	praticamente insolúvel em água

FONTES – WHO, 1981; BARCELOUX, 1999; WHO, 1999; CHEMINFO, 2000

O manganês é usado em várias ligas. Com o ferro, o cobre, o zinco, o alumínio, o estanho e o chumbo constitui matéria-prima utilizada por talentosos escultores



3

*Ocorrência,
uso e fontes
de exposição*

3.1 Ciclo e ocorrência na natureza

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, na forma particulada. Foi isolado por Scheele (1742-1786) e passou a ser utilizado pelos romanos na fabricação de vidro. Encontra-se sempre na forma ligada, sendo abundantes os óxido-compostos: pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hausmanita (Mn_3O_4), sulfeto, carbonato e silicato de manganês. Também está presente em minérios, tal como o minério de ferro no qual sua concentração varia de 50 a 350 g/kg. O manganês é o 5º metal e o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo o principal componente metálico nos nódulos, que são pontos ou cavidades nos quais há uma concentração de minerais, depositados nos oceanos. É, também, um elemento abundante nas rochas ígneas, sedimentárias e metamórficas (MENA, 1980).

No solo, suas concentrações dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais dos compostos de manganês naturalmente presentes, da atividade de microorganismos e da incorporação pelas plantas (WHO, 1981). A erosão do solo é uma das mais importantes fontes naturais de manganês, apesar da insuficiência de dados que permitam avaliar a real contribuição deste metal proveniente de tal fonte. O manganês ocorre em quase todos os tipos de solo, na forma divalente ou tetravalente, nos quais a concentração varia de 40 a 900 mg Mn/kg; dependendo da atividade de mineração, pode-se atingir níveis em torno de 7.000 mg/kg (BARCELOUX, 1999).

Apesar dos principais minérios serem levemente hidrossolúveis, a gradual conversão em sais solúveis contribui para sua ocorrência nos rios e mares. Encontram-se nos oceanos na forma de nódulos, em concentrações que variam de 150 a 500 mg/kg (WHO, 1981). Pode ser oxidado e precipitado primariamente pela ação bacteriana e tende a ser transportado em solos anaeróbicos e águas subterrâneas. Em pH 4-7 há predomínio da forma divalente enquanto as formas oxidadas ocorrem em valores mais altos de pH (WHO, 1996).

O manganês participa de vários processos fisiológicos, vegetais e animais. Nos vegetais participa daqueles relacionados à respiração, sendo

essencial para a enzima oxidante lactase. Sua deficiência pode afetar a agricultura no âmbito mundial. É, também, um elemento essencial para a fisiologia animal em processos de formação dos ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios (THORNTON, 1995).

A produção mundial do manganês mineral foi estimada em 8,8 milhões de toneladas em 1986, permanecendo a mesma até 1990. Os níveis mundiais declinaram em 1995, 1996 e 1997 para 8,0, 8,1 e 7,7 milhões de toneladas, respectivamente (WHO, 1999).

O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2001) descreve a produção de manganês, em sua última atualização, no ano de 2000. Em âmbito mundial, em 1999, as reservas de manganês permaneceram em um patamar de 4,9 bilhões de toneladas. A África do Sul continua líder em reserva (4 bilhões de toneladas), seguida de longe pela Ucrânia (520 milhões de toneladas), Gabão (150 milhões de toneladas) e China (100 milhões de toneladas). O Brasil ocupa o sexto lugar.

Quanto à produção mundial de metal primário, houve um decréscimo de 4,3% em relação ao ano de 1998, resultante de uma menor contribuição da África do Sul e da Ucrânia. Em 1999, a África do Sul liderou a produção mundial com 1,27 milhão de toneladas, seguida pela China com 1,2 milhão e pelo Gabão com 1 milhão de toneladas. O Brasil ocupou o quinto lugar com 753 mil toneladas do metal.

A TABELA 2 mostra os dados de produção mundial de manganês, nos anos de 1998 e 1999.

TABELA 2 – Reserva e produção mundial de manganês, nos anos de 1998 e 1999

Discriminação Países	Reservas (10^3 t)		Produção (10^3 t)		
	1999 ^(p)	%	1998 ^(r)	1999 ^(p)	%
Brasil	50.584	1,0	826	753	11,2
África do sul	4.000.000	80,0	1.300	1.270	18,8
Austrália	75.000	1,5	729	800	11,9
China	100.000	2,0	1.200	1.200	17,8
Gabão	150.000	3,0	966	1.000	14,8
Índia	36.000	0,7	610	600	8,9
México	9.000	0,2	187	180	2,7
Ucrânia	520.000	10,4	755	570	8,5
Outros países	59.416	1,2	467	367	5,4
Total	5.000.000	100,0	7.040	6.740	100,0

NOTAS – dados estimados em Mn contido; (r) = revisado e (p) = dados preliminares.

FONTE – DNPM, 2001

O Brasil tem produção mineral bastante diversificada e detém uma posição privilegiada no quadro das reservas mundiais, com destaque para o ferro, manganês e minerais de lítio, entre outros. A produção brasileira de minério de manganês, em 1999, atingiu 1,6 milhão de toneladas de minério beneficiado, contra 2,1 milhões de toneladas em 1998, o que representou um declínio de 22,1%. No âmbito nacional, 69,0% da produção estão sob o domínio da Companhia Vale do Rio Doce, através da Mina do Azul no sudeste do Pará, e da Urucum Mineração S.A. em Mato Grosso do Sul. O restante da produção nacional distribui-se em pequenas mineradoras localizadas nos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia.

No tocante ao setor brasileiro de ferroligas à base de manganês a informação dos produtores indica que a produção de 1999 alcançou 233.023 toneladas (62.195 de FeMnAc, 148.089 de FeSiMn e 22.739 de FeMnMc/Bc), contra 246.091 em 1998, registrando um decréscimo de 5,3%.

Em nível nacional, as principais empresas produtoras de ferroligas foram: Companhia Paulista de Ferroligas - CPFL (49,8%), Eletrosiderúrgica Brasileira (26,3%) e Companhia de Cimento Portland Maringá (23,7%).

A TABELA 3 mostra dados do manganês, em relação à produção nacional, principais empresas produtoras e perfil da balança comercial, no ano de 1996.

TABELA 3 – Perfil da produção nacional de manganês, no ano de 1996

Perfil da produção de Mn	
Produção no Brasil	51.337 milhares de toneladas
Produção no Mundo	4.941.337 milhares de toneladas
Participação (%)	1,1
Posição mundial	sexto lugar
Empresa de mineração	Companhia Vale do Rio Doce (CVRD)
Importação em 1996	2.586 toneladas
Exportação em 1996	8.894 toneladas

FONTE – DNPM, 2001

Em 1999, as importações brasileiras de bens primários alcançaram 192 mil toneladas, os semimanufaturados e manufaturados registraram 30.952 toneladas e os compostos químicos envolveram 855 mil toneladas, que resultaram em dispêndios de divisas de 213 mil, 13.926 mil e 1.270 mil

dólares FOB, respectivamente. Os bens primários originaram-se da África do Sul (57,0%), China (31,0%) e Reino Unido (7,0%); os semimanufaturados vieram da África do Sul (49,0%), França (35,0%), China (7%) e Reino Unido (3,0%); os manufaturados foram oriundos da China (53,0%), Estados Unidos (16,0%), Reino Unido (14,0%) e África do Sul (13,0%); os compostos químicos vieram da África do Sul (35,0%), Noruega (15,0%), República Federal da Alemanha (13,0%) e Países Baixos (11,0%).

O volume exportado de minério de manganês, em 1999, atingiu 507 mil toneladas, cerca de 53,5% menor que em 1998, quando atingiu 1090 mil toneladas. Tal fato ocorreu como reflexo da conjuntura econômica mundial que previu uma retração na produção do aço. Quanto ao valor arrecadado em 1999 alcançou, com 26.215 mil dólares, um total de 50,1% menor que em 1998, cujo valor atingiu 52.520 mil dólares.

No que diz respeito às exportações de ferroligas de manganês, segundo informaram as empresas nacionais produtoras para 1999, 82 mil toneladas contra 69 mil toneladas em 1998, havendo um decréscimo de 18,8%. Os valores arrecadados de tais exportações, registraram 32.514 mil dólares em 1999 e 31.061 mil dólares em 1998, ou seja um incremento de 4,5%.

As exportações de bens primários destinaram-se à França (33,0%), China (12,0%), Japão (9,0%), Venezuela (9,0%) e Espanha (7,0%). Os semimanufaturados foram enviados para o Canadá (24,0%), Argentina (17,0%), Estados Unidos (15,0%), Japão (14,0%) e Turquia (6%) e os manufaturados para a Argentina (98%) e Bolívia (2,0%). Finalmente, os compostos químicos destinaram-se ao México (26,0%), Bélgica (17,0%), Países Baixos (15,0%), Estados Unidos (12,0%) e França (8,0%).

O consumo aparente de minério de manganês beneficiado foi da ordem de 1,167 mil toneladas em 1999, com decréscimo de 15,3% em relação a 1998. O minério de manganês tem na confecção de aço e outras ligas de manganês um consumo de 85,0%, na indústria química 4,8% e na fabricação de pilhas 10,2%. Por outro lado, foi possível controlar o consumo nacional de ferroligas, que atingiu 181 mil toneladas, em 1999, contra 189 mil toneladas em 1998, registrando uma queda de 4,2%. A TABELA 4 sumariza as principais estatísticas envolvendo o manganês no Brasil, no ano de 1999.

TABELA 4 – Dados estatísticos, com relação ao perfil comercial do manganês no Brasil, no ano de 1999

Discriminação		1997 ^(r)	1998 ^(r)	1999 ^(p)
Produção	minério beneficiado	(10 ³ t)	2.124	2.149
	metal contido ⁽⁴⁾	(10 ³ t)	977	988
	ferroligas de Mn	(10 ³ t)	328	246
Importação	bens primários	(t)	1.355	922
		(10 ³ US\$-FOB)	2.210	913
	semi e manufaturados	(t)	17.402	14.550
		(10 ³ US\$-FOB)	11.612	8.731
	compostos químicos	(t)	2.551	2.916
		(10 ³ US\$-FOB)	3.327	3.391
Exportação	bens primários/ ferroligas à base de Mn	(10 ³ t)/(t)	983 /	1.090 /
			146.676	81.961
		(10 ³ US\$-FOB)/	56.263 /	52.520 /
		(t)	65.632	32.510
	semi e manufaturados	(t)	146.680	69.625
		(10 ³ US\$-FOB)	65.632	31.061
	compostos químicos	(t)	11.305	9.971
Consumo aparente ⁽¹⁾		(10 ³ US\$-FOB)	33.904	34.289
	bens primários	(10 ³ t)	1.137	1.397
Preços	minério de Mn ⁽²⁾	(US\$/t - FOB)	48,10	48,00
				51,60

NOTAS – (r) = revisado; (p) = dados preliminares; (1) = Produção + Importação - Exportação; (2) = Preço médio das exportações brasileiras; (3) = Preço médio das exportações brasileiras; (4) = teor médio utilizado = 46% Mn; FOB = Free on Board.

FONTE – DNPM, 2001

3.2 Uso industrial

Desde a antiguidade, o óxido de manganês é utilizado na fabricação de vidro apesar da forma elementar ter sido isolada somente em 1774. Aproximadamente 90% do manganês produzido no mundo é utilizado para fabricação de ligas ferromanganês e ferrosiliciomanganês. Tais ligas são amplamente utilizadas em metalúrgicas, preponderantemente para a fabricação do aço, onde o manganês atua como agente dessulfurante e redutor, aumentando também a resistência, rigidez e durabilidade do produto, sendo, por isso, utilizado nos trilhos dos trens (WHO, 1981).

SIQUEIRA (1984) lista uma série de outras aplicações do Mn na indústria, tais como:

- produção de esmalte porcelanizado e fósforo de segurança, na forma de minério;
- pilhas secas, onde o minério é utilizado como despolarizador, juntamente com o Mn eletrolítico;
- cerâmica, suplementos alimentares, fertilizantes, fungicidas, rações e produtos farmacêuticos, sendo empregados sais de manganês, tais como cloreto e sulfato;
- eletrodos para solda; magnetos, junto com ferro e zinco; ligas de níquel e cobre, empregadas na indústria elétrica, nas resistências elétricas de precisão (não varia com a temperatura);
- produtos desinfetantes, de limpeza de peças metálicas, clareadores e conservantes de flores e frutas, medicamentos, na forma de permanganato de potássio.

O eletrodo negativo da pilha seca é o zinco, que serve também como um recipiente estrutural para a pilha, e o eletrodo positivo é o dióxido de manganês. Faz parte, ainda, da composição da pilha, uma solução aquosa de cloreto de amônio e cloreto de zinco, na qual está infuso o dióxido de manganês. Um revestimento interno no eletrodo negativo é, também, saturado com cloreto de zinco e amônio, que contém pequenas quantidades de cloreto de mercúrio, formando um amálgama. Uma haste de carbono é encaixada no eletrodo positivo agindo como coletor de corrente. A reação de descarga da bateria é:



Esse processo requer controles que incluem ventilação, uso do equipamento de proteção individual e rigorosa manutenção do ambiente (BURGESS, 1995).

O primeiro método de reação redox foi desenvolvido por Margueritte em 1846, usando uma solução de permanganato de potássio, que é um reagente amplamente empregado até hoje (PASTOR, PASTOR, 2000).

Na TABELA 5 podem ser verificados os níveis de exposição ao Mn de acordo com o tipo de trabalho executado.

Nos Estados Unidos, após 1974, o derivado orgânico MMT passou a ser utilizado como antidetonante adicionado à gasolina, na concentração de 10,56 mg/L, em substituição ao chumbo tetraetila. Os compostos

orgânicos são também utilizados como aditivo para óleos combustíveis, inibidor de fumaça e fungicida (DAVIS, 1998; BARCELOUX, 1999).

TABELA 5 – Média geométrica da exposição ao manganês por categorias

Categoria	Exposição ao Mn (média geométrica/ mg/m³)	Intervalo (mg/m³)
Transferência de pó virgem	13,3	8,70-20,4
Processamento	1,02	0,14-3,5
Transferência de pó processado	2,19	0,21-7,0
Inserção do pó nos materiais	0,87	0,14-13,2

FONTE – BURGESS, 1995, modificado

3.3 Fontes de Contaminação Ambiental

3.3.1 Naturais

As concentrações de manganês que ocorrem naturalmente no ar são baixas, estando o metal presente, sob diversas formas, na atmosfera. A corrente de ar, seco ou úmido, contendo carbonatos, hidróxidos ou óxidos de manganês em baixas concentrações pode transportar o metal para os diversos compartimentos do ecossistema. Processos de combustão ou fusão podem originar finas partículas com alta concentração do metal, principalmente na forma de óxidos (WHO, 1981).

O manganês tem sido encontrado em todas as amostras de material particulado atmosférico. A média anual em ambientes não poluídos e áreas rurais varia de 0,01 a 0,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Todavia, em áreas industriais, as médias anuais podem ser maiores que 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Aproximadamente 80% do Mn no material particulado está associado a partículas que têm diâmetro menor que 5 μm , favorecendo a ampla distribuição do metal e introdução no sistema respiratório (WHO, 1999).

VEYSSEYRE et al. (1998) avaliaram a concentração de Mn em amostras de neve de 1967 a 1989, na Groelândia, e o intervalo encontrado foi de 16 a 236 pg/g, sendo uma fração originada naturalmente de rochas e resíduos de solos (vulcões, incêndios naturais em vegetações, emissão

biogênica continental). Por outro lado, a emissão veicular do MMT, usado como aditivo de gasolina, pareceu ser uma importante fonte antropogênica, além do que, somado à emissão industrial, pode originar na atmosfera concentrações significativas de manganês.

3.3.2 Antropogênicas

A emissão total de manganês para a atmosfera, proveniente de fontes antropogênicas, nos EUA, foi estimada em 16.400 toneladas em 1978, com aproximadamente 80% (13.200 t) proveniente de fontes industriais e 20% (3.200 t) de combustíveis fósseis. Em 1987, a emissão industrial totalizou 1.200 t e em 1991, este número decaiu a um intervalo de 0 a 74 t.

Em alguns países, a combustão da gasolina contendo MMT contribui com aproximadamente 8% para os níveis de tetróxido de manganês no ambiente urbano (WHO, 1999; BARCELOUX, 1999).

A TABELA 6 apresenta os teores de manganês no composto orgânico no período de outubro/92 a setembro/93, na Usina de Vila Leopoldina, município de São Paulo, segundo OLIVEIRA (1995), apud TEVES (2001). A TABELA 7 refere-se aos resultados obtidos pela LIMPURB¹ nos produtos de compostagem das Usinas de Vila Leopoldina e São Mateus no período de março/94 a julho/96.

As atividades humanas são fontes significativas de emissão de vários metais para o ambiente. A TABELA 8 apresenta resultados de um estudo que mostra as quantidades de manganês emitidas para a atmosfera no ano de 1983 e na água e solo, no ano de 1988.

3.4 Contaminação ambiental

3.4.1 Ar

As concentrações de manganês no ar, de acordo com o *National Research Council of Canadá*, tendem a ser menores em localidades distantes (0,5-14 ng/m³, em média), maiores nas áreas rurais (40 ng/m³, em média), e ainda maiores em áreas urbanas (65-166 ng/m³, em média).

¹ LIMPURB - Departamento de Limpeza Urbana do Município de São Paulo.

TABELA 6 – Concentrações de manganês ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido na Usina de Vila Leopoldina

Mês/ano	$\mu\text{g de Mn/g do composto}$
Out/92	373
Nov/92	413
Jan/93	296
Fev/93	299
Mar/93	329
Abr/93	332
Mai/93	263
Jun/93	394
Jul/93	319
Ago/93	292
Set/93	286

FONTE – TEVES, 2001, modificado

TABELA 7 – Concentrações de manganês ($\mu\text{g/g}$) no composto orgânico produzido nas Usinas de Compostagem de Vila Leopoldina e São Mateus (LIMPURB, 1997)

Mês/ano	$\mu\text{g de Mn/g do composto}$
Mar/94	127
Abr/94	175
Jun/94	122
Jul/94	148
Ago/94	320
Set/94	171
Jan/96	215
Jul/96	112

FONTE – TEVES, 2001, modificado

TABELA 8 – Emissão mundial de manganês, em toneladas, para a atmosfera (ano de 1983), água e solo (ano de 1988)

Compartimento ambiental	Intervalo de emissão	Emissão média (toneladas)
Atmosfera	10.560-65.970	38.270
Água	109.000-414.000	262.000
Solo	706.000-2.633.000	1.670.000

FONTE – THORNTON, 1995, modificado

Concentrações atmosféricas tendem a aumentar em áreas nas quais existem fontes emissoras (por exemplo as fundições), onde os valores podem atingir 8.000 ng/m³. Concentrações médias anuais de manganês, próximas a fundições são em torno de 200-300 ng/m³, e próximas a indústrias de ferromanganês e silicomanganês atingem valores próximos a 500 ng/m³ (WHO, 1999).

A TABELA 9 demonstra os níveis médios de manganês no ar, em diferentes localidades.

TABELA 9 – Níveis médios de manganês no ar, em diferentes localidades.

Tipo de localidade	Concentração média (ng/m³)	Intervalo (ng/m³)
Distante		
continental	3,4	<0,18-9,3
oceânica	14,2	0,02-79
polar	0,5	0,01-1,5
Rural	40	6,5-199
Urbana		
Canadá	65	20,0-270
USA	93	5,0-390
Europa	166	23,0-850
Outras	149	10,0-590

FONTE – WHO, 1999

As concentrações encontrados na fumaça, em locais próximos a fornos para produção de aço, foram de 3-12 mg/m³ (HSDB, 2000). A TABELA 10 apresenta dados, em toneladas, da emissão mundial de manganês, proveniente de variadas fontes, para a atmosfera.

3.4.2 Água e sedimentos

O conteúdo aquático de manganês é proveniente do solo e das rochas. Nos oceanos, o manganês é encontrado, principalmente, na forma de dióxido (MnO₂), produzido através da ação de bactérias sobre os sais do metal. O transporte do manganês é favorecido, principalmente, pelas variações de pH e estudos demonstram que em meio ácido, circula na forma livre podendo atingir águas subterrâneas e se precipitar, quando

TABELA 10 –Emissão mundial de manganês para a atmosfera, em toneladas, proveniente de variadas fontes, em 1983

Categoria da fonte	Quantidade (t)
Combustão do carvão	
- utensílios elétricos	1.080-6.980
- doméstica e industrial	1.485-11.880
Combustão do petróleo	
- utensílios elétricos	58-580
- doméstica e industrial	558-1.790
Produção de metais não-ferrosos	
- mineração	415-850
- produção de Cu-Ni	850-28.400
Produção secundária de metais não-ferrosos	1.065-28.400
Incineração	
- municipal	252-1.260
- resíduos de esgoto	5.000-10.000
Emissão total	10.560-65.970
Valor médio	38.270

FONTE – THORNTON, 1995, modificado

níveis médios de pH são atingidos, resultando num aumento de manganês no sedimento (WHO, 1981).

O material particulado suspenso na água pode conter concentrações consideráveis de manganês. Nos oceanos, as concentrações de partículas são menores que as concentrações do metal dissolvido. Todavia, nos rios são maiores as concentrações encontradas devido à possibilidade de ressuspensão do material do leito (WHO, 1981).

Em sedimentos marítimos, o manganês se concentra tanto no material crostal, que está mais próximo à crosta, quanto costal e nos sedimentos de recifes. Têm sido observadas variações regionais e a influência de fatores, tais como a composição da água, atividade vulcânica e produtividade orgânica, na concentração do metal presente nos nódulos (WHO, 1981).

Aerossóis, praguicidas e fertilizantes são identificados como possíveis fontes de contaminação do solo que se somam à carga de Mn naturalmente presente nas águas doce e salgada (BARCELOUX, 1999). Um estudo, realizado no estuário de Kelang, em 1981, reportou dados de contaminação por metais, dentre eles o manganês, na concentração de

27,1 µg/L. Todavia, este nível encontrado é considerado ainda seguro para a aquicultura, se o local estiver a, no mínimo, 10 km da foz do rio (HSDB, 2000).

No Japão, a concentração de manganês nos lagos e rios foi monitorada durante o período de um ano e os dados encontrados demonstraram que ocorrem significativas variações sazonais. Em abril, a concentração de manganês encontrada é maior do que nos meses de verão. Estudos laboratoriais revelaram que tal variação se deve à redissolução do manganês, da matriz suspensa (sedimento dos rios), através da mistura das águas dos lagos, em abril, e à readsorção à matriz suspensa (do plâncton morto), durante os meses de verão. O Mn adsorvido à matriz suspensa pode ser levemente oxidado a Mn (III) ou Mn (IV) (HSDB, 2000).

Outros estudos indicam ainda que, pela variação sazonal dos conteúdos de manganês nos rios, os níveis apresentam-se baixos nos meses de inverno. Altas concentrações foram observadas em águas que drenam áreas mineralizadas e que recebem descartes industriais.

O manganês pode ser encontrado na água tanto na forma solúvel, em águas superficiais, quanto na forma suspensa. Contudo, o conteúdo total pode ser um indicador melhor já que o manganês adsorvido ao material sólido em suspensão pode exceder o manganês dissolvido em muitos sistemas e a disponibilidade² do metal, nesta forma, não está bem estabelecida. As águas de superfície de vários lagos americanos, apresentaram de 0,02 a 87,5 µg/L. Já no Reino Unido, as concentrações do metal na água de rios variaram de 1 a 530 µg/L (WHO, 1999).

As concentrações de manganês nos oceanos apresentam-se dentro de um intervalo de 0,4 µg/L a 10 µg/L, de acordo com a região analisada. Em vários estudos, as concentrações referidas foram acima de 1.000 µg/L em locais de descarte, sugerindo que, nos oceanos também, resíduos

² Segundo RAND, PETROCELLI (1985), citados por WHO (1998), entende-se por biodisponibilidade (*bioavailability*), a quantidade da substância presente no meio ambiente (água, sedimento, solo e alimentos) em condições de ser absorvida pelos organismos vivos. Entretanto, em Toxicologia, utiliza-se o termo “disponibilidade” para referir a quantidade da substância e condições de ser absorvida por qualquer organismo, dependendo das características da exposição. Neste trabalho o termo *bioavailability* está sendo traduzido por disponibilidade.

provenientes de fontes industriais podem levar a uma significativa contaminação da água (WHO, 1999).

A TABELA 11 reporta dados, em toneladas, da emissão mundial de manganês, proveniente de variadas fontes, para o ambiente aquático.

TABELA 11 –Emissão mundial de manganês para o ambiente aquático, proveniente de variadas fontes, em 1.000 toneladas

Categoria da fonte	Quantidade
Resíduo doméstico	
- central	18-81
- não-central	30-90
Energia elétrica	4,8-18
Mineração	0,8-12
Refinamento	
- aço e ferro	14-36
- metais não-ferrosos	2,0-15
Processos de manufatura	
- metais	2,5-20
- agentes químicos	2,0-15
- papel	0,03-1,5
Sedimentação da atmosfera	3,2-20
Depósito de resíduo de esgoto	32-106
Contribuição total para a água	109-414
Valor médio	262

FONTE – THORNTON, 1995, modificado

Em estudo realizado na cidade de Pernambuco, nordeste brasileiro, COSTA et al. (1996) encontraram a concentração de 11,7 µg/L de Mn nos efluentes naturais coletados durante o verão.

Análises químicas da neve podem auxiliar na avaliação da contaminação de metais, em áreas urbanas. Todavia, identificar a fonte poderá ser difícil, pois estes elementos apresentam-se, naturalmente, na ordem de traços. Para o Mn, com o uso amplo do MMT na gasolina, é possível estabelecer uma ligação entre a emissão veicular e a contaminação da neve (LORANGER et al., 1996).

3.4.3 Solo

Concentrações de manganês no solo consideradas naturais variam de 40 a 900 mg/kg, com média estimada de 330 mg/kg. O significado dos níveis de manganês no solo depende, em grande proporção, do tipo de compostos presentes e das características do solo, tais como pH e potencial de redox. Em geral, a acumulação ocorre no subsolo e não na superfície, sendo que de 60 a 90% do total encontrado estão na fração arenosa do solo. Em áreas drenadas, o conteúdo do metal em sedimento fluvial, rochas e solos é comparável. Em áreas de pouca drenagem, o conteúdo nos sedimentos dos córregos pode estar aumentado (WHO, 1981; RAMACHANDRAN, D'SOUZA, 1998; WHO, 1999).

A TABELA 12 apresenta dados, em toneladas, da emissão mundial de manganês para o solo, proveniente de variadas fontes.

A presença de metais pesados, definidos como elementos químicos com densidade maior que 5 g/cm³, no lodo de esgoto (LE) tem sido objeto de muitos estudos devido ao impacto ambiental desses elementos na saúde humana e animal e na qualidade do alimento. Ao contrário dos patógenos e dos compostos orgânicos que o lodo geralmente apresenta, os metais pesados podem acumular-se no solo por um tempo indefinido. Em geral, os metais pesados encontrados no LE são: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Sn e Zn. Entre estes, deve-se ressaltar que alguns são essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de nitrogênio (Co) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn). O lodo de esgoto, estritamente urbano, possui normalmente uma quantidade baixa de metais pesados, mas quando esgotos industriais e água da chuva entram no sistema de captação do esgoto urbano, este pode ter sua concentração de metais aumentada significativamente (BERTON, 2000).

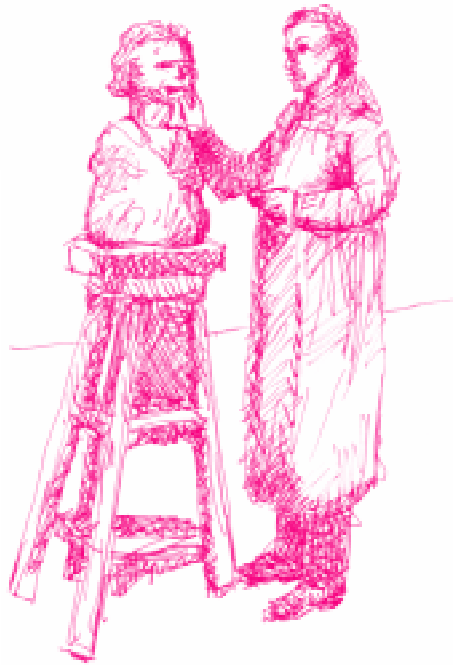
TABELA 12 – Emissão mundial de manganês para o solo, proveniente de variadas fontes, em 1.000 toneladas

Categoria da fonte	Quantidade
Resíduos da agricultura e de alimentos	15-112
Dejetos de animais, esterco	50-140
Resíduos de madeira	18-104
Dejetos urbanos	7,0-42
Tratamento de esgoto municipal	4,4-11
Misturas de dejetos orgânicos	0,08-0,63
Resíduos do solo, manufatura de metais	0,41-4,9
Sedimentação de partículas	498-1.655
Fertilizantes	0,13-0,83
Resíduos de substâncias que caem no solo (por exemplo: combustíveis)	5,2-17
Resíduos de produtos comerciais	100-500
Sedimentação da atmosfera	7,4-46
Total de contribuição para o solo	706-2.633
Valor médio	1.670

FONTE – THORNTON, 1995, modificado



*Na arte de
representar figuras
ou idéias por meio
da criação de
volumes, as técnicas
variam conforme o
material utilizado e
os processos
empregados*



4

*Transporte,
distribuição
e transformação
no meio ambiente*

4.1 Transporte ambiental e distribuição

4.1.1 Ar

O manganês elementar e os compostos inorgânicos de Mn têm uma baixa pressão de vapor. Todavia, no ar, encontram-se na forma de material particulado derivado das emissões industriais ou da erosão do solo. As partículas contendo manganês podem ser removidas da atmosfera principalmente por força gravitacional e pelas chuvas (WHO, 1999).

Estudos indicam que 80% do manganês emitido estão associados a partículas de diâmetro menor que 5 μM e aproximadamente 50% a partículas de diâmetro menor que 2 μM . Portanto, grande parte deste metal pode ser introduzido no organismo, juntamente com o ar inalado. A meia-vida destas partículas na atmosfera depende do seu tamanho. O MMT, após sofrer combustão, é emitido e rapidamente decomposto fotoquimicamente a tetraóxido de manganês (Mn_3O_4) e outras formas sólidas, tais como óxidos e carbonatos, com meia-vida em torno de 15 segundos, sob a luz do sol (BARCELOUX, 1999; WHO, 1999).

O tamanho das partículas no ar varia conforme a fonte. Partículas pequenas dominam em indústrias de pilha seca e ferromanganês, enquanto as partículas grandes tendem a predominar próximo às minerações (WHO, 1999).

Compostos atmosféricos de manganês podem converter o dióxido de enxofre a ácido sulfúrico. Entretanto, as evidências indicam que a concentração do metal requerida para tal conversão é maior do que a normalmente observada. Outros estudos demonstram que o dióxido de manganês reage com o dióxido de nitrogênio, em laboratório, e forma nitrato de manganês, sugerindo que tal reação também possa ocorrer na atmosfera (WHO, 1999).

4.1.2 Água

O conteúdo de manganês na água é derivado do solo e das pedras. Nos oceanos é encontrado principalmente na forma de dióxido de Mn, o qual é produzido, a partir dos sais, por algumas espécies de bactérias comuns no solo e no lodo oceânico. O material particulado suspenso nas águas pode conter concentrações apreciáveis de Mn (WHO, 1981).

O transporte e degradação do Mn na água são controlados pela solubilidade do composto presente. Em geral, em pH 4-7, predomina a forma Mn (II) que está associada a carbonato, o qual possui solubilidade relativamente baixa. Isto pode ser controlado pela presença de óxidos de Mn e o metal pode ser convertido a outros estados de oxidação. Em águas extremamente reduzidas, a degradação do Mn tende a ser controlada pela formação de sulfitos, pobremente solúveis. Em águas mais profundas com baixos níveis de oxigênio, o Mn (IV) pode ser reduzido, quimicamente ou pela ação bacteriana, ao estado de oxidação Mn(II). O MMT tem sido persistente, tanto na água quanto no solo, na ausência da luz solar. Na presença da luz, a fotodegradação do MMT é rápida, formando produtos como o manganês carbonil que é oxidado a tetróxido de Mn (BROWN et al., 1998; WHO, 1999).

O Mn divalente é a principal fonte de manganês na água, a não ser que ocorra oxidação a pH > 8-9 (BARCELOUX, 1999).

O Mn é freqüentemente transportado nos rios adsorvido em sedimentos suspensos. A maior proporção do manganês encontrado nos rios da América do Sul encontra-se ligada a partículas suspensas. A tendência dos compostos solúveis a serem adsorvidos ao solo e sedimentos pode ser altamente variável, dependendo principalmente da capacidade de troca iônica do cátion (WHO, 1999).

4.1.3 Solo

Os ciclos do manganês no solo envolvem as formas divalente e trivalente do metal, havendo um equilíbrio dinâmico entre todas as formas. A forma divalente é transformada, por meio da oxidação biológica, na forma trivalente que, posteriormente, é reduzida a Mn^{++} em solos muito ácidos; a oxidação bacteriana é considerada baixa, por outro lado, em

solos alcalinos, e a forma divalente praticamente desaparece. O potencial de oxidação e redução está diretamente relacionado com a atividade dos microorganismos que podem alterar o pH. A transformação do manganês sofre variação sazonal provavelmente por estar relacionada à ação microbiológica (WHO, 1981; WHO, 1999).

As áreas com baixas concentrações de Mn no solo (abaixo de 500 mg/kg) estão associadas a baixos níveis do metal na vegetação (30-70 mg/kg de peso seco). O adubo e aplicações de nitrogênio parecem reduzir a disponibilidade do Mn nos solos (WHO, 1981).

O Mn é transportado adsorvido aos sedimentos suspensos. A tendência dos compostos solúveis a adsorverem-se a solos e sedimentos pode ser variável, dependendo principalmente da capacidade de troca catiônica e da composição orgânica do solo (WHO, 1999).

4.1.4 Biodegradação e degradação abiótica

A entrada do Mn em algumas espécies de plantas é estimulada pela presença de microrganismos. Todavia, na presença de quelatos de manganês-EDTA este mecanismo parece interromper-se. Com base no peso seco, algumas espécies podem apresentar uma quantidade três vezes maior de Mn, em relação a outras menos susceptíveis à entrada de metais (WHO, 1981).

As plantas absorvem o Mn no estado divalente e a disponibilidade do metal, presente no solo, é influenciada pela atividade dos microorganismos. Sob algumas condições de pH e aeração, a adição de compostos orgânicos ao solo pode aumentar a redução química do Mn e sua entrada nas plantas (WHO, 1981).

4.2 Bioacumulação

4.2.1 Microrganismos

JOOSTE, THIRION (1999) citam que a pós-precipitação de metais no esgoto afeta comumente os organismos da fauna bentônica. As Oligoquetas são mais susceptíveis que *Daphnia pulex*, espécie utilizada na maioria dos estudos.

STUETZ et al. (1996) estudaram a habilidade da flora microbiana

em formar óxidos de Mn e a importância de tal formação para a imobilização de íons metálicos tais como de Cu, Zn, Co e Ni. Os resultados deste experimento permitiram concluir que os íons acima citados podem ser imobilizados através da formação de co-precipitados estáveis de óxidos de Mn, através da oxidação deste metal por algas (*Chlamydomonas* sp.) e bactérias (*Arthrobacter* sp.). Os autores relatam ainda que a capacidade de adsorção da alga foi dependente da solubilidade dos metais e do pH. A substituição das células de leveduras, *Saccharomyces cerevisiae*, por células de algas na oxidação alga-bacteriana do Mn^{+2} , mostrou que outros agentes biológicos podem ser usados para a imobilização de metais.

4.2.2 Plantas e animais aquáticos

Segundo FOLSOM et al. (1963) e THOMPSON et al. (1972), apud WHO (1999), o manganês na água pode ser significativamente concentrado pelos níveis tróficos inferiores. São observados os seguintes fatores de bioconcentração (FBCs):

- 10.000-20.000: plantas marinhas e plantas de água doce;
- 2.500-6.300: fitoplâncton;
- 300-5.000: algas marinhas;
- 800-830: moluscos;
- 35-930: peixes.

Os altos FBCs reportados refletem a essencialidade do Mn em uma ampla variedade de organismos, sendo que existe um mecanismo específico de introdução para os elementos essenciais (WHO, 1999). Na costa irlandesa, a espécie *Porphyra* sp. apresenta Mn na concentração de 13-93 mg/kg peso seco e a espécie *Fucus* sp., presente na costa britânica, níveis de 33-190 mg/kg peso seco (WHO, 1981).

FARGASOVÁ, BEINROHR (1998) estudaram a bioacumulação de metais, dentre eles o Mn, em plantas da espécie *Sinapis alba*, conhecida popularmente como mostarda, de crescimento hidropônico. Os autores relataram que o Mn se acumula em concentrações maiores em partes superiores do vegetal do que na raiz. A acumulação do Mn na raiz pareceu estar inibida pela presença concomitante do cobre. Moluscos (*Hyridella menziesi*) mostram significativa correlação ($p < 0,05$) entre os níveis de cálcio e manganês nos tecidos ($r = 0,82$) (HICKEY, 1995).

Em 1997, ADAM et al. avaliaram a transferência, nos vários

níveis tróficos do ecossistema aquático, do isótopo ^{54}Mn e sua bioacumulação em *Oncorhynchus mikiss*, uma espécie de peixe conhecida popularmente como truta, no rio Viena, um efluente do rio Loire (França). Os resultados encontrados permitiram concluir que a transferência do radionucleotídeo da água para a truta, *O. mikiss*, é caracterizada por um fator de concentração da ordem de 13 e a depuração do radionucleotídeo corresponde à meia-vida biológica de 6 a 97 dias. A transferência cinética no peixe é do tipo bifásica e após o 56º dia da fase de acumulação, a concentração do radionucleotídeo é maior nas nadadeiras, ossos, guelras, cabeça e trato digestivo. No final da fase de eliminação, as maiores concentrações do isótopo estão nos ossos, cabeça e nadadeiras e também na pele. A importância dos estudos radioecológicos do ^{54}Mn resulta no fato deste ser um isótopo do Mn, que apesar de ser um elemento essencial para inúmeras espécies apresenta, paradoxalmente, toxicidade significativa para muitas delas.

O crustáceo *Tetraclita squamosa*, amplamente distribuído no continente asiático, mostra bioacumulação do Mn que varia de 5,87 a 82,5 $\mu\text{g/g}$. Esta ampla faixa de concentrações nos tecidos moles do crustáceo se deve à influência da temperatura local, porcentagem de salinidade e pH da água e quantidade de material particulado total (BLACKMORE, 1999).

Para ostras, assim como para os crustáceos, têm sido documentados vários estudos que as utilizam como indicadores da contaminação marinha pelos metais. Os resultados de um estudo realizado no estuário de San Cristobal, México, mostraram que as concentrações de Mn encontradas na ostra *Crassostrea corteziensis* variam de 10,3 a 38,6 $\mu\text{g/g}$ de peso seco, e indicam que a quantidade do metal está relacionada ao ciclo reprodutivo da ostra, pois maiores concentrações foram relacionadas ao tecido gonadal (FRÍAS-ESPERICUETA et al., 1999).

4.2.3 Plantas e animais terrestres

Os métodos de monitoração da bioacumulação podem ser divididos em dois grupos: ativos e passivos. A monitorização ativa inclui a exposição de espécies bem definidas, sob condições controladas, enquanto a monitoração passiva se refere à observação ou análise química de plantas nativas (CEBURNIS, VALIULIS, 1999).

A toxicidade do manganês para as plantas pode expressar-se em solos contendo níveis do metal acima de 1.000 mg/kg peso seco; isto ocorre em solos muito ácidos. O pH pode ser elevado com a adição de cal aos fertilizantes. A concentração de Mn no solo é baixa, sendo portanto irrelevante a contribuição deste compartimento em relação ao conteúdo total de Mn nos organismos vivos (WHO, 1981).

As plantas absorvem o manganês no estado bivalente, presente em maior concentração em solo com pH reduzido e aerado. Solos com tais características e não fertilizados com compostos básicos, como cal, aumentam a solubilidade do metal e sua disponibilidade para as plantas (WHO, 1981).

Áreas com baixa concentração de manganês no solo (abaixo de 500 mg/kg) estão associadas a baixos níveis de manganês nas plantas (30 a 70 mg/kg peso seco). A aplicação de nitrogênio reduz consistentemente a disponibilidade do manganês. Materiais orgânicos, associados ao aumento do pH, podem produzir complexos orgânicos do manganês bivalente que são absorvidos em pequena proporção por algumas culturas, tais como as de leguminosas e de cereais (WHO, 1981).

Os mamíferos terrestres podem concentrar o manganês num fator de acumulação da ordem de 10. Os vegetais podem concentrar o metal em maior ou menor proporção. Porém, maiores concentrações são evidenciadas nas sementes e em vegetais novos (WHO, 1981).

As cadeias alimentares aquática e terrestre parecem não ser importantes na acumulação do manganês. Muitas variações, nas concentrações presentes nos alimentos, são encontradas e podem ser causadas por inúmeros fatores, tais como nível e disponibilidade do metal no solo e na água, uso de substâncias químicas na agricultura, captação pelas diferentes espécies e variações nas técnicas de amostragem e análise (WHO, 1981).

Em estudo realizado no sul da Noruega, foi determinado o conteúdo de manganês em diferentes espécies de plantas nativas. O valor médio encontrado foi de 338 mg/kg (intervalo de 31-3.784 mg/kg). A variabilidade foi significativa inter e intra-espécies e os níveis foram considerados adequados para o consumo de ruminantes (HSDB, 2000).

Para monitorar a contaminação ambiental, vários estudos têm

proposto a avaliação de potenciais bioindicadores, incluindo algumas espécies de plantas aquáticas e terrestres e de animais.

NORMANDIN et al. (1998) referem que a ampla distribuição da *Taraxacum officinale* (dandelion) em diferentes latitudes e altitudes, faz desta espécie um potencial monitor biológico da poluição antropogênica. O conteúdo do metal encontrado nesta espécie, reflete o nível de poluição ambiental. As plantas apresentam concentrações de Mn entre 20 a 500 ppm (peso seco), níveis considerados normais. A toxicidade ocorre em plantas, se o nível de Mn exceder 500 ppm. Aparentemente, as plantas absorvem o Mn no estado divalente. Um abaixamento no pH ou redução da aeração do solo, favorece a redução do metal a este estado de oxidação, aumentando a solubilidade e a disponibilidade para as plantas. A deficiência de manganês está associada a valores de pH entre 6,5 e 8,0.

Todavia, após estudo realizado com *T. officinale*, coletada ao longo de uma estrada em Montreal, a intervalos de vários quilômetros de distância, tais autores concluíram que esta planta não é um indicador sensível para o Mn, pois não se encontrou correlação entre as concentrações de Mn, presente em várias partes da planta, e as distâncias ao longo da estrada, mesmo estando o solo aparentemente contaminado, divergindo assim dos achados de outros autores (NORMANDIN et al., 1998).

O mel produzido por algumas espécies de plantas, pode ser um indicador da contaminação ambiental por metais. Um estudo realizado na Turquia, mostrou que os níveis de Mn presentes no mel, proveniente de diferentes espécies de plantas, encontravam-se abaixo do limite permitido, concluindo que o conteúdo total mineral era baixo. Este tipo de mel, entretanto, pode ser facilmente contaminado e pode vir a apresentar níveis elevados de metais, pois os resultados flutuaram significativamente quando amostras provenientes da mesma área foram coletadas em três outonos consecutivos nos anos de 1992, 1993 e 1994 (UREN et al., 1998).

STEENKAMP et al. (2000) investigaram o conteúdo de metais, dentre eles o manganês, em diferentes espécies de plantas utilizadas em preparações medicamentosas. Os resultados encontrados são mostrados na TABELA 13.

TABELA 13 – Conteúdo de manganês em amostras de diferentes espécies de plantas

Planta		Concentração de Mn
Gênero e espécie	Parte	(ppm)
<i>Callilepis laureola</i>	tubérculo	87
<i>Senecio latifolius</i>	pétala	1,6
<i>Senecio latifolius</i>	raiz	6,5
<i>Crotalaria capensis</i>	semente	4,9
<i>Crotalaria capensis</i>	raiz	7,9
<i>Crotalaria agatiflora</i>	semente	1,4
<i>Crotalaria agatiflora</i>	raiz	1,3
<i>Datura stramonium</i>	semente	1,8
<i>Symphytum officinale</i>	pétala	4,3
<i>Symphytum officinale</i>	raiz	6,2

FONTE – STEENKAMP, 2000, modificado

Os resultados deste estudo mostraram que as preparações medicamentosas herbais, no Sul da África, podem apresentar níveis elevados de contaminação pelo manganês. O autor relata que a contaminação ocupacional, neste local, não é incomum, mas o conteúdo de metal, em plantas utilizadas em preparações medicamentosas, não havia sido até então reportado. Estes achados alertam para o fato de que esta prática não permite uma avaliação do risco e mostram que pacientes que ingerem tais preparações, estão propensos a desenvolver quadros de intoxicação por metais (STEENKAMP et al., 2000).

Alguns fatores, tais como a semelhante exposição ambiental em relação à população urbana, demonstram que as pombas (*Columba livia*) e as penas de gaivotas (*Larus argentatus*) podem ser usadas como bioindicadores da contaminação ambiental pelo Mn. Estudos mostram bioacumulação 35% maior em pombas urbanas do que em pombas rurais. Um estudo realizado no Canadá, demonstrou concentrações maiores nos tecidos de pombas expostas, em relação aos controles. As concentrações de Mn encontradas no cérebro, pulmões e tecido ósseo foram respectivamente de 0,59, 0,58 e 3,02 µg/g peso tecidual, enquanto no grupo controle foram de 0,46, 0,19 e 1,74 µg/g peso tecidual, respectivamente (SIERRA et al., 1998). BURGER, GOCHFELD (1995) referem teores de $11,8 \pm 20,1$ ppm de manganês em penas de gaivotas.

Em estudo realizado em bovinos ruminantes (*Capricornus crispus*), no Japão, os autores demonstraram a bioacumulação do Mn em órgãos e tecidos e sua variação com a idade, o sexo e o *habitat* desta espécie. A concentração média de Mn no músculo, fígado, rins e conteúdo total de feto (período de gestação 0,3 a 0,7/ano) foi de 3,99, 3,58, 4,52 e 4,09 µg/g, respectivamente; em filhotes (idade de 0 a 0,5/ano) foi de 0,22, 3,45, 4,66 e 3,51 µg/g, respectivamente; em filhotes (idade de 0,5 a 2,5/ano) foi de 0,25, 3,30, 4,72 e 3,40 µg/g, respectivamente; em adultos (idade 2,5 a 10/ano) foi de 0,26, 4,31, 5,52 e 3,38 µg/g, respectivamente e em adultos (idade 10 a 17,5/ano) foi de 0,21, 3,60, 4,65 e 3,54 µg/g, respectivamente. O intervalo de Mn encontrado na bile do *C. crispus*, foi de 2,53 a 6,87 µg/mL e dois animais estudados apresentaram níveis elevados de Mn no intestino, devido a uma inibição da excreção do metal pela bile. A carga corpórea do Mn apresentada pelos fetos foi 1% menor que a encontrada nas suas mães. As concentrações encontradas estão relacionadas à ingestão de plantas pelos ruminantes (HSDB, 2000).

4.3 Riscos ao meio ambiente e acidentes relatados

O descarte de líquidos e/ou resíduos sólidos de produtos contendo Mn pode contribuir para a contaminação do ar, do solo e da água. Por exemplo, os resíduos sólidos contendo manganês são usados na produção de fertilizantes. As informações sobre o grau de poluição proveniente de incineração e de acidentes ambientais relacionados ao Mn são esparsos.

Um grupo de seis famílias de japoneses (aproximadamente 25 pessoas) expostos a altos níveis de Mn na água ingerida, desenvolveram sintomas semelhantes ao parkinsonismo (distúrbios mentais, rigidez muscular e tremores). Cinco pessoas foram severamente afetadas, sendo que dois indivíduos morreram. Estes efeitos ocorreram devido à contaminação, com Mn, da água para consumo (14 mg/L) oriunda da descarga de efluentes de uma indústria de baterias (DAVIS, 1996, apud WHO, 1999).

Dois jovens agricultores brasileiros desenvolveram síndrome parkinsoniana e um italiano de 37 anos desenvolveu parkinsonismo após a exposição dérmica e inalatória ao fungicida Maneb (FERRAZ, 1988, apud WHO, 1999; MECO, 1994, apud WHO, 1999).

O *Chemical Incident Reports Center-CIRC* (Centro de Informações de Acidentes Químicos), reporta um acidente, datado de 10 de março de 2000, ocorrido na baía Maré, na Romênia, de liberação de metais, dentre eles o Mn, para o ambiente. Este centro relata ainda, que os resultados de contaminações anteriores foram a extinção do rio Sasar, que desemboca em várias cidades daquele país, devido ao descarte industrial de uma mistura de zinco, cobre, manganês e cádmio. De acordo com as estatísticas, trabalhadores na baía Maré são 30 vezes mais susceptíveis a adquirir uma doença em relação à população em geral. Apesar disto, no relato do acidente acima citado, foi reportado que nenhum indivíduo morreu nem apresentou danos à saúde.

Em um outro acidente, o CIRC relata a liberação ambiental de permanganato de potássio, ocorrida na Baía de São Francisco, USA, em 19 de abril de 2001. Este episódio não provocou mortes e não foram reportados os prejuízos.



*Desbaste de um
bloco para
esculpir com
martelo e cinzel.*

*Buris de
diversos
tamanhos,
brocas, limas,
lixas ...,
são também
ferramentas
essenciais*



5

Padrões de contaminação ambiental e de exposição humana

5.1 Exposição ambiental

5.1.1 Ar

O IDLH - *Immediately Dangerous to Life and Health* – limite imediatamente perigoso para a vida e para a saúde – foi definido como 500 mg Mn/m³ (HSD B, 2000).

Um valor de referência proposto recentemente pela *World Health Organization* (WHO), para o metal no ar, foi de 0,15 µg Mn/m³. Este valor foi obtido de um estudo comparativo entre o comportamento de trabalhadores expostos ao dióxido de Mn, em uma fábrica de bateria alcalina, e indivíduos não ocupacionalmente expostos ao Mn. Os trabalhadores ocupacionalmente expostos apresentavam incoordenação motora e retardo no tempo de reação. Os dados foram suficientes para desenvolver uma relação dose-resposta e calcular a NOAEL (*Non Observed Adverse Effects Limit*) para efeitos neurológicos, que é estimada em 30 µg/m³ (WHO, 1999).

A TABELA 14 demonstra os padrões propostos para a exposição ao manganês e seus compostos no ar.

TABELA 14 – Limites permitidos de exposição ao manganês e seus compostos no ar, segundo padrões propostos

Categoria do limite	Valor limite
IDLH ⁽¹⁾	500 mg/m ³
Guia-WHO ⁽²⁾	0,15 µg/m ³
MAC ⁽³⁾	5 mg/m ³
MAC-fumos	1 mg/m ³

NOTAS – (1) = IDLH: Immediately Dangerous to Life and Health; (2) = WHO: World Health Organization; (3) = MAC: Maximum Atmospheric Concentration.

FONTES – BARCELOUX, 1999; WHO, 1999; HSDB, 2000; NIOSH, 2000

5.1.2 Água e sedimento

Segundo a CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (SP), as concentrações de manganês em águas superficiais naturais raramente atingem 1,0 mg/L; normalmente, este metal está presente em quantidades de 0,2 mg/L ou menos. Sua presença em quantidades excessivas é indesejável em mananciais de abastecimento público devido ao seu efeito no sabor, tingimento de instalações sanitárias, aparecimento de manchas nas roupas lavadas e acúmulos de depósitos em locais de distribuição (CETESB, 2001).

De acordo com a resolução CONAMA N° 20, de 18 de junho de 1986, publicada no D.O.U. de 30/7/86, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, considera ser a classificação das águas doces, salobras e salinas essencial à defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por parâmetros e indicadores específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes (BRASIL, 2001).

São classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional:

- ***Água doce***

- I - Classe Especial - águas destinadas:**

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

- II - Classe 1 - águas destinadas:**

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.
- e) à criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

III - Classe 2 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IV- Classe 3 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais.

V- Classe 4 - águas destinadas:

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes.

• Águas salinas

VI - Classe 5 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VII - Classe 6 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário.

• Águas salobras

VIII - Classe 7 - águas destinadas:

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IX - Classe 8 - águas destinadas:

- a) à navegação comercial;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à recreação de contato secundário

Das classes de água, quatro delas apresentam padrões para o manganês, cujos valores são:

- Classe 1: 0,1 mg/L;
- Classe 2: 0,1 mg/L;
- Classe 3: 0,5 mg/L;
- Classe 5: 0,1 mg/L.

No artigo 21, fica estabelecido que os efluentes, contendo manganês, de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam ao limite de 1,0 mg/L, para o Mn solúvel.

5.1.3 Solo

De acordo com a Lei Estadual nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente, no artigo 51 fica estabelecido que não é permitido depositar, dispor, descarregar, enterrar, infiltrar ou acumular no solo resíduos, em qualquer estado da matéria, desde que poluentes, na forma estabelecida no artigo 3º deste Regulamento, que considera poluente toda e qualquer forma de matéria ou energia lançada ou liberada nas águas, no ar ou no solo (CETESB, 2001).

O artigo 52 dispõe que o solo somente poderá ser utilizado para destino final de resíduos de qualquer natureza, desde que sua disposição seja feita de forma adequada, estabelecida em projetos específicos de transporte e destino final, ficando vedada a simples descarga ou depósito, seja em propriedade pública ou particular. Em parágrafo único, é estabelecido que quando a disposição final, mencionada neste artigo, exigir a execução de aterros sanitários, deverão ser tomadas medidas adequadas para proteção das águas superficiais e subterrâneas, obedecendo-se a normas a serem expedidas pela CETESB.

Os resíduos de qualquer natureza, portadores de patógenos, ou de alta toxicidade, bem como inflamáveis, explosivos, radioativos e outros

prejudiciais, a critério da CETESB, deverão sofrer, antes de sua disposição final no solo. tratamento e/ou condicionamento adequados, fixados em projetos específicos, que atendam aos requisitos de proteção do meio ambiente. Somente será tolerada a acumulação temporária de resíduos de qualquer natureza, na fonte de poluição ou em outros locais, desde que não ofereça risco de poluição ambiental.

O artigo 56 estabelece que o tratamento, quando for o caso, o transporte e a disposição de resíduos de qualquer natureza, de estabelecimentos industriais, comerciais e de prestação de serviços, quando não forem de responsabilidade do Município, deverão ser feitos pela própria fonte de poluição. A execução, pelo Município, dos serviços mencionados neste artigo, não eximirá da responsabilidade a fonte de poluição, quanto a eventual transgressão de normas deste Regulamento, específicas dessa atividade. O disposto neste artigo aplica-se também aos lodos, digeridos ou não, de sistemas de tratamento de resíduos e de outros materiais.

5.1.4 Biota aquática e terrestre

Não foram encontrados valores norteadores para a biota aquática e terrestre. A EPA - *Environmental Protection Agency*, está solicitando dados pertinentes para desenvolver *criteria* para biota aquática para o Mn (USEPA, 1999).

5.2 Exposição da população em geral

5.2.1 Ar

A população que reside em áreas próximas a indústrias que utilizam o manganês ou de descartes de materiais industriais pode estar exposta a altos níveis de material particulado, mas esta exposição é menor que a dos trabalhadores. De acordo com análises da EPA, determinações de níveis de exposição na área urbana dos EUA em 1990, indicaram que metade da população tem exposição a MP_{10} (material particulado de diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10) contendo $0,035 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de manganês, enquanto apenas 1% tem exposição acima de $0,223 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($4,46 \mu\text{g}/\text{dia}$). Em áreas industriais (ferromanganês ou silicomanganês) os valores encontrados foram de $10 \mu\text{g}/\text{dia}$ (WHO, 1999).

Populações que residem em regiões de ocorrência natural de manganês, em depósitos minerais ou que utilizem o metal (praguicidas, baterias), podem também estar expostas a altas concentrações na água ou no solo. Em alguns casos, crianças destas regiões apresentam níveis mais elevados do que os adultos, o que provavelmente ocorra através da ingestão pelo hábito de levar a mão à boca com frequência (WHO, 1999).

Exposição ao manganês atmosférico, atinge algumas ordens de magnitude menores que aquelas atingidas pela dieta, aproximadamente 0,1-3 µg dependendo, contudo, da distância da fonte (WHO, 1996).

Níveis considerados normais de manganês no sangue e na urina são, respectivamente, de 2-8 µg/dL e 0,1-0,8 µg/dL, sendo que os níveis no plasma e na urina não parecem apresentar boa correlação com a severidade dos sintomas (WHO, 1999).

5.2.2 Alimentos e bebidas

Apesar da absorção do manganês ser apenas de 3 a 5%, os alimentos, além de constituírem as maiores fontes de manganês para a população em geral, são também a fonte primária do metal absorvido.

A ingestão do metal depende da dieta alimentar. Por exemplo, se uma xícara de chá média pode conter de 0,4 a 1,3 mg de manganês, um indivíduo que consome três xícaras de chá/dia, pode ingerir 4 mg/dia do metal, somente por meio desta fonte. Maiores concentrações do manganês são encontradas em grãos (acima de 41 µg/g), noz (acima de 47 µg/g) e cereais (acima de 41 µg/g). Baixos níveis são encontrados em leite e seus derivados (0,02-0,49 µg/g), carne bovina, peixes e ovos (0,1-3,99 µg/g) e frutas (0,2-10,4 µg/g). Chá e folhas de vegetais são fontes significativas de manganês (WHO, 1999).

A TABELA 15 apresenta intervalos de concentrações de manganês presentes em alguns alimentos nos EUA e que são semelhantes àqueles reportados por outros países.

Apesar do manganês ser considerado um elemento essencial, os dados são insuficientes para estabelecer um valor para a ingestão diária. Todavia, o *US National Research Council* estabelece níveis para Ingestão Alimentar Diária Estimada Adequada e Segura (*Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake* - ESADDI) (WHO, 1999) (TABELA 16).

TABELA 15 – Intervalos de concentrações de manganês, presentes em alimentos selecionados nos EUA

Tipo de alimento	Intervalo de concentração (ppm, µg/g ou mg/L)
Noz e seus produtos	18,21-46,83
Grãos e seus produtos	0,42-40,70
Legumes	2,24-6,73
Frutas	0,2-10,38
Suco de frutas e bebidas	0,05-11,47
Vegetais e seus produtos	0,42-6,64
Sobremesas	0,04-7,98
Comidas infantis	0,17-4,83
Carne bovina, peixes e ovos	0,1-3,99
Mistura de iguarias	0,69-2,98
Condimentos, gorduras e adoçantes	0,04-1,45
Bebidas (como chá)	0-2,09
Sopas	0,19-0,65
Leite e seus produtos	0,02-0,49

FONTE – WHO, 1999

TABELA 16 – Níveis para Ingestão Alimentar Diária Estimada Adequada e Segura (*Estimated Safe and Adequate Daily Dietary Intake* - ESADDI), em diferentes faixas etárias

Faixa etária	ESADDI (mg/dia)
até 6 meses	0,3-0,6
6 meses a 1 ano	0,6-1,0
1-3 anos	1,0-1,5
3-10 anos	1,0-2,0
acima de 10 anos	2,0-5,0

FONTE – WHO, 1999

A dose de referência do Mn em alimentos é de 0,14 mg/kg/dia (US EPA,2000) ou 10 mg para um indivíduo adulto de 70 kg (GREGER, 1998).

Com base na resolução Mercosul (GMC nº 18/94) e no estabelecido pelo *Committee on Dietary Allowances, Food and Nutrition*

Board. Recommended Dietary Allowances (RDA), 10th revised edition, National Academy of Science (NAS), Washington D.C., 1989, foi elaborada a Portaria nº 33 da ANVISA, que dispõe sobre adoção de Ingestão Diária Recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas, a ser utilizada como parâmetro de ingestão desses nutrientes por indivíduos e diferentes grupos populacionais. A TABELA 17 mostra a ingestão diária recomendada para o manganês, segundo a referida portaria.

TABELA 17 – Ingestão diária recomendada (IDR) de manganês em diferentes grupos populacionais

Grupo	Quantidade de manganês (mg)
- Adultos	5
- Lactentes (0- 0,5 anos)	0,3-0,6
- Crianças	
0,5-1 ano	0,6-1
1-3 anos	1,0-1,5
4-6 anos	1,5-2,0
7-10 anos	2,0-3,0
- Gestantes	2,0-5,0
- Para lactantes	
primeiros e segundos 6 meses	2,0-5,0

FONTE – Portaria Nº 33 da ANVISA

A disponibilidade de manganês proveniente de vegetais é significativamente diminuída pela presença de alguns componentes, tais como fibras. Indivíduos com deficiência em ferro, têm a velocidade de absorção do manganês aumentada (WHO, 1999).

O *Hazardous Substances Data Bank* (HSDB, 2000) refere um valor de Ingestão Diária Aceitável para o manganês total de 2,5 a 5,0 mg/dia.

5.2.3 Água para consumo

A avaliação de risco é essencial para o estabelecimento dos valores norteadores. Todavia, a informação sobre os efeitos tóxicos decorrentes da administração oral dos compostos inorgânicos é limitada, podendo alguns destes terem efeito benéfico, bem como causar efeitos adversos. Um exemplo disto é o manganês, que é um elemento essencial

ao organismo. Em razão da dose necessária diária deste elemento ser suprida pelos alimentos, as agências internacionais sugerem que os limites para o metal na água consumível sejam os mínimos possíveis (LEEWEN, 2000).

A contribuição diária da água para consumo, ao total disponível de manganês diariamente para a população, é baixa quando comparada à dos alimentos. Para um adulto, a ingestão apresenta-se dentro de um intervalo de 8-60 µg/dia. Outras fontes indicam que a disponibilidade do manganês, através da ingestão de água, pode ter uma magnitude maior. A água mineral pode ser fonte de manganês, em concentrações significativas. O limite EPA para o manganês na água para consumo é de 50 µg/L, o que permite prevenir a descoloração visual e o aparecimento do gosto indesejável. Este valor sofre algumas variações, conforme demonstrado na TABELA 18. A contaminação da água tratada por descarte de materiais industriais, pode atingir valores próximos a 2.000 µg de Mn/L (WHO, 1996; BARCELOUX, 1999; HSDB, 2000).

TABELA 18 – Variações dos valores de referência e padrões do manganês na água para consumo, na América do Norte

Padrões estaduais	Valor (µg/L)
Illinois	150
North Carolina	50
New York	300
Diretrizes estaduais	
Connecticut	500
Maine	200
Minnesota	100
New Hampshire	840

FONTE – HSDB, 2000

A *Food and Drug Administration* propõe que a água engarrafada não deva conter mais que 0,05 mg/L de manganês total (HSDB, 2000).

VELAZQUEZ (1994), apud GREGER (1998), relata que, para um indivíduo de 70 kg, o qual deveria consumir 2 litros de água diariamente, a EPA estima ser o LOAEL (*Lowest Observable Adverse Effect Level*) para o manganês na água de 4,2 mg de Mn/dia ou 0,06 mg de Mn/kg/dia.

5.2.4 Outras exposições

Alguns grupos da população em geral estão mais expostos ao manganês. Crianças, através de alguns alimentos, como por exemplo as preparações infantis, e também, populações que residem próximo a indústrias e em áreas de ocorrência natural do metal, no solo e na água (WHO,1999).

5.3 Exposição ocupacional

A contaminação do ambiente de trabalho ocorre, potencialmente, em todas as indústrias que utilizam o manganês, o que se dá, de acordo com a operação desenvolvida, com aerodispersóides, do tipo poeira ou fumo. A exposição do trabalhador ao ambiente contaminado pode ocasionar o aparecimento de alterações orgânicas e, em algumas circunstâncias, de moléstia profissional irreversível, conhecida como manganismo (SIQUEIRA, 1984).

SCHNEIDER, SUSIE (1993) relataram que em 1991, ao ser monitorizado o ambiente em que trabalhadores estavam expostos a fumos de metais, os resultados, média geométrica de 0,14 mg de Mn/m³, mostraram que o manganês era um dos principais metais que contaminava o ambiente de trabalho.

As poeiras podem conter tanto os óxidos de manganês, como o metal presente nos óxidos de outros elementos, tais como permanganato de potássio, óxido de ferro e manganês e silicato de manganês. A exposição pode ocorrer, principalmente, em indústrias de solda, baterias, fabricação de aço. Pode ocorrer, também, durante a escavação de minas ou o processamento do minério. Exposição dérmica e inalatória pode ocorrer durante a aplicação de fungicidas contendo manganês. Recentes estudos da exposição ocupacional, relatam níveis menores ou iguais a 1 mg de Mn/m³ no local de trabalho (WHO, 1999).

O limite máximo permitido – PEL (*Permitted Exposure Limit*), da *US Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), citada por HSDB (2000) – para o manganês e seus compostos é o valor teto (*Ceiling Limite*) de 5 mg/m³ para fumos, e a média ponderada pelo tempo (TWA) de 1 mg/m³ para poeiras. O *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) estabeleceu um REL-TWA (*Recommended Exposure*

Limit- Threshold Weight Average para os compostos e fumos de manganês de 1 mg Mn/m^3 e um REL-STEL (*Recommended Exposure Limit- Short Term Exposure Limit*) de 3 mg Mn/m^3 . Em 1996, a *American Conference of Governmental and Industrial Hygienists* (ACGIH) reduziu o TWA recomendado para $0,2\text{ mg Mn/m}^3$ para o manganês e seus compostos inorgânicos, como forma de prevenir os potenciais efeitos pré-clínicos sobre os pulmões e sistema nervoso central. Esta recomendação é feita com base nos estudos que reportavam sintomas de manganismo em trabalhadores expostos a fumos de Mn em concentrações abaixo de 5 mg/m^3 . A OSHA estabeleceu um PEL-TWA para o manganês ciclopentadienil tricarbonil de $0,1\text{ mg Mn/m}^3$, com notação dérmica. A TABELA 19 demonstra os padrões propostos para a exposição ao manganês e seus compostos no ar.

A TABELA 20 lista as recomendações do NIOSH quando as concentrações de manganês inaladas ultrapassam o limite recomendado.

Os parâmetros biológicos mais utilizados no controle da exposição ao manganês são a manganemia e manganúria e o ácido homovanílico urinário. Todavia, não são inteiramente satisfatórios, pois não têm correlação com a intensidade do efeito nocivo. Assim, trabalhadores expostos ao metal podem apresentar teores elevados de manganês na urina, sem sintoma de intoxicação, enquanto outros, com evidência clínica de intoxicação, podem ter baixos teores (SIQUEIRA, 1984). A monitoração do manganês no sangue e na urina auxiliam a confirmação da exposição ao metal, mas não se correlacionam com exposição passada ou intoxicação crônica pelo metal. O hábito de fumar, o consumo de álcool e o sexo não afetam significativamente a manganemia. Monitorização ambiental do manganês total e poeiras respiráveis é o melhor método de monitorização de trabalhadores expostos. Contudo, a monitorização biológica pode ser realizada mas, em virtude da larga variação interindividual, a interpretação dos dados deverá ser feita criteriosamente (BARCELOUX, 1999).

O uso de catecolaminas urinárias parece ser uma possibilidade como indicador biológico da exposição ao Mn; indivíduos com parkinsonismo têm níveis urinários menores de catecolaminas do que indivíduos sadios. Todavia, esta determinação não é específica para a exposição ao metal pois muitos outros fatores, além da exposição ao Mn, podem interferir no metabolismo das catecolaminas (BENCKO, CIKRT, 1984).

TABELA 19 – Limites de exposição ocupacional ao manganês e seus compostos, em mg/m³

Substâncias	ACGIH TLVs TWA /STEL ⁽¹⁾		OSHA PELs TWA/ STEL(C) ⁽²⁾	NIOSH RELs TWA /STEL(C) ⁽³⁾		DFG MAKs TWA/PICO ⁽⁴⁾
MMT	0,1	Pele	Mn	0,1	Pele	0,5/III
Mn elementar e compostos inorgânicos fumos de Mn	0,2		C ⁵	1,0	3,0	0,5/III
	0,2		C ⁵	1,0	3,0	0,5/III

NOTAS – (1) = **TLV**: *Threshold Limit Value*, **TWA**: *Time Weight Average* e **STEL**: *Short Term Exposure Limit* recomendados pela *American Conference of Governmental and Industrial Hygienists (ACGIH-USA)*; (2) = **PEL**: *Permitted Exposure Limit* recomendado pela *US Occupational Safety and Health Administration (OSHA-USA)*; C: *Ceiling*; (3) = **REL**: *Recommended Exposure Limit* recomendado pelo *National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH-USA)*; (4) = **MAK**: *maximale arbeitsplatzkonzentrationen* recomendado pela *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG-Alemanha)*; (5) = **LT**: limite de tolerância recomendado pela Norma Regulamentadora-15 (Brasil).

FONTES – BRASIL, 1978; BARCELOUX, 1999; WHO, 1999; HSDB, 2000; NIOSH, 2000

TABELA 20 – Recomendações do *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), com base no *Recommended Exposure Limit* (REL) para o manganês no ambiente

Nível de manganês ambiental (mg/m ³)	Recomendação do NIOSH
acima de 10	uso de máscara e respirador com suplemento de ar
acima de 25	uso de respirador com suplemento de ar de fluxo contínuo
acima de 50	uso de purificador de ar e respirador com filtro para material particulado
acima de 500	uso de respirador de ar, operado em modo de pressão positiva

FONTE – NIOSH, 2000

BUCHET et al. (1993) relatam que não há uma correlação significativa do ácido homovanílico e algum parâmetro de exposição ao Mn; além disso, este bioindicador parece ter grande variabilidade na excreção, em indivíduos não expostos ocupacionalmente ao metal.

Um estudo realizado para avaliar a relação entre a concentração ambiental e a dose interna do manganês, foi conduzido em trabalhadores que produzem óxidos e sais de manganês. Os níveis de manganemia e manganúria foram avaliados em 141 trabalhadores. A exposição à poeira de Mn, monitorizada através dos amostradores pessoais, apresentou-se em níveis de 0,07 a 8,61 mg/m³. Os níveis sanguíneos foram de 0,01 a 3,59 µg/100 mL em indivíduos expostos, e de 0,04 a 1,31 µg/100 mL, nos controles. A urina, apresentou níveis de manganês de 0,06 a 140,6 e 0,01 a 5,04 µg/g creatinina, nos expostos e nos controles, respectivamente. A partir dos resultados, concluiu-se que há uma pequena, mas significativa, correlação entre os níveis urinários de Mn e a exposição recente e que o nível sanguíneo reflete a carga corpórea do metal. Todavia, a avaliação individual do grau de exposição não pode ser feita apenas com base nestes níveis (ROELS et al., 1987).

LAUWERYS (1996) propõe valores de referência para a manganemia e manganúria de < 1 µg/100 mL e < 3 µg/g creatinina, respectivamente. JARVISALO et al. (1992) em estudo realizado numa população não exposta ocupacionalmente, encontraram os valores de

38 nmol/L e 0,38 $\mu\text{mol/L}$ para o Mn na urina e no sangue, respectivamente.

TERESA et al. (1997) estudaram amostras de cabelo para a biomonitorização de trabalhadores expostos ao manganês. Concluíram que tal amostra não parece ser um bom bioindicador na avaliação da exposição a baixas concentrações do metal.

5.4 Ingresso corpóreo humano total

Com base na concentração média anual e uma taxa respiratória de 20 m³/dia, uma estimativa da exposição diária ao manganês, nas populações que residem em áreas que não possuem fontes emissoras de manganês, seria menor que 2 $\mu\text{g}/\text{dia}$. Para populações que residem em áreas que possuem indústrias que utilizam manganês, a concentração varia de 4-200 $\mu\text{g}/\text{dia}$, dependendo do tipo de composto e seu uso. A TABELA 21 apresenta um exemplo da exposição média total ao manganês, segundo um modelo aplicado nos EUA, podendo ser extrapolado para outros países.

TABELA 21 – Exposição humana ao manganês nos EUA, através da água, do ar e dos alimentos

Parâmetro	Exposição média		
	água	ar	alimentos
Concentração média típica	4 $\mu\text{g}/\text{l}$	0,023 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,28 $\mu\text{g}/\text{caloria}$
Quantidade diária média para um adulto de 70 kg	2 litros	20 m ³	3.000 calorias
Quantidade média estimada para um adulto de 70 kg	8 μg	0,46 μg	3.800 μg
Dose aproximada absorvida	0,24 μg	0,46 μg	114 μg

FONTE – WHO, 1999

A carga corpórea total do manganês em crianças, até à adolescência, proveniente de diversas fontes, é de aproximadamente 0,06-0,08 mg/kg peso (WHO, 1981).

A carga corpórea total de manganês em um indivíduo adulto de 70 kg é estimada em aproximadamente 10-20 mg (HSDB, 2000).

A WHO relata um valor norteador provisório para a exposição total. A introdução total deve ser de 20 mg/dia, parecendo ser este nível considerado seguro. Com uma introdução de 12 mg/dia, um adulto de 60 kg deve receber 0,2 mg/kg de peso corpóreo por dia. Um fator de incerteza de 3 é aplicado para contrabalançar eventual aumento na disponibilidade do Mn proveniente da água, fonte responsável por 20% da introdução total. Isto origina um valor de 0,4 mg/L. Através de estudos, calcula-se que um valor provisório de 0,5 mg/L para a água destinada ao consumo deva ser adequado para proteger a saúde pública (WHO, 1996).

A concentração sanguínea média de manganês, em adultos normais, é de 9 µg Mn/L, com um intervalo de 4 a 15 µg Mn/L. A rápida depuração do Mn limita a correlação entre os efeitos crônicos e a manganemia, principalmente depois de cessada a exposição. Cinco dias após a ingestão de 5-10 g de cristais de permanganato de potássio, os níveis sanguíneos foram de 90,5 µg Mn/L e, trinta horas depois, o nível encontrado foi de 42,2 µg Mn/L (BARCELOUX, 1999).

Na urina, os níveis de Mn são inferiores a 10 µg de Mn/L. Em um estudo na população dos EUA, a concentração encontrada foi de 3,33 µg de Mn/L e, similar ao sangue, esta amostra reflete exposição recente ao metal (BARCELOUX, 1999).



6

Formas tóxicas e efeitos à saúde

6.1 Efeitos em mamíferos e testes *in vitro*

6.1.1 Dose única

Inflamação nos pulmões tem sido reportada, após inalação de 2,8-43 mg/m³ de partículas de dióxido ou tetróxido de manganês em espécies de roedores. É importante notar que uma resposta inflamatória deste tipo não é originada só na exposição ao Mn mas considerada geral para material particulado inalável, que pode causar esta resposta, independentemente da substância que transporte.

Seguindo exposição oral única, a dose letal 50% (DL₅₀) varia de 275 a 804 mg/kg de peso, para o cloreto de manganês, em diferentes espécies de ratos. Para o sulfato e o acetato, as DL₅₀ são, respectivamente, de 782 e 1.082 mg/kg de peso (WHO, 1999).

6.1.2 Irritação e sensibilização

Poucas informações estão disponíveis sobre as propriedades irritantes e de sensibilização dos compostos de manganês. Sais de Mn parecem induzir a proliferação de células do linfonodo, em testes preditivos para alérgenos de contato. O fungicida contendo Mn, Maneb, parece ser um agente sensibilizador em testes com animais, mas existe um estudo que reporta este efeito em humanos (WHO, 1999).

6.1.3 Exposição a curto prazo

Resultados derivados de estudos de exposição por curto período em animais de laboratório, indicam que os pulmões e o sistema nervoso central são os principais órgãos-alvo, após a inalação dos compostos de manganês. Camundongos expostos a 69 mg/m³ de dióxido de Mn por 3 h/dia durante 1 a 4 dias, apresentaram aumento da susceptibilidade para a pneumonia (WHO, 1999).

6.1.4 Exposição prolongada

Resultados de estudos de exposições subcrônicas em animais, também indicam que os pulmões e o sistema nervoso central são os órgãos-alvo. Sinais de inflamação nos pulmões têm sido reportados em macacos *rhesus* expostos, pela via inalatória, a 0,7 mg de Mn/m³, como dióxido de Mn, por 22 h/dia durante 10 meses.

Efeitos sistêmicos após exposição subcrônica incluem mudanças quantitativas nas células sanguíneas (leucócitos, eritrócitos, neutrófilos), redução no peso do fígado e diminuição no peso corpóreo. Camundongos expostos a 284 mg de Mn/kg por dia, durante 100 dias, apresentaram diminuição quantitativa das células vermelhas (acetato e cloreto de Mn), diminuição quantitativa das células brancas (acetato, cloreto e dióxido de Mn) e diminuição do hematócrito (carbonato de Mn) (WHO, 1999).

6.1.5 Exposição crônica e carcinogenicidade

Em animais, após a exposição crônica tanto pela via oral quanto inalatória, o sistema nervoso central é o principal órgão afetado.

Informações sobre o potencial de carcinogenicidade do manganês são limitadas e os resultados difíceis de serem interpretados. Por exemplo, ratos machos expostos a doses acima de 331 mg de Mn/kg de peso por dia (sulfato de Mn) por dois anos, apresentaram um aumento da incidência de adenoma nas células pancreáticas (3/50, 4/51, 2/51, em grupos de baixa, média e alta doses). Estas lesões são de baixa incidência.

Injeções intraperitoniais de sulfato de Mn em camundongos, levam a um aumento da incidência de tumores pulmonares mas, injeções intramusculares de manganês ou dióxido em ratos, não resultam no aparecimento destes tumores. Os dados não são conclusivos para afirmar o potencial carcinogênico do metal (WHO, 1999).

Nem a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) nem o *US National Toxicology Program*), apud HSDB (2000), reconhecem o manganês e seus compostos como carcinogênicos pois não há dados em humanos e os realizados em animais são inconclusivos. É classificado pela IARC como pertencente ao grupo D (não classificado como um carcinógeno humano) (HSDB, 2000).

Exposição a fumos e poeira de Mn não tem sido considerada como um fator de risco para o desenvolvimento do câncer pulmonar (BARCELOUX, 1999).

6.1.6 Genotoxicidade

O sulfato de manganês não é mutagênico para as linhagens TA97, TA98, TA100, TA 1535 ou TA 1537 de *Salmonella typhimurium*, na presença ou ausência de S9 (indutor hepático). O cloreto de Mn não é mutagênico para as linhagens TA98, TA100, TA 1535, mas foi para a TA 1537 de *Salmonella typhimurium* (WHO, 1999). Porém, apresenta mutagenicidade para a linhagem D7 do fungo *Saccharomyces cerevisiae* (WHO, 1999).

O cloreto de manganês produz mutagenicidade em camundongos. Também causa danos ao DNA de linfócitos humanos, quando testado *in vitro*, mas não produz mutação nas cromátides irmãs em *Drosophila melanogaster* (WHO, 1999).

Ensaio *in vivo* em camundongos, mostram que doses orais de sulfato de Mn ou permanganato de potássio causam aberrações cromossômicas na medula óssea, efeito este não sendo verificado quando são administradas doses de cloreto de Mn (WHO, 1999).

Os resultados dos testes *in vitro* mostram que algumas formas químicas do Mn têm potencial mutagênico. Todavia, assim como para os testes *in vivo* em mamíferos, os resultados são inconsistentes e não permitem concluir quais os possíveis danos mutagênicos do manganês e seus compostos em humanos (WHO, 1999).

6.1.7 Toxicidade reprodutiva e para o desenvolvimento

Estudos em animais sugerem que o elevado consumo de manganês pode produzir efeitos no desenvolvimento, mas os dados são limitados para concluir que tais efeitos aparecem na população em geral, como resultado da exposição ao metal. Os resultados sugerem também que o Mn pode produzir danos degenerativos. Elevada exposição pode originar impotência. Além disto, as fêmeas parecem ser menos susceptíveis aos efeitos reprodutivos do que os machos (BARCELOUX, 1999).

6.2 Efeitos em humanos

6.2.1 Efeitos agudos

- **Manganês**

A toxicidade oral e dérmica do manganês é pouco significativa devido à baixa solubilidade do metal. Estudos sugerem que exposição a altas concentrações ambientais pode originar inflamação nos pulmões (pneumonia química). Alta incidência de pneumonia tem sido associada a concentrações acima de 210 mg de Mn/m³, no ambiente de trabalho. Posteriormente, os estudos não têm detectado pneumonia em trabalhadores expostos a níveis próximos aos padrões propostos. Efeitos, como tosse seca, náusea, dor de cabeça, fadiga, dispnéia, têm sido observados após exposição a altas concentrações de óxido de manganês (BARCELOUX, 1999).

A contaminação do líquido de diálise com 3,2% de sulfato de Mn foi associada ao desenvolvimento de sonolência e dores abdominais (BARCELOUX, 1999).

SIQUEIRA et al. (1991) avaliaram alguns parâmetros bioquímicos em 35 trabalhadores expostos ao manganês, em uma indústria de produção de ferromanganês, e 24 indivíduos não expostos (controle). Os resultados demonstraram que houve um aumento significativo nos valores de fosfato inorgânico e colesterol HDL plasmático, cálcio urinário, uréia plasmática e urinária e manganês urinário nos indivíduos expostos.

- **Permanganato de Potássio**

Ingestão de soluções concentradas ou tabletes de permanganato de potássio causa corrosão local. Dispnéia é um sério sintoma, que indica edema da epiglote e traquéia. Raramente, pode ocorrer perfuração do trato gastrointestinal. Uma pancreatite hemorrágica pode ser fatal e está associada à ingestão de altas doses de KMnO₄ (BARCELOUX, 1999).

Um indivíduo que se intoxicou, após ingestão errônea por algumas semanas de baixas doses de permanganato de potássio (1,8 mg/kg), ao invés de iodeto de potássio, para o tratamento de uma congestão pulmonar,

apresentou diminuição da capacidade mental (HOLZGRAEFE, 1986, apud WHO, 1999).

Em uma criança que ingeriu acidentalmente 174 mg/kg de permanganato de potássio, observou-se severa corrosão local na boca, no esôfago e estômago, mas não se constataram evidências de toxicidade sistêmica (SOUTHWOOD, 1987, apud WHO, 1999).

6.2.2 Efeitos crônicos

Os órgãos alvo primários, após exposições crônicas ao Mn e seus compostos, são os pulmões e o cérebro.

• Pulmões

As propriedades inflamatórias do manganês levam ao aparecimento de tosse e bronquite, em trabalhadores expostos a níveis que excedem os padrões. Poeira e fumo não produzem fibrose. O risco de doenças pulmonares originadas da exposição ambiental é pequeno, mas existem evidências de um aumento de prevalência de sintomas respiratórios que ocorrem próximos às fontes de Mn, tais como as indústrias de ligas de ferromanganês.

Em trabalhadores ingleses, há incidência de mortalidade por pneumonia ou pneumoconiose, quando expostos ao óxido de Mn e ao permanganato de potássio (BARCELOUX, 1999).

• Sistema Nervoso Central

Em trabalhadores expostos ao Mn, o manganismo é caracterizado pela deterioração da função neurológica que se inicia com sintomas inespecíficos e sinais neurológicos subclínicos. Estes sintomas incluem anorexia, apatia, artralgias, astenia, dor de cabeça, irritabilidade, letargia e fraqueza nas extremidades. Gradualmente, disfunção do gânglio basal que se caracteriza por tremores, mudança na expressão facial e distúrbios na comunicação. Finalmente, há o desenvolvimento de condições clínicas graves, como o mal de Parkinson, caracterizado por tremores e rigidez muscular, entre outros. Estes efeitos poderiam caracterizar a chamada “síndrome extrapiramidal”.

Um distúrbio psiquiátrico conhecido como “loucura mangânica” pode preceder ou acompanhar os sinais neurológicos. A caracterização

psiquiátrica desta síndrome inclui apatia, sonolência, confusão, comportamento bizarro, alucinações visuais, perda de memória, ansiedade, impotência e diminuição da libido. Após a exposição a altos níveis de manganês, uma síndrome psiquiátrica aguda pode se desenvolver, caracterizada por comportamento estranho, instabilidade emocional e alucinações (BARCELOUX, 1999).

- **Permanganato de Potássio**

O permanganato de potássio é um poderoso agente oxidante que produz uma necrose tipo coagulação, similar à causada por um ácido. Em raras circunstâncias, danos hepáticos e renais podem ser resultantes de absorção sistêmica. Necrópsia de um paciente, que morreu seis dias após a ingestão de 5-10 g de cristais de permanganato de potássio, demonstrou algumas alterações no fígado, hemorragia nos rins, esofagite, gastrite hemorrágica e hemorragia petequeial cerebral. Ingestão de preparações herbais contendo permanganato de potássio produz severa metemoglobinemia (BARCELOUX, 1999).

Ingestão de solução de permanganato de potássio a 8% durante quatro semanas (dose acumulativa, 10 g), por um paciente, produziu perturbações gastrointestinais, perda de cabelo, parestesia, diminuição da concentração, sonolência e fasciculação muscular. Nove meses após a ingestão, este paciente desenvolveu uma síndrome parkinsoniana (BARCELOUX, 1999).

6.3 Dose-efeito

Soluções de permanganato de potássio concentradas são corrosivas. A maioria das intoxicações ocorre por erros de ingestão de soluções tópicas e a morte sobrevém por edema de epiglote ou falência circulatória. A dose letal mínima para um adulto é de 10 g de permanganato sólido (1,5 colher de chá dos cristais) (BARCELOUX, 1999).

A ingestão de 325 mg de permanganato em tabletes produz um grau inicial de irritação no esôfago e no estômago, sem deixar sequelas. A injeção subcutânea de 7 g de KMnO_4 resulta em hipermanganemia (2,17 mg de Mn/dL, quatro dias após a administração), irritação local, elevação dos níveis de aminotransferase e mudanças estruturais no fígado (BARCELOUX, 1999).

Casos de intoxicação crônica pelo Mn (manganismo), resultam de exposições prolongadas de trabalhadores a altos níveis de manganês, a poeira e fumos. Usualmente, o aparecimento da síndrome se desenvolve após 2 a 25 anos de exposição. Alguns casos de manganismo ocorrem após exposição a concentrações ambientais superiores a 20-30 mg/m³. As modificações subclínicas em parâmetros neuropsicológicos podem ocorrer em trabalhadores expostos a níveis próximos a 1-5 mg/m³ por 20 anos (BARCELOUX, 1999).

A USEPA estabeleceu dose de referência (RfC) baseada nos resultados dos testes neuropsicológicos. O menor limite de efeitos adversos observados (LOAEL) foi de 150 µg de Mn/m³, e esta concentração é ajustada para uma exposição não ocupacional e um fator de incerteza de 1.000 para produzir uma RfC de 0,05 µg de Mn/m³ (BARCELOUX, 1999).

Estudos associam a ingestão de água contaminada com níveis de 0,08-2,3 mg de Mn/L e 14 mg/L, com o desenvolvimento de sintomas neurológicos característicos do mal de Parkinson. A USEPA usou um LOAEL de 4,2 mg de Mn como base determinante dos padrões para água. Estudo realizado na Alemanha, em uma população residente em zona rural, demonstrou exposição, por um período de 10-40 anos, a concentrações de 0,3-2,16 mg de Mn/L. Comparando com um grupo controle (menos que 0,3 mg de Mn/L água), os expostos não apresentaram diferenças clínicas significativas (BARCELOUX, 1999).

Pela via oral, a toxicidade do Mn é limitada pela baixa absorção gastrointestinal e pela rápida eliminação. A dose de referência diária (RfD), calculada pela EPA, é de 10 mg de Mn baseada na ingestão estimada de Mn proveniente da dieta. (BARCELOUX, 1999). A DL₅₀ para ratos é estimada em 9 g/kg de peso (HSDB, 2000).

Concentrações em torno de 100 a 900 mg/m³ podem causar manifestações tóxicas em trabalhadores expostos ao Mn e seus compostos (HSDB, 2000).

GENNART et al. (1992) avaliaram o efeito do Mn na fertilidade de trabalhadores expostos a fumos de dióxido de Mn, média de 0,71 mg/m³, por seis anos, e os resultados não foram estatisticamente diferentes em relação ao grupo controle (não-exposto).

*A escultura
surge na
Pré-História,
inicialmente
de cunho
religioso*



Vênus de Laussel, expressão
pré-histórica da fertilidade

7

Toxicocinética

O aparelho respiratório é de importância primordial como via de introdução do manganês. O mecanismo da absorção ao nível do epitélio alveolar é pouco conhecido. Entretanto, a introdução, retenção e remoção dos aerodispersóides do metal apresentam características comuns às de qualquer outro material particulado introduzido por tal via. As partículas com diâmetro inferior a 1 μm podem atingir as regiões mais profundas e ser parcialmente absorvidas. Na região alveolar, parte do material depositado é removido, principalmente pelos macrófagos, para o epitélio ciliado de bronquíolos de onde, pelo movimento mucociliar, atinge a faringe. A extensão da deposição pulmonar de manganês pode ser afetada por diferenças interindividuais da remoção mucociliar. A deposição de fumos de MnO parece depender da carga elétrica da partícula, sendo 33% superior para as positivamente carregadas em relação às de carga negativa (WHO, 1981).

Grande parte do manganês introduzido pela via respiratória pode atingir a mucosa gastrointestinal, como consequência da deglutição do material removido até à faringe, e ser absorvido. A absorção neste local é influenciada por diversos fatores:

- presença ou não de ferro na dieta;
- tipo de composto introduzido;
- idade;
- ingestão concomitante de bebidas alcoólicas.

No homem, cerca de $3,0\% \pm 0,5$ da quantidade introduzida é absorvida no epitélio intestinal. Estudos realizados com ratos mostram que a fração de Mn absorvida por estes é semelhante à absorvida pelo homem, ou seja, de 2,5 a 3,5% (SIQUEIRA, 1984).

A presença de ferro na dieta influencia a absorção do manganês. Estudos verificaram que, em indivíduos com dieta deficiente em ferro, a absorção pode aumentar em até 7%. Além disso, sugerem que o sistema de transporte por difusão facilitada do ferro e do manganês é o mesmo, e na falta do Fe, ocorre ativação do transporte (manutenção da homeostasia).

O sistema de transporte é saturável e, na presença de um dos metais, ocorre uma diminuição da absorção do outro (SIQUEIRA, 1984).

A idade parece influenciar a intensidade de absorção do Mn. Estudos mostram que ratos jovens podem absorver até 70% do Mn introduzido com a dieta, enquanto um animal adulto não absorve mais que 2%. A influência do etanol na absorção do Mn foi evidenciada em ratos, que mostraram absorver uma quantidade duas vezes maior quando expostos ao álcool, concomitantemente (SIQUEIRA, 1984).

No sangue, o Mn liga-se em grande extensão às proteínas plasmáticas; nos eritrócitos, de 0,5 a 9%, provavelmente à porfirina. A oxidação do Mn^{2+} para Mn^{3+} é favorecida no organismo, onde poderia ser mediada pela ceruloplasmina, e esta oxidação ocorreria já no intestino delgado. A β -globulina e a transmagalina transportam parte do manganês, na forma trivalente, para os tecidos. Em parte, o transporte da forma divalente ocorre também pela sua ligação a m-macroglobulina (BARCELOUX, 1999).

O manganês é um elemento essencial para o homem e animais, estando presente nas células dos organismos vivos. Estudos sobre a distribuição do manganês no organismo mostram que os locais que apresentam as maiores concentrações do metal são os de maior atividade metabólica, como o fígado e o pâncreas, e os relacionados à eliminação, tais como os rins e os intestinos delgado e grosso. Em contraste, os tecidos de baixa atividade metabólica como os músculos esqueléticos, a pele, a bexiga, os testículos, o útero, os ossos e a tireóide, apresentam menores concentrações. Esta distribuição, provavelmente se correlaciona com a quantidade de mitocôndrias do órgão ou tecido, organela onde o Mn se acumula na célula (WHO, 1981). A TABELA 22 demonstra os resultados de três estudos do conteúdo de Mn presente em vários órgãos e tecidos, em pessoas não expostas ocupacionalmente nem por outra fonte adicional.

A concentração do Mn presente nos tecidos permanece constante, não mostrando tendência a alterar-se com a idade, e seus valores podem ser considerados característicos do tecido ou órgão, independentemente da espécie animal. Os tecidos pigmentados, como o cabelo e a pele, se são escuros, tendem a acumular o Mn (WHO, 1981).

TABELA 22 –Concentrações de manganês em tecidos humanos (mg/kg de peso)

Tecido	Estudo 1	Estudo 2	Estudo 3
Aorta	-	0,11	-
Cérebro	0,30	0,27	0,25
Gordura	-	-	0,07
Coração	0,32	0,22	0,19
Intestino	0,35	-	-
Rim	0,60	0,90	0,58
Fígado	2,05	1,30	1,20
Pulmão	0,22	0,19	0,21
Músculo	-	0,06	0,08
Ovário	-	0,16	0,19
Pâncreas	-	1,18	0,74
Baço	-	0,13	0,08
Testículo	-	0,13	0,20
Traquéia	-	0,19	0,22
Costela	-	-	0,06

FONTE – WHO, 1981

O Mn atravessa a barreira hematoencefálica, provavelmente ligado à transferrina. No cérebro humano, assim como no dos animais, a distribuição é desigual, podendo ser o gânglio basal a região que apresenta os níveis mais elevados. Em ratos expostos por um longo tempo ao manganês, o hipotálamo mostrou ser o local de maior acumulação do metal. Nos tecidos, o manganês não se liga à metalotioneína, à semelhança de vários metais pesados, e parece apresentar maior afinidade por radicais N-imidazólicos, como os da histidina, de maneira semelhante ao ferro (SIQUEIRA, 1984).

O desaparecimento do Mn do sangue é rápido; no homem, a meia-vida ($t_{1/2}$) plasmática varia de 0,5 a 5 minutos. Estudos demonstram que a curva do Mn apresenta dois componentes exponenciais: uma fase rápida ($t_{1/2}$ de quatro dias) e uma fase lenta ($t_{1/2}$ de três a nove dias), sendo que 70% do Mn é eliminado na fase lenta, fato este constatado anteriormente em animais. A TABELA 23 sumariza as quantidades de Mn, encontradas em alguns estudos, no sangue de indivíduos não ocupacionalmente expostos. A concentração deste metal nos eritrócitos é maior (cinco vezes) que no soro (SIQUEIRA, 1984).

TABELA 23 – Manganemia em indivíduos não expostos ocupacionalmente ao manganês.

Número de indivíduos avaliados	Valor médio (µg/100 mL)	Intervalo (µg/100 mL)
14	0,844	não relatado
19	não relatado	0,86-1,45
07	1,16	0,90-1,45
18	2,4	não relatado
232	3,47	não relatado
47	4,0	não relatado
12	4,6	2,2-7,9
13	7,6	4,0-15,0
30	12,0	não relatado

FONTE – WHO, 1981

Considerando o organismo total, a remoção do Mn apresenta meia vida biológica de 37 dias, sendo os ossos e o cérebro os locais de eliminação mais lenta. Nos indivíduos carentes de ferro, a meia vida é menor, cerca de 23 dias. Estudos demonstram que trabalhadores expostos ao Mn, com ausência de sinais e sintomas de intoxicação, apresentam meia vida menor (15 dias) em relação aos expostos, em situação semelhante, porém com intoxicação evidente (34 dias) (SIQUEIRA, 1984).

A eliminação é o principal fator da manutenção da homeostase do Mn no organismo. Experiências realizadas com humanos e animais mostram a importância da via gastrointestinal e, principalmente, da secreção biliar na eliminação deste metal. As vias de eliminação parecem ser interdependentes e, juntas, constituírem um eficiente mecanismo de homeostase que mantém constantes os teores do Mn nos tecidos. A concentração de Mn na bile é de 100 a 200 vezes maior que no plasma, e de 6 a 10 vezes maior que no fígado; a maior quantidade na bile ocorre, provavelmente, devido a um transporte contra gradiente de concentração. Na bile, o Mn apresenta-se como cátions livres e na forma complexada, como resultado da reação do metal com compostos de baixo peso molecular. Na forma complexada, o Mn é melhor reabsorvido pela mucosa intestinal do que na forma de cátion livre e, aproximadamente, 11% do que é secretado com a bile sofre reabsorção. Este ciclo enterepático foi

descrito por vários autores. Quando ocorre obstrução da via biliar, ou sobrecarga de Mn, as vias auxiliares contribuem mais significativamente para a sua eliminação, principalmente a secreção pancreática (SIQUEIRA, 1984).

A administração de doses elevadas de Mn pode originar colestase, que é agravada se a bilirrubina for fornecida simultaneamente, como observado em animais de laboratório.

No homem, a excreção renal de Mn é pequena, correspondendo a 0,1 a 1,3% da quantidade diária ingerida. A exposição ao MMT resulta em eliminação significativa do metal pela urina. A administração de quelantes, como o EDTA, aumenta a excreção renal do manganês. A eliminação pode ser efetuada, também, através da secreção sudorípara $\pm 100 \mu\text{g}/\text{dia}$, unhas e cabelo $\pm 2 \mu\text{g}/\text{dia}$ e secreção láctea, entre 10 e 20 $\mu\text{g}/\text{dia}$ (WHO, 1981; SIQUEIRA, 1984).

O manganês penetra a barreira placentária em todas as espécies e pode ser secretado no leite. Os fetos não acumulam o Mn e as fórmulas infantis contêm níveis do metal até 200 vezes maiores que o leite materno, mas a absorção é, aproximadamente, 10 vezes menor (BARCELOUX, 1999).



*As obras
tridimensionais
representam formas
ligadas ao modo de
vida e ao
pensamento
de cada época*

*Thutmosis III (detalhe) –
cerca de 1450 a. C.*

8

Toxicodinâmica

O manganês funciona como um cofator para enzimas, tais como hexoquinase, superóxidodesmutase e xantinaoxidase. Está presente em metaloproteínas, tais como piruvato carboxilase e glutamina sintetase, uma enzima do citoplasma glial. Há referência de que em humanos dieta deficiente em Mn, por 35 dias, foi responsável pelo desenvolvimento de erupção cutânea eritematosa no tronco e mudanças bioquímicas, como diminuição do colesterol plasmático, aumento de cálcio sérico, fósforo e fosfatase alcalina. Deficiência de manganês produz anormalidades esqueléticas e reprodutivas, em mamíferos. Altas doses de manganês produzem anormalidades principalmente nos pulmões e no cérebro. Inalação de Mn pode levar à inflamação do trato respiratório superior e estudos em animais indicam o aparecimento de fibrose pulmonar (BARCELOUX, 1999).

Os mecanismos de ação do manganês são pouco conhecidos. A semelhança clínica com o parkinsonismo e a excelente resposta de pacientes intoxicados ao tratamento com L-dopa, utilizada na terapia do parkinsonismo, indicam que as anormalidades bioquímicas que precedem as alterações histológicas no sistema nervoso central podem ser comuns nos dois casos (SIQUEIRA, 1984). Tal semelhança permite associar as alterações no metabolismo de catecolaminas cerebrais com as manifestações extrapiramidais da intoxicação mangânica. O comprometimento do sistema extrapiramidal (SEP) no manganismo é corroborado pelo fato de que as principais alterações histopatológicas identificadas no homem se localizam, principalmente, no gânglio basal, onde ocorre degeneração de neurônios, células satélites e gliais (SIQUEIRA, 1984; WHO, 1999).

Outra anormalidade bioquímica típica do parkinsonismo é a diminuição significativa do conteúdo de melanina na substância negra. Somente os primatas e alguns mamíferos mais desenvolvidos apresentam pigmentação na substância negra e, coincidentemente, estas são as únicas espécies de animais suscetíveis às moléstias relacionadas ao SEP. Os

animais de laboratório de pequeno porte, como ratos, cobaias, coelhos e camundongos, não desenvolvem alterações neurológicas extrapiramidais, o que torna difícil a investigação experimental da intoxicação crônica pelo Mn (SIQUEIRA, 1984). Este, entre outros achados, permite fazer uma diferenciação na denominação das patologias. O termo que parece ser o mais adequado para a intoxicação crônica pelo manganês é “manganismo”, ao invés de “parkinsonismo induzido pelo manganês” (WHO, 1999).

No cérebro, as mais altas concentrações de dopamina (DA) estão no corpo estriado, na substância negra e no globo pálido, estruturas que participam do SEP. Provavelmente a DA é o principal neurotransmissor neste local e mais de 80% da quantidade total de DA cerebral estão concentrados no sistema negro-estriatal. Como consequência, fatores que alteram a DA podem provocar alterações extrapiramidais.

No parkinsonismo ocorre diminuição de DA em diversas regiões do SEP, sobretudo no corpo estriado. Tal alteração fundamenta o tratamento da doença com a L-dopa, precursor da dopamina. A diminuição dos teores de DA no corpo estriado e na substância negra foi constatada em indivíduos com manganismo. Esta alteração também foi detectada em animais de laboratório expostos ao Mn por longo tempo. Entretanto, outras investigações com animais mostraram que, em determinadas condições, ocorre aumento da DA em algumas regiões do cérebro (SIQUEIRA, 1984; WHO, 1999).

O ácido homovanílico (AHV), principal metabólito da DA, acompanha as flutuações dos teores desta, sendo o melhor indicador do *turnover* deste neurotransmissor. A lesão bioquímica inicial que acarreta a alteração dos teores de DA está sendo pesquisada e, até o momento, pouco se conhece sobre a sua natureza. Todavia, as hipóteses formuladas por diversos autores, segundo SIQUEIRA (1984), fundamentam-se, principalmente, nos seguintes fatos:

- **Alterações da atividade de enzimas envolvidas na síntese e metabolismo da dopamina**

A síntese da dopamina, da noradrenalina e da adrenalina e o metabolismo da dopamina têm velocidade regulada pela tirosina L-hidroxilase (TH); o principal metabólito da dopamina é o ácido homovanílico (AHV).

Os teores do ácido homovanílico seguem de perto as flutuações dos teores de dopamina no cérebro em indivíduos com parkinsonismo ou manganismo. Portanto, o Mn parece não afetar as enzimas do metabolismo, como a MAO e a COMT. Também não parece ser provável que o Mn altere os níveis da DA por modificar os teores de tirosina, uma vez que, mesmo em estado de desnutrição, a concentração deste aminoácido cai abaixo da que seria o limite de saturação da TH. Se a inibição enzimática estiver envolvida no mecanismo de ação do Mn, a enzima responsável será, provavelmente, a tirosina hidroxilase. Esta enzima tem uma coenzima, a pteridina, reduzida e requer o oxigênio e o Fe^{++} para a sua ativação. No início, poderia haver um estímulo da atividade da TH, talvez pela substituição do Fe^{++} pelo Mn^{++} .

• Interferência com o sistema gabaérgico

Algumas evidências têm apontado a influência do sistema inibidor gabaérgico na transmissão dopaminérgica negro-estriatal. Em ratos tratados por longo período com Mn, ocorre aumento do ácido γ -aminobutírico (GABA) no núcleo caudado, sugerindo que as alterações nos níveis de DA e AHV sejam consequência de alterações provocadas no sistema gabaminérgico. Permanece desconhecido se a alteração nos teores do GABA é consequência direta da administração do Mn ou se é secundária às alterações degenerativas produzidas pelo metal nos neurônios dopaminérgicos.

• Oxidação de catecolaminas no sistema nervoso central

Como o manganês apresenta vários estados de oxidação, é provável que participe do controle homeostático de óxido-redução do cérebro. De acordo com o estado de oxidação, o Mn pode apresentar propriedade redutora ou oxidante. A facilidade do manganês em mudar de valência é a base de seu importante papel no cloroplasto, onde é responsável pela inativação do ânion superóxido: $\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Mn}^{3+}$. Pela redução do Mn^{3+} , o Mn^{2+} é reciclado.

A diminuição da peroxidação lipídica foi constatada em algumas regiões do cérebro de ratos expostos ao Mn, assim como em culturas de neuroblastomas, fatos que poderiam ser atribuídos à inativação do ânion superóxido. Algumas regiões do cérebro podem favorecer a oxidação do manganês, tais como a substância negra do homem e de primatas e o

hipotálamo de ratos. Nestes locais ocorre elevada concentração de enzimas oxidativas e, provavelmente por isso, são alvos seletivos do Mn (SIQUEIRA, 1984; CHANG, LIU, 1999).

O Mn^{3+} , ou em estado de oxidação superior, poderia potencializar a peroxidação lipídica e a autooxidação da dopamina, com produção de radicais livres e quinonas citotóxicas. Isto conduziria à degeneração de neurônios, principalmente na substância negra, onde a neuromelanina é formada pela oxidação da dopamina. Por sua vez, a psicose mangânica manifestada pelo trabalhador nos primeiros estágios da intoxicação poderia resultar do acúmulo de Mn^{2+} , com conseqüente alteração do mecanismo da neurotransmissão provocada pela inativação do ânion superóxido. Os prováveis efeitos neurotóxicos do Mn, de acordo com seu estado de oxidação, são mostrados na TABELA 24.

Sendo a dopamina precursora da noradrenalina (NA) e da adrenalina (A) nos nervos adrenérgicos e tecidos cromafínicos, é provável que alterações na concentração da DA tenham reflexos nos teores de NA e A. Alguns experimentos de exposição ao manganês não revelaram alterações na concentração destas duas catecolaminas, enquanto outros detectaram sua diminuição. As alterações nos teores de serotonina são discutíveis, tendo sido verificado diminuição ou nenhum efeito (SIQUEIRA, 1985).

O manganês tem sido implicado ainda:

- na alteração da captura de dopamina na sinapse;
- na alteração da distribuição de outros elementos essenciais, como o Zn, Cu, Na, K e Mg no cérebro;
- no bloqueio da transmissão sináptica e redução na liberação de acetilcolina;
- na inibição da liberação do neurotransmissor na junção neuromuscular.

Ainda que o cérebro seja considerado o órgão alvo do manganês na intoxicação dos trabalhadores, verificou-se que, em ratos, a disfunção testicular precede a encefalopatia. Neste local, a lesão bioquímica inicial seria a inibição da succinato desidrogenase, sendo que a subsequente alteração do metabolismo energético poderia conduzir, posteriormente, à degeneração de túbulos seminíferos (SIQUEIRA, 1985).

A peroxidação lipídica é um dos mecanismos primários da toxicidade do manganês. Todavia, o exato mecanismo em humanos não é conhecido. A concentração de malondialdeído, um produto estável da peroxidação, em trabalhadores expostos, correlaciona-se fortemente com níveis plasmáticos de manganês (YIIN et al., 1996).

TABELA 24 – Efeitos neurotóxicos resultantes do excesso de manganês em diferentes estados de oxidação.

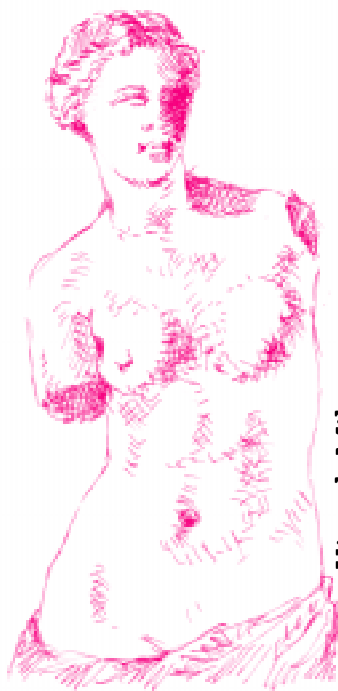
Estado de oxidação	Substrato	Efeito
Mn ³⁺ (ou superior)	Ácidos graxos insaturados	aumento da peroxidação lipídica
Mn ³⁺ (ou superior)	Glutathione	aumento da peroxidação lipídica e da formação de radicais livres
Mn ³⁺ (ou superior)	Dopamina	aumento de radicais livres e ortoquinona
Mn ²⁺	Enzimas ativadas por radicais livres, dopa-β-hidroxilase, guanilato ciclase e citocromos	disfunção na neurotransmissão dopaminérgica adrenérgica

FONTE – SIQUEIRA, 1985, modificado

Cabeça de Afrodite



Durante a antigüidade, a escultura atingiu seu ápice no séc. V a.C., na Grécia, com os trabalhos de Fídias e Policleto



Vênus de Milo

9

Avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente

9.1 Contribuição relativa do ar, alimentos e água para a ingestão total

9.1.1 População em geral

Em áreas sem emissão industrial de manganês, a concentração média anual deste metal no ar está num intervalo médio de 0,01 a 0,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em áreas de emissão pode ser esperada uma concentração dentro de um intervalo médio de 0,2 a 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Foram reportadas concentrações em torno de 8,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, ocasionalmente, em áreas próximas a fontes de emissão. Assumindo que a respiração padrão é de 20 m^3 por dia, a ingestão diária de Mn pela inalação em áreas não poluídas deve ser abaixo de 2 μg , enquanto em áreas de grande emissão este valor pode estar em torno de 150 μg . Todavia, a contribuição diária de Mn por meio da inalação constitui 0,1% do total, raramente excedendo 1%, isto em áreas altamente contaminadas (WHO, 1981).

Não há informações sobre a velocidade de absorção das partículas de Mn inaladas. O metal se associa, geralmente, a partículas com diâmetro dentro do intervalo inalável mas, por mecanismos pulmonares de defesa, estas são eliminadas (WHO, 1981).

O intervalo médio de manganês na água para consumo é de 5 a 25 $\mu\text{g}/\text{L}$ mas, em amostras individuais, em alguns locais este valor pode situar-se em torno de 100 $\mu\text{g}/\text{L}$. Assumindo um padrão de consumo diário de água em torno de 500-2.200 mL, a ingestão média diária de manganês pela água é de 2-55 μg ; este valor constitui em torno de 1-2% do total (WHO, 1981).

Um progressivo aumento na concentração de Mn na água consumida pela população está associado a uma elevação igualmente progressiva na prevalência de sinais neurológicos de intoxicação crônica e a um aumento das concentrações do metal nos cabelos de pessoas idosas (KONDAKIS et al., 1989).

A maioria dos alimentos contém manganês em concentrações abaixo de 5 mg/kg. Grãos, arroz e noz podem ter níveis de manganês excedendo 10 mg/kg. Em alguns tipos de chá os níveis podem exceder 100 mg/kg. A ingestão diária de Mn por um adulto, através da alimentação, é de 2 a 9 mg. Uma criança ou um adolescente pode ingerir de 0,06 a 0,08 mg por kg de peso corpóreo. Em adultos saudáveis ocorre uma absorção em torno de 5% do total ingerido; estes dados são sustentados pelos estudos em ratos e camundongos, que absorvem até 3% do total ingerido (WHO, 1981).

Com o aumento da utilização do MMT como aditivo de gasolina, nos EUA, houve uma majoração dos possíveis impactos para a saúde pública associados à exposição da população a este agente. Devido à limitação dos dados, a caracterização do risco não pode ser realizada com certeza, o que torna a relação exposição-efeitos ainda desconhecida para as agências de proteção ambiental (ZAYED et al., 1994; DAVIS et al., 1998).

9.1.2 Grupos ocupacionalmente expostos

Estudos indicam que podem ocorrer, no ambiente ocupacional, concentrações em torno de 100 mg/m³. Em indústrias de minério, são reportados valores de 0,8 a 17 mg/m³. Em indústrias de aço, as concentrações ambientais se situam em torno de 0,1-5 mg/m³ e raramente excedem 10 mg/m³. Todavia, soldadores podem estar expostos a níveis maiores que 10 mg/m³. A maior parte do Mn está presente, no ambiente ocupacional, na forma de óxidos e os fumos e poeiras parecem estar associados com partículas de diâmetro menor que 5 µm (WHO, 1981).

Manganismo, pneumonia mangânica e efeitos no sistema reprodutivo (diminuição da libido, impotência e diminuição da fertilidade) têm sido documentados seguindo a inalação crônica de partículas contendo manganês, no ambiente ocupacional (WHO, 1999).

9.2 Essencialidade e deficiência do manganês

O Mn é um elemento essencial para muitas funções biológicas (JARVISALO, 1992). A ingestão diária de Mn necessária para um adulto é estimada em 2-3 mg, para um pré-adolescente parece ser adequada uma ingestão diária mínima de 1,25 mg. A deficiência de Mn só foi

descrita uma vez, interligada com uma deficiência de vitamina K, induzida experimentalmente, e com a omissão accidental de Mn na dieta. Todos os estudos de dieta de ingestão diária de Mn indicam que os valores acima mencionados são ali encontrados. Aparentemente, os mecanismos regulatórios de absorção e excreção funcionam e a deficiência de Mn parece ser incomum em humanos (WHO, 1981).

9.3 Compostos orgânicos

Sob o ponto de vista toxicológico, devem ser consideradas duas classes de compostos orgânicos de manganês. Uma delas inclui o Maneb (etileno-bis-ditiocarbamato de manganês), um fungicida usado em culturas de comestíveis. Desta forma, o Mn tem baixo significado toxicológico, enquanto a fração orgânica é a responsável por uma série de problemas. A IARC considera que existem poucos dados, até o momento, para avaliar o potencial carcinogênico deste composto (ZAYED et al., 1999).

A segunda classe é constituída pelos compostos tricarbonil de manganês, usados como aditivos para a gasolina. Desta forma, somente uma pequena fração é emitida, que é rapidamente fotodecomposta. A exposição a estes compostos é um problema maior na área de saúde pública (ZAYED et al., 1999).

A ampla utilização destes compostos poderá contaminar o ambiente, o que afetará a população em geral, principalmente em ambientes urbanos. Macacos expostos a concentrações superiores a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, por mais de seis semanas, tiveram um aumento tissular significativo (WHO, 1981). À luz dos conhecimentos atuais, não é possível fazer adequada avaliação dos riscos associados à exposição humana prolongada a baixos níveis de Mn ambiental nem, tampouco, dos efeitos da exposição combinada ao manganês e outros toxicantes, pois os estudos são, em alguns aspectos, conflitantes.

9.4 Efeitos em relação à exposição

Os órgãos alvo primários da ação do manganês são os pulmões e o sistema nervoso central, embora efeitos em outros órgãos tenham sido, eventualmente, observados. Os efeitos do manganês não são específicos, e ainda não foi estabelecido um indicador biológico capaz de relacionar-

se proporcionalmente com a dose absorvida. As relações exposição-efeitos e exposição-resposta não podem ser estabelecidas para o Mn, portanto, tornar-se-á difícil a associação dos efeitos com níveis de exposição progressos (WHO, 1981).

9.4.1 População em geral

Com raras exceções, os efeitos no sistema nervoso central são observados em trabalhadores expostos ao manganês. Todavia, um acidente envolvendo 16 casos de intoxicação, por ingestão de água contaminada com resíduos de uma indústria de baterias, indicam a importância do tratamento dos resíduos industriais contendo Mn. Aumento dos efeitos não específicos no trato respiratório e pneumonia têm sido reportados em populações que residem em áreas de produção de ligas metálicas (WHO, 1981).

Um aumento na prevalência de sintomas nasais e na garganta, pneumonia e diminuição na função pulmonar, foram registrados em um grupo de crianças residindo a uma distância de 100 m de uma indústria de produção de ferromanganês, em relação a um grupo que residia a 7 km de distância deste local (WHO, 1981).

Em uma área poluída, as concentrações de Mn no ar podem estar em torno de 4,0-6,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valores médios de cinco dias de medição) (WHO, 1981).

9.4.2 Grupos ocupacionalmente expostos

Vários são os fatores que podem confundir a interpretação dos estudos envolvendo os níveis de exposição ocupacional ao Mn e os efeitos advindos desta exposição.

• Efeitos no sistema nervoso central

Sinais e sintomas de desordens extrapiramidais, características da intoxicação pelo manganês, foram reportados em dois trabalhadores de siderúrgicas. Medidas de Mn ambiental resultaram em concentrações acima de 4,7 mg/m^3 . Um exame, quatro anos mais tarde, revelou que um dos trabalhadores apresentou deterioração neurológica enquanto o outro apresentava leves alterações.

Em uma indústria de ferromanganês em que as concentrações no ar variaram de 1,9 a 4,9 mg/m³ na área de síntese, e estavam abaixo de 2 mg/m³ em outras áreas da indústria, foram examinados 160 trabalhadores, dos quais 30% revelaram sintomas tais como falha na memória, fadiga e hipossexualidade. Em outra, na qual os níveis ambientais estavam em torno de 3,2-8,6 mg/m³, de 100 trabalhadores, 40% apresentavam sintomas, mas nem todos relacionados à exposição ao Mn (WHO, 1981).

Neste contexto, é pertinente considerar o fato de que sinais característicos no sistema nervoso central se produziram quando macacos foram expostos a 0,6-3,0 mg de dióxido de Mn por m³ de ar, durante 1 dia por um período de quatro meses (WHO, 1981).

- **Pneumonia mangânica**

Considerando que uma relação casual entre a exposição ao manganês e pneumonia tem sido sugerida desde 1921, existem alguns estudos que tentam corroborar tais achados. Um aumento de 35 vezes na incidência desta patologia, é verificado em trabalhadores de indústria de manufatura de permanganato de potássio. As concentrações de manganês no ambiente, medidas na forma de poeiras de dióxido de Mn, foram em torno de 14 mg/m³. Todavia, não é possível concluir se o Mn exerce uma ação química direta nos pulmões ou se causa um aumento da susceptibilidade individual, facilitando a entrada de agentes virais ou bacterianos (WHO, 1981).

- **Efeitos não específicos no trato respiratório**

Um estudo epidemiológico realizado com 367 trabalhadores do sexo masculino, expostos a concentrações médias de 16,4 mg/m³, indicam que o Mn pode contribuir para o desenvolvimento de bronquite crônica. O hábito de fumar pode agravar este quadro pois há um aumento na incidência de bronquite em fumantes expostos em relação ao grupo de fumantes não-expostos. Estudos indicam que populações ocupacionalmente expostas ao Mn são mais freqüentemente afetadas, em relação àquelas não expostas ocupacionalmente.

Ratos submetidos ao dióxido de manganês, por via inalatória, em concentrações em torno de 0,3 mg/m³, desenvolveram processos inflamatórios no trato respiratório, enquanto em raios X pulmonares de macacos são verificadas manchas, quando inalam concentrações de 0,7 mg/m³ e

3,0 mg/m³. Estes achados podem auxiliar na avaliação da relação exposição-efeitos, que é tão significativa para a saúde ocupacional (WHO, 1981).

- **Diagnóstico de intoxicação pelo manganês e índices de exposição**

O diagnóstico clínico da intoxicação pelo manganês pode ser difícil, particularmente nos estágios precoces da doença. Níveis de manganemia e manganúria se correlacionam fracamente com o grau de exposição e a severidade da resposta tóxica. Manifestações pulmonares podem estar ausentes e, quando presentes em fumantes, podem ser ignoradas. O início dos sinais e sintomas neurológicos e psicológicos não é, muitas vezes, percebido e as manifestações tardias assemelham-se ao parkinsonismo. A somatória de repetitivos *screening* para sintomas subjetivos, exames neurológicos, determinações do metal no sangue e na urina, parece ser, até o presente momento, o único método para a detecção da doença (LANDER et al., 1999).

A determinação do metal nas fezes pode ser guia para a avaliação da exposição, já que o mesmo é excretado primariamente nesta amostra, embora esta determinação raramente tenha sido realizada.

- **Susceptibilidade e interação**

A incidência da intoxicação crônica pelo manganês, em trabalhadores expostos a altas concentrações, mostra grande variabilidade interindividual na susceptibilidade aos efeitos do metal. As razões para a alta susceptibilidade em alguns indivíduos não são claras, embora a relação entre o metabolismo do manganês e o do ferro possa constituir uma das possíveis explicações. A absorção intestinal do manganês em indivíduos anêmicos é duas vezes maior que em indivíduos normais. Por outro lado, indivíduos com altos teores de manganês nos tecidos, tendem a aumentar a quantidade de Mn e de Fe excretada, o que pode agravar anemia pré-existente. Estudos em ratos demonstram que a capacidade de ligação plasmática e a entrada de Mn no cérebro de espécimes anêmicos é maior, em relação a espécimes saudáveis (WHO, 1981). Estudos sugerem que animais jovens são mais susceptíveis aos efeitos do Mn, em relação a adultos (WHO, 1999). A entrada no cérebro é quatro vezes maior e a absorção intestinal do Mn pode ser até 70% maior, nos ratos jovens comparados aos ratos adultos (WHO, 1981).

Há poucas informações sobre as interações entre o Mn e outras substâncias químicas e fatores físicos. Todavia, alguns estudos indicam que o manganês, o hábito de fumar e o dióxido de enxofre podem produzir efeitos sinérgicos no trato respiratório. Foram reportados aumentos dos efeitos tóxicos do manganês, no sistema nervoso central, na presença de vibrações e raios X (WHO, 1981).

Os modelos gregos do período helenístico foram imitados em Roma, onde a escultura era, sobretudo, realista, descritiva e monumental



Cabeça de Augusto

10

Metodologia analítica

A determinação por espectrofotometria de absorção atômica é a técnica mais amplamente utilizada para a análise do manganês em amostras ambientais e biológicas. Também são recomendadas técnicas fluorimétricas, colorimétricas, ativação de nêutrons e emissão atômica. A maioria dos métodos requer uma digestão prévia, derivatização, e/ou extração antes da detecção. Na maioria dos casos, é impossível distinguir o estado de oxidação do manganês e o metal é medido como Mn total (WHO, 1996; WHO, 1999). Análise de amostras ambientais podem ser realizadas também através de potenciometria (TAYLOR et al., 1998).

A amostragem de ar e água é realizada usando-se membranas para filtração, e a análise por espectrometria de absorção atômica, que é um método relativamente simples, com excelente especificidade e limite de detecção, e/ou por ativação de nêutrons (NAA). Nesta, as amostras são bombeadas em um reator atômico, com fluxos de nêutrons na ordem de $1,3 \times 10^{12}$ n/cm²/s a 1×10^{14} n/cm²/s. Simultaneamente, uma solução padrão de manganês é irradiada. O ⁵⁵Mn estável é convertido a ⁵⁶Mn por bombardeamento térmico de nêutrons. Por comparação com a radiação gama, originária do Mn no padrão, é realizada a calibração da amostra desconhecida (MENA, 1980). A TABELA 25 demonstra métodos de determinação de Mn em amostras de ar, recomendados por agências internacionais.

Para a determinação de Mn em água de superfície pode ser empregado o método de espectrometria de absorção atômica térmica, com utilização de ácido nítrico como modificador de matriz e plataforma pirolítica, que diminuem os interferentes. Ainda para esta amostra, pode ser utilizada a extração em Zeo-Karb 225, troca catiônica e eluição do metal com etanol-ácido clorídrico, anterior à identificação do analito por espectrometria de absorção atômica (HSDB, 2000).

O limite de detecção destes métodos varia de <0,01 a 0,2 µg em tecidos e fluídos biológicos, 5 a 10 µg/m³ no ar e 0,01 a 50 µg/L para água (WHO, 1999).

TABELA 25 – Métodos de determinação de manganês e seus compostos em amostras de ar

Substância	Agência de referência e número de método	Método analítico ⁽¹⁾	Equipamer da am
Mn e compostos	OSHA ID 121	AA ou AES	F/CST
Mn e compostos (como Mn)	OSHA ID 125 G	ICP-AES	F/CST
MCT (como Mn)	OSHA CSI	AA	F/CS'
Mn (elemento)	NIOSH 7300	ICP-AES	F/CST
Fumos de Mn	OSHA ID 125 G	ICP ou AES	F/CST
Fumos de Mn (como Mn)	OSHA ID 121	AA ou AES	F/CST
Tetróxido de Mn (como Mn)	OSHA ID 121	AA ou AES	F/CST
Tetróxido de Mn (como Mn)	OSHA ID 125G	ICP-AES	F/CST

NOTAS – (1): Método analítico: AA = absorção atômica; AA-F = absorção atômica-chama; AA-FLAG = absorção atômica-chama geração de arsina; AA-GF = absorção atômica-forno de grafite; AES = espectroscopia de emissão atômica; ASV = voltametria anódica; ICP = indução de plasma-direta; PASV = voltametria anódica portátil; X-DIF = difração de raios X; X-FL = fluorescência de raios X. (2): equipamento de coleta: F/CST = filtro de massa pré-pesada; C/ HLD = filtro cassete e ciclone; IMP = impinger.

FONTE – SKC, 2001

A técnica de aspiração direta, utilizando acetileno-ar como gás a um comprimento de onda de 279,5 nm, providencia um limite de detecção de 0,01 mg/L (HSDB, 2000). A determinação do manganês no solo ou em outras amostras sólidas requer uma digestão/extração antes da análise. Os detalhes variam com as características das amostras mas, geralmente, envolve uma digestão com ácido nítrico, oxidação com peróxido de hidrogênio, filtração e centrifugação para remover a matriz insolúvel (WHO, 1999).

TINGGI et al. (1997), após um estudo realizado para avaliar um método rotineiro de determinação de Mn em alimentos, concluíram que a mistura para a digestão das amostras foi satisfatória ao utilizar uma associação de HNO_3 - H_2SO_4 - HClO_4 ou HNO_3 - H_2SO_4 , com boa reprodutibilidade. Este processo é realizado anteriormente à análise das amostras, por espectrofotometria de absorção atômica, com forno de grafite e correção de *background* pelo efeito Zeeman. Este último, para corrigir as interferências espectrais causadas, por exemplo, pela alta concentração de haletos.

Abaixo, estão listados métodos recomendados por agências internacionais, relacionados pelo HSDB (2000), bem como algumas de suas características, para a determinação do Mn e seus compostos em amostras ambientais:

Método NIOSH 7300

- analito: manganês
- matriz: ar
- amostrador: filtro (membrana de celulose 0,8 μm)
- fluxo: 1-4 L/min
- volume: mínimo = 5 L; máximo = 200 L
- estabilidade: estável
- identificação do analito: espectrometria de emissão atômica induzida por plasma de argônio; $\lambda = 257,6 \text{ nm}$; intervalo = 2,5-1.000 $\mu\text{g/filtro}$

Método NIOSH 7200

- analito: manganês
- matriz: ar
- amostrador: filtro (membrana de ester celulose 0,8 μm)
- fluxo: 1 L/min
- volume: mínimo = 10 L; máximo = 400 L

- estabilidade: por um ano a 25°C
- identificação do analito: fluorescência de raios X; intervalo = 0,04-0,29

Os sistemas de amostragem não-metálica podem ser usados para a coleta de materiais no ambiente. Amostragem contínua medindo volumes de ar através de papel de filtro ou deposição seca em papel de filtro protegido da chuva pode ser utilizada (HSDB, 2000).

A determinação quantitativa de metais, utilizando a co-precipitação com hidróxido de zircônio, seguida de análise por espectrometria de absorção atômica (ionização de chama), pode aumentar a recuperação, podendo esta chegar a uma porcentagem em torno de 98% (HSDB, 2000).

Para a determinação de Mn em níveis de ppb em amostras de carvão, tecidos animais e vegetais e água natural, a extração com Metil isobutil cetona (MIBK), associado ao ácido N-p-aminofenil-2-furilacrilohidroxâmico, melhora os parâmetros analíticos do espectrômetro de absorção atômica (HSDB, 2000).

A USEPA recomenda dois métodos para a determinação do Mn em amostras ambientais:

- *Método EPA 200.7*: determinação de Mn, por espectrofotometria de emissão atômica acoplada a fonte de plasma, em água para consumo, águas naturais, resíduos industrial e doméstico. Este método produz um limite de detecção de 2 µg/L a 257,61 nanômetros;
- *Método EPA 7460*: determinação de Mn em solução por absorção atômica aspiração direta. Este método pode ser aplicado em águas superficiais, subterrâneas e resíduos industriais, mas o tratamento preliminar amostra é necessário, devido à complexidade e à variabilidade da matriz. A *performance* analítica deste método é, para o intervalo de concentrações de 0,1 a 3 mg/L, em um $\lambda = 279,5$ nm; sensibilidade de 0,05 mg/L e limite de detecção de 0,01 mg/L (HSDB, 2000).

FRANSON (1985), apud HSDB (2000), recomenda o método 304 para a determinação de micro quantidades de manganês em água e resíduos de água, por espectrometria de absorção atômica atomização eletrotérmica (forno de grafite), a um comprimento de onda de 279,5 nm. O limite de

detecção é de 0,2 µg/L para o intervalo dinâmico de concentrações de 1-30 µg/L. Estes valores podem variar de acordo com a forma em que o Mn se apresente, as condições instrumentais e a composição da amostra.

Para a determinação do Mn em amostras biológicas, sangue, tecidos e urina, o NIOSH recomenda os métodos descritos nas TABELAS 26 e 27. Na análise do sangue total, para minimizar a interferência da matriz, é proposta a utilização de uma plataforma pirolítica, quando empregada espectrometria de absorção atômica (HAMS et al., 1988, apud HSDB, 2000).

STUPAR, DOLINSEK (1996) elucidam algumas características do espectrômetro de absorção atômica eletrotérmico, tais como a sensibilidade, seletividade e habilidade em analisar pequenas quantidades de amostra, propondo-o como técnica apropriada para a análise de Mn em amostras sólidas.

SWAN (1999) relata que a cromatografia gasosa com detector de emissão atômica é uma técnica satisfatória para a determinação de compostos organometálicos, como por exemplo o MMT, em amostras de combustíveis, podendo a mesma ser utilizada em programas de monitorização ambiental.

TABELA 26 – Método de determinação de manganês e seus compostos em urina (método 8310), proposto pelo NIOSH

Características da amostra	Condições analíticas	Parâmetros analíticos
<ul style="list-style-type: none"> - espécime: urina - volume: 50 a 200 mL em frasco de polietileno - conservante: 5,0 mL de HNO₃ concentrado, adicionado após a coleta, amostra deve ser conservada em gelo seco - estabilidade: não estabelecida - controles: coletar três amostras de indivíduos não expostos 	<ul style="list-style-type: none"> - técnica de identificação: espectroscopia de emissão atômica acoplada a fonte de argônio por indução de plasma (ICP-AES) - extração: resina de poliditiocarbamato - volume da solução final: 5 mL - comprimento de onda: 257,6 nm 	<ul style="list-style-type: none"> - controle de qualidade adicionados em 100 µg - correção pela creatinina - intervalo: 0,25 a 10 µg por amostra - limite de detecção estimado: 0,1 µg amostra - precisão (desvio padrão): 0,5 - % recuperação: 80-100 - % exatidão: 113

FONTE – NIOSH, 1994

TABELA 27 – Método de determinação de manganês e seus compostos em sangue ou tecidos (método 8005), proposto pelo NIOSH

Características da amostra	Condições analíticas	Parâmetros analíticos
- espécime: sangue ou tecidos	- técnica de identificação: espectroscopia de emissão atômica acoplada a fonte de argônio por indução de plasma (ICP-AES)	- controle de qualidade adicionados em sangue ou tecidos, amostras de referência
- volume: 10 mL (sangue) ou 1 g (tecidos)	- digestão ácida: 3:1:1 HNO ₃ : HClO ₄ :H ₂ SO ₄	- intervalo: 10 a 100 µg/g de tecido
- conservante: heparina (sangue) e resfriamento	- volume da solução final: 10 mL (sangue) e 5 mL (tecidos)	- limite de detecção: 1 µg/100g de sangue; 0,2 µg/g de tecido
- estabilidade: não estabelecida	- comprimento de onda: 257,6 nm	- precisão (desvio padrão): 5%
- controles: coletar, pelo menos, três amostras de indivíduos não expostos		- % recuperação: 90-100%
		- % exatidão: ± 6,3%

O Pensador (1880)



*Rodin
incorporou o
gesto
espontâneo à
essência do
ritmo plástico*

*Henry Moore ... um
dos maiores nomes da
escultura contemporânea*

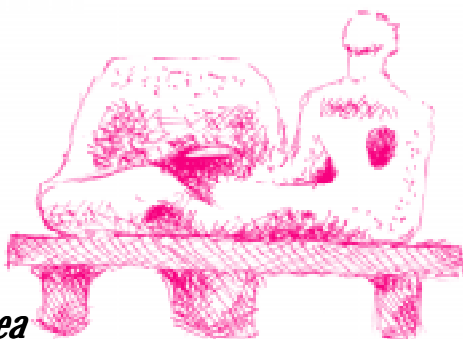


Figura Reclinada (1965)

11

Gestão de resíduos

11.1 Gerenciamento

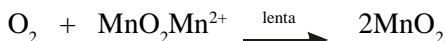
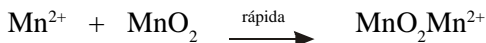
Os efluentes dos diferentes processos industriais onde ocorre a manipulação do metal devem ser tratados previamente ao seu despejo nos corpos coletores. A precipitação do metal com hidróxidos, carbonato de cálcio ou sulfeto é o processo de tratamento mais utilizado (HSDB, 2000). Consiste em transformar o metal, na forma iônica, em moléculas de hidróxido e carbonato, pela elevação de pH. Segundo CHARERNTANYARAK (1999) a precipitação por hidróxido de sódio é eficiente em $\text{pH} > 9,5$ seguido da adição de sulfitos. O processo de tratamento, que deve incluir tanque de mistura, tanque de floculação e coagulação e tanque de sedimentação, permite a remoção simultânea de vários metais, tais como Zn, Cd, Mn, Mg.

PATTERSON, PASSINO (1995) demonstraram a eficiência do tratamento das águas do rio Neckar e do lodo de esgoto de Mannheim (Alemanha), com hidróxido e carbonato de cálcio. As concentrações de manganês no material dragado do rio e no lodo de esgoto foram de $< 0,005$ e $0,006$ ppm, respectivamente.

Para remover metais de compostos de lodo de esgoto, ZORPAS et al. (2000) propuseram a adsorção com zeolita natural, clinoptilolita. Para concentrações de 25 a 30% deste adsorvente, as concentrações de Cd reduziram-se em 100%, para o cobre de 28 a 45%, de 10 a 15% para o cromo, de 50 a 55% para o chumbo e de 9 a 24% para o Mn. Os autores verificaram que a eficiência da zeolita variou com o metal, e a porcentagem não removida estava associada à fração residual do composto, a qual é considerada inerte. O metal presente nas frações intercambiáveis e carbonatada foi removido pela zeolita.

Altas concentrações de ferro e manganês foram detectados em águas profundas contaminadas com petróleo. Sabendo-se que a presença de óxidos de manganês pode exercer uma ação pseudo-catalítica na precipitação do metal em fase líquida, por meio das reações descritas a

seguir, adicionaram-se diferentes concentrações de dióxido de manganês comercial (100, 200, 400 e 800 mg/L) e de lodo de esgoto, contendo 15,6% de óxidos de manganês, às águas poluídas.



A remoção do metal dependeu do pH, da temperatura, do potencial redox e do envelhecimento do lodo. Este último está diretamente relacionado à sua biomassa e ao *turnover* bacteriano. Os testes laboratoriais confirmaram que tanto o processo biológico como a autocatálise desempenharam um papel relevante na remoção do metal. Os óxidos de manganês contidos no lodo demonstraram um poder oxidativo tão eficiente quanto o químico.

Segundo os autores, no inverno, o lodo envelhecido garante a concentração de óxidos de manganês no tanque de tratamento e as propriedades físico-químicas para o processo de oxidação autocatalítica. No verão, lodo mais novo garante a atividade de nitrificação, e resulta em condições favoráveis para a oxidação do manganês mediada por condições biológicas (BERBENNI et al., 2000).

Sais de manganês, como o permanganato de potássio, são utilizados em laboratórios de pesquisa e análise. No derramamento de resíduos líquidos de permanganato de potássio, deve-se adicionar bissulfito de sódio (solução concentrada), até que a cor magenta desapareça, após acidificação com H_2SO_4 3M. Neutralizar com carbonato de sódio se necessário e descartar na rede de esgoto. Os resíduos gerados nestes locais contendo permanganato de potássio devem ser tratados da forma descrita antes de sua disposição (ARMOUR, 1996).

11.2 Recuperação de solo

A *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR) lista uma série de procedimentos que podem ser utilizados no tratamento do solo, da água e do sedimento. Contudo, estes procedimentos têm sua

aplicabilidade e sua eficiência modificadas dependendo da matriz e das características do contaminante (FRTR, 2000).

RESENDE et al. (1999) avaliaram a ativação, pelo ácido sulfúrico, no tratamento da Mina do Azul para a extração dos minérios de Mn, a fim de obter um máximo de extração de metais pesados com um mínimo de solubilização do Mn. Os resultados mostraram que esta técnica extrai satisfatoriamente os metais e o resíduo pode ser tratado, removendo seletivamente o metal, gerenciando assim a contaminação ambiental do manganês.

A TABELA 28 sumariza os métodos de tratamento do solo, da água e do sedimento, para substâncias inorgânicas, e a TABELA 29 descreve resumidamente tais métodos.

O *Safe Water Sistem* propõem também, para o tratamento da água, o processo de aeração para a remoção de agentes oxidantes, tal como o manganês. Este processo remove o odor e o sabor e facilita uma posterior remoção dos toxicantes por filtração. A desvantagem deste método é que possui remoção limitada e, geralmente, tem que estar associado a outro método de tratamento (CDC, 2001).

A incineração, muitas vezes, é proposta como tratamento de escolha para destruição de substâncias tóxicas, provenientes de descartes. Todavia, este procedimento pode ser questionável, na medida em que se torna um problema de saúde pública, pois emite para a atmosfera significativas concentrações de alguns toxicantes (ROGERS, 1995).

COSTA et al. (1996) discutiram a remoção de metais de efluentes industriais através da utilização de uma biomassa específica, como a resina biológica de uma planta marinha do gênero *Sargassum*. Os autores encontram eficiência em torno de 100% para adsorção de metais, que pode sofrer declinações em função da saturação dos ligantes da biomassa.

WEIGERT, RATTMANN (1997) propõem a utilização do ácido orto-poliofosfato (quelante de metais) para o tratamento da água. Os autores relatam que este método apresenta eficiência significativa e que o custo-benefício de sua utilização demonstra viabilidade econômica.

TABELA 28 – Métodos de tratamento de água, sedimento e solo

Amostra	Método
Solo e sedimento	tratamento biológico <i>in situ</i> <ul style="list-style-type: none"> - separação eletrocinética tratamento físico-químico <i>in situ</i> <ul style="list-style-type: none"> - flotação do solo - solidificação e estabilização tratamento físico-químico <i>ex situ</i> <ul style="list-style-type: none"> - extração química - oxidação-redução - separação - lavagem do solo - solidificação/estabilização outros tratamentos <ul style="list-style-type: none"> - escavação e retirada do material contaminado
Água (superficial e subterrânea)	tratamento biológico <i>in situ</i> <ul style="list-style-type: none"> - fitorremediação tratamento físico-químico <i>in situ</i> <ul style="list-style-type: none"> - limpeza por injeção de ar - tratamento passivo tratamento biológico <i>ex situ</i> <ul style="list-style-type: none"> - construção de "ilhas" tratamento físico-químico <i>ex situ</i> <ul style="list-style-type: none"> - adsorção/absorção - troca iônica - precipitação/coagulação/floculação - separação

FONTE – FRTR, 2000

TABELA 29 – Descrição dos métodos utilizados para tratamento de matrizes naturais

Método	Descrição
Separação eletrocinética	- processo que remove metais e substâncias orgânicas permeabilidade. Utiliza a desorção de materiais para a remoção
Flotação	- água pura ou com aditivo (aumenta a solubilidade do contaminante solo ou injetada nas águas profundas e os contaminantes superfície, onde são extraídos
Solidificação/estabilização (<i>in situ</i>)	- contaminantes são fisicamente ligados ou reações químicas agente estabilizante e o toxicante
Extração química	- matriz e líquido extrator são misturados, dissolvendo os contaminantes
Oxidação/redução	- conversão por oxi-redução dos contaminantes em substâncias tóxicas ou imóveis e/ou inertes. Os agentes oxidantes mais utilizados são o peróxido de hidrogênio, hipocloritos e cloratos
Separação	- concentração do contaminante por meios físicos e químicos
Lavagem	- contaminantes adsorvidos em finas partículas do solo são separados de um sistema aquoso, que pode conter um aditivo (agente ajustador do pH)
Solidificação/estabilização (<i>ex situ</i>)	- contaminantes são fisicamente ligados ou reações químicas agente estabilizante e o toxicante para reduzir sua mobilização
Escavação e retirada do material contaminado	- material contaminado é removido para ser tratado
Fitorremediação	- utiliza plantas para remover, transferir, estabilizar e destruir contaminantes
Limpeza por injeção de ar	- ar é injetado formando bolhas. os contaminantes vão para a superfície para tratamento
Tratamento passivo	- construção de barreiras que permitam a passagem da água degradada e remoção de contaminantes

(continua)

(continuação)

Método	Descrição
Construção de "ilhas"	- através de processos geoquímicos e biológicos são construída acumular e remover metais. Pode-se utilizar filtração ou degrad
Adsorção/absorção	- adsorção no líquido através da concentração do soluto num ac concentração no volume total
Troca iônica	- remoção de íons da fase aquosa por troca iônica
Precipitação/coagulação/floculação	- transformação de contaminantes em sólidos insolúveis para p ou filtração

FONTE – FRTR, 2000

Dentre as várias alternativas existentes para a remoção de Mn das águas de abastecimento, a COPASA MG, em conjunto com a Companhia Vale do Rio Doce, vem estudando a possibilidade de remoção deste metal através da adsorção em um leito filtrante. Este leito consiste em uma mistura de minério oxidado de Mn com rejeito silicoso da concentração de minérios. Procedendo à filtração utiliza-se somente pré-cloração. Após os testes, os teores de Mn foram reduzidos de cerca de 2,0 mg/L de água bruta para valores abaixo de 0,1 mg/L, ou seja, dentro do limite recomendado pela portaria nº 36 do Ministério da Saúde, não tendo havido necessidade, após oito meses de operação, de regeneração do leito filtrante.

BERBENNI et al. (2000) avaliaram a remoção de manganês dissolvido no esgoto em águas subterrâneas. Os autores relatam que esta remoção depende do tempo do esgoto, do pH, da temperatura e do potencial redox. O processo de oxidação (biológico ou químico) do manganês é inibido em temperaturas menores que 14°C e, no inverno, é necessária a utilização de alternativas, como o ozônio ou o aquecimento da água.



*O
construtivismo
renegou
materiais
tradicionais
e elegeu
o ferro
e o aço
como a tônica
do séc. XX*

12

Conclusões e recomendações

O manganês é um elemento metálico essencial tanto para animais quanto para humanos. A deficiência deste é extremamente incomum no homem devido à dieta, que supre a quantidade requerida, e ao mecanismo de homeostase.

Efeitos sistêmicos, decorrentes da inalação de Mn, podem ocorrer em populações ocupacionalmente expostas. Na população em geral, estes efeitos podem surgir somente após a ingestão, intencional ou acidental, de quantidades consideráveis do metal. Pneumonia e efeitos não específicos no trato respiratório podem manifestar-se, tanto na população em geral quanto na ocupacionalmente exposta, em áreas associadas à emissão industrial (WHO, 1999).

12.1 Exposição ocupacional

Os sinais e sintomas dos efeitos no sistema nervoso central podem ocorrer quando os níveis ambientais de manganês estiverem num intervalo de 2-5 mg/m³. O nível mínimo de exposição-efeito não pode ser avaliado mas, considerando dados de estudos em animais e humanos, bem como a alta variabilidade da susceptibilidade ao Mn, é provavelmente menor que 1 mg/m³ (WHO, 1981).

Relação entre exposição-efeitos para a pneumonia e efeitos não específicos no trato respiratório, não pode ser estabelecida com os dados ocupacionais. Dados experimentais indicam um efeito local do dióxido de Mn, no trato respiratório, quando as concentrações ambientais são de 0,3-3,0 mg/m³. É possível que o conhecimento das características, tais como o tamanho das partículas e o tipo de composto de Mn, seja mais importante do que da quantidade (massa) do metal. Especial atenção deve ser dispensada à exposição concomitante a outros toxicantes, que podem agir sinergicamente com o Mn no trato respiratório (WHO, 1981).

Indivíduos com desordens psicológicas ou neurológicas são mais susceptíveis, não sendo considerados adequados para o desenvolvimento

de trabalhos associados à exposição ao Mn.

Estados de deficiências nutricionais podem predispor à anemia, aumentando a susceptibilidade ao manganês; indivíduos em tais estados devem estar sob vigilância (BENCKO, CIKRT, 1984). Na ausência de diagnóstico específico, o trabalhador deve estar sob triagem para os sintomas subjetivos e se submeter a exames clínicos, em intervalos regulares e freqüentes.

12.2 População em geral

Os dados epidemiológicos que demonstram concentrações menores que $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, geralmente encontradas em ambientes rurais e urbanos, não estão associadas ao aparecimento de efeitos na população.

Áreas próximas a indústrias de manganês, podem ter concentrações maiores que $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$; devido ao uso dos compostos orgânicos como aditivos para gasolina, os níveis ambientais do Mn tendem a aumentar.

Aumento da morbidade e da mortalidade por pneumonia e efeitos não específicos no trato respiratório na população em geral, foram associados ao aumento da exposição causado pela proximidade com indústrias de ligas.

Em virtude dos dados e considerando a possibilidade de um aumento da poluição ambiental, pelo uso dos compostos de Mn na gasolina, é recomendado que seja realizado um levantamento epidemiológico nas comunidades expostas a concentrações anuais médias acima de $1 \mu\text{g}$ de Mn/ m^3 (WHO, 1981). A combustão do MMT resulta na formação de óxidos inaláveis; todavia, os estudos dos efeitos da exposição a este composto, a longo prazo, são escassos (SWAN, 1999).

É muito importante remover da exposição pacientes que apresentam distúrbios neurológicos pré-clínicos ou sintomas de manganismo. Tratamento, como por exemplo quelação com EDTA, pode ser efetivo na remoção de Mn do organismo, não tendo, todavia, um efeito sobre os estágios avançados do manganismo. Níveis, considerados normais, de Mn no sangue e na urina são, respectivamente de $2-8 \mu\text{g}/\text{dL}$ e $0,1-0,8 \mu\text{g}/\text{dL}$, mas é necessário observar que os níveis nestes fluídos biológicos não parecem apresentar boa correlação com a severidade dos sintomas (WHO, 1999).

Referências bibliográficas

ADAM, C.; GARNIER-LAPLACE, L.; BAUDIN, J. P. Uptake from water, release and tissue distribution of ^{54}Mn in the rainbow trout (*Oncorhynchus mikisswalbaum*). **Environ. Pollut.**, Lisbon, v. 97, n. 1-2, p. 29-38, 1997.

ARMOUR, M. A. **Hazardous laboratory chemicals**: disposal guide. Boca Raton: CRC Press, 1996.

BARCELOUX, D. G. Manganese. **Clin. Toxicol.**, New York, v. 37, n. 2, p. 293-307, 1999.

BENCKO, V.; CIKRT, M. Manganese: a review of occupational and environmental toxicology. **J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. and Immunol.**, Prague, v. 28, n. 2, p. 139-148, 1984.

BERBENNI, P.; POLLICE, A.; CANZIANI, R.; STABILE, L.; NOBILI, F. Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated ground-waters. **Bioresour. Technol.**, Oxford, v. 74, p. 109-114, 2000.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. 1. ed. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000. p. 259-268.

BLACKMORE, G. Temporal and spatial biomonitoring of heavy metals in Hong Kong coastal waters using *Tetracrita squamosa*. **Environ. Pollut.**, Lisbon, v. 106, p. 273-283, 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 33, de 13 de janeiro de 1998. Dispõe sobre adoção de ingestão diária recomendada (IDR) de vitaminas, minerais e proteínas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 jan. 1998. Seção I-E, p. 5.

_____. 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.

BROWN, J. G.; BASSETT, R. L.; GLYNN, P. D. Analysis and simulation of reative transport of metal contaminants in ground water in Pinal Creek Basin, Arizona. **J. Hydrol.**, Amsterdam, v. 209, p. 225-250, 1998.

BUCHET, J. P.; MAGOS, C.; ROELS, H.; CEULEMANS, E.; LAUWERYS, R. Urinary excretion of homovanillic acid in workers exposed to manganese. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**, Berlin, v. 65, p. 131-133, 1993.

BURGER, J.; GOCHFELD, M. Growth and behavioral effects of early postnatal chromium and manganese exposure in Herring gull (*Larus argentatus*) chicks. **Pharmacol. Biochem. Behav.**, Phoenix, v. 50, n. 4, p. 607-612, 1995.

BURGESS, W. A. **Identificação de possíveis riscos à saúde do trabalhador nos diversos processos industriais**. 2. ed. Belo Horizonte: Ergo, 1995.

[CDC] CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. **Safe water system manual**. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/safewater/manual>>. Acesso em: 18 abr. 2001.

CEBURNIS, D.; VALIULIS, D. Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 226, p. 247-253, 1999.

[CESARS] CHEMICAL EVALUATION SEARCH AND RETRIEVAL SYSTEM. Ontario Ministry of the Environmental and Michigan Department of Natural Resources. Canadian Center for Occupational Health and Safety. Nov., 2000.

[CETESB] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Informações ambientais**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/InformacoesAmbientais/info_ambientais.htm>. Acesso em: 2 maio 2001.

CHANG, J.Y.; LIU, L-Z. Manganese potentiates nitric oxide production by microglia. **Mol. Brain Res.**, Amsterdam, v.68, p.22-28, 1999.

CHARERNTANYARAK, L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. **Wat. Sci. Tech.**, Oxford, Great Britain, v. 39, n. 10-11, p. 135-138, 1999.

[CHEMINFO] CHEMICAL INFORMATION. Canadian Center for Occupational Health and Safety. Nov., 2000.

[CIRC] CHEMICAL INCIDENT REPORTS CENTER. Disponível em: <<http://www.csb.gov/circ>>. Acesso em: 5 maio 2001.

COSTA, A. C. A.; MESQUITA, L. M. S.; TORNOVSKY, J. Batch and continuous heavy metals biosorption by a brown seaweed from a zinc producing plant. **Miner. Eng.**, Oxford, v. 9, n. 8, p. 811-824, 1996.

DAVIS, J. M. Methylcyclopentadienil manganese tricarbonyl: health risk uncertainties and research directions. **Environ. Health Perspect.**, Washington, v. 106 (suppl.1), p. 191-201, 1998.

_____; JARABEK, A. M.; MAGE, D. T.; GRAHAM, J. A. The EPA health risk assessment of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT). **Risk. Anal.**, v. 18, n. 1, p. 57-70, 1998.

[DNPM] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Manganês**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/suma2000/manganes>>. Acesso em: 30 mar. 2001.

FARGASOVÁ, A.; BEINROHN, E. Metal-metal interactions in accumulation of V^{5+} , Ni^{2+} , Mo^{6+} , Mn^{2+} and Cu^{2+} in under- and above-ground parts of *Sinapsis alba*. **Chemosphere**, Great Britain, v. 36, n. 6, p. 1305-1317, 1998.

FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; OSUNA-LÓPEZ, J. I.; PÁEZ-OSUNA, F. Gonadal maturation and trace metals in the mangrove oyster *Crassostrea corteziensis*: seasonal variation. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 231, p. 115-123, 1999.

[FRTR] FEDERAL REMEDIATION TECHNOLOGIES ROUNDTABLE. **Treatment of inorganics**. Disponível em: <<http://www.frtr.gov/matrix2>>. Acesso em: 18 abr. 2001.

GENNART, J-P.; BUCHET, J-P.; ROELS, H.; GHYSELEN, P.; CEULEMANS, E.; LAUWERYS, R. Fertility of male workers exposed to cadmium, lead or manganese. **Am. J. Epidemiol.**, Baltimore, v. 135, n. 11, p. 1208-1219, 1992.

GREGER, J. L. Dietary standards for manganese: overlap between nutritional and toxicological studies. **J. Nutr.**, Philadelphia, v. 128, ISS2 Suppl, p. 368-371, 1998.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Manganese**. National Library Medicine. Canadian Center for Occupational Health and Safety 2000-4 (November, 2000).

HICKEY, C. W.; HOPER, D. S.; BUCKLAND, S. J. Metal concentrations of resident and transplanted freshwater mussels *Hyridella menziesi* (Unionacea: Hyriidae) and sediments in the Waikato River, New Zealand. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 175, p. 165-177, 1995.

JARVISALO, J.; OLKINUORA, M.; KIILUNEN, M.; KIVISTO, H.; RISTOLA, P.; TOSSAVAINEN, A.; AITIO, A. Urinary and blood manganese in occupationally non exposed populations and in manual metal arc welders of mild steel. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**, Berlin, v. 63, p. 495-501, 1992.

JOOSTE, S.; THIRION, C.- An ecological risk assessment for a south African acid mine drainage. **Wat. Sci. Tech.**, Oxford, Great Britain, v. 39, n. 10/11, p. 297-303, 1999.

KONDAKIS, X. G.; MAKRIS, N.; LEOTSINIDIS, M.; PRINO, M.; PAPAPETROPOULOS, T. Possible effects of high manganese concentration in drinking water. **Arch. Environ. Health**, Chicago, v. 44, n. 3, p. 175-178, 1989.

LANDER, F.; KRISTIANSEN, J.; LAURITSEN, J. M. Manganese exposure in foundry furnacemen and scrap recycling workers. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**, Berlin, v. 72, p. 546-550, 1999.

LAUWERYS, R. R. Occupational toxicology. In: KLAASEN, C. D. (Ed.) **Casarett & Doull's toxicology: the basic science of poisons**. 5th ed. New York: Mc Graw Hill, 1996.

LEEUEWEN, F. X. R. van. Safe drinking water: the toxicologist's approach. **Food and Chem. Toxicol.**, Oxford, v. 38, p. S51-S58, 2000.

LORANGER, S.; TÉTRAULT, M.; KENNEDY, G.; ZAYED, J. Manganese and other trace elements in urban snow near an expressway. **Environ. Pollut.**, Lisbon, v. 92, n. 2, p. 203-211, 1996.

MENA, I. Manganese. In: WALDRON, H. A. (Ed.) **Metals in the environment**. 1st ed. London: Academic Press, p. 199-220, 1980.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY HEALTH. **Pocket guide to chemical hazards**. Canadian Centre for Occupational and Safety health. Nov., 2000.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY HEALTH. **Manual of analytical methods (NMAM)**. 4th ed. Method 8005 elements in blood or tissue, 1994.

_____. **Manual of analytical methods (NMAM)**. 4th ed. Method 8310 metals in urine, 1994.

NORMANDIN, L.; KENNEDY, G.; ZAYED, J. Potential of dandelion (*Taraxacum officinale*) as a bioindicator of manganese arising from the use of MMT in unleaded gasoline. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 239, p. 165-171, 1999.

PASTOR, T. J.; PASTOR, F. T. The role of manganese (IV) compounds oxidants-a review. **Talanta**, London, v. 52, p. 959-970, 2000.

PATTERSON, J. W.; PASSINO, R. **Metals speciation, separation and recovery**. New York: Lewis Publishers, 1995.

RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, T. J.- Plant uptake of cadmium, zinc, and manganese in soils amended with sewage sludge and city compost. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, New York, v. 61, p. 347-354, 1998.

RESENDE, P. C.; BARRADO, F. S.; MARTINS, A. H. Sulfuric activation of a Brazilian manganese ore for heavy metals removal. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 51, p. 325- 333. 1999.

ROGERS, H. W. Incinerator air emissions - inhalation exposure perspectives. **J. Environ. Health**, Denver, v. 58, n. 5, p. 22-29, 1995.

RVELS, H.; LAUWERYS, R.; GENET, P.; SARHAN, M. J.; FAYS, M.; HANOTIAN, I.; BUCHET, J-P. Relationship between external and internal parameters of exposure to manganese in workers from manganese oxide and salt producing plant. **Am. J. Ind. Med.**, New York, v. 11, p. 297-305, 1987.

SCHNEIDER, S.; SUSIE, P. Final report - an investigation of health hazards on a new construction project. April, 1993. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/elcosh>>. Acesso em: 18 abr. 2001.

SIERRA, P.; CHAKRABARTI, S.; TOUNKARA, R.; LORANGER, S.; KENNEDY, G.; ZAYED, J. Bioaccumulation of manganese and its toxicity in feral pigeons (*Columba livia*) exposed to manganese oxide dust (Mn_3O_4). **Environ. Res.** (section A), New York, v. 79, p. 94-101, 1998.

SIQUEIRA, M. E. P. B. **Avaliação do ácido homovanílico urinário a da adenosina desaminase plasmática como índice de exposição ocupacional ao manganês**. 1984. 243.f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SIQUEIRA, M. E. P. B.; MORAES, E. C. F. Aspectos toxicológicos da exposição ao manganês. **Rev. Bras. Saúde Ocup.**, São Paulo, v. 51, n. 13, p. 28-36, 1985.

_____; HIRATA, M. H.; ABDALLA, D. S. P. Studies on some biochemicals parameters in human manganese exposure. **Med. Lav.**, Milan, v. 82, n. 6, p. 504-509, 1991.

SKC International Customer Service in Eighty Four, PA, USA-2000-2001. **Comprehensive Catalog and Air Sampling Guide**. p. 95-145.

STEENKAMP, V.; ARB, M. von; STEWART, M. J. Metal concentrations in plants and urine from patients treated with traditional remedies. **Forensic Sci. Int.**, Lausanne, v. 114, p. 89-95, 2000.

STUETZ, R. M.; GREENE, A. C.; MADGWICK, J. C. The potential use of manganese oxidation in treating metal effluents. **Miner. Eng.**, Oxford, v. 9, n. 12, p. 1253-1261, 1996.

STUPAR, J.; DOLINSEK, F. Determination of chromium, manganese, lead and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochim. Acta Part B**, Oxford, v. 51, p. 665-683, 1996.

SWAN, H. B. Speciation and quantification of organic manganese compounds in gasoline by gas chromatography atomic emission spectroscopy. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, New York, v. 63, p. 491-498, 1999.

TAYLOR, D. M.; LIYANAGE, J. A.; WILIAMS, D. R.; HARDING, K. G. A new approach to monitoring trace element concentrations and speciation in wounds and wound fluids. **Appl. Radiat. Isot.**, Oxford, v. 49, n. 5/6, p. 677-679, 1998.

TERESA, M.; VASCONCELOS, S. D.; TAVARES, H. M. F. Trace element concentrations in blood and hair of young apprentices of a technical-professional school. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 205, p. 189-199, 1997.

TEVES, M. L. U. **Lixo urbano contaminação por resíduos de tintas e vernizes**. São Paulo: Fundacentro, 2001.

TINGGI, U.; REILLY, C.; PATTERSON, C. Determination of manganese and chromium in foods by atomic absorption spectrometry after wet digestion. **Food Chem.**, New York, v. 60, n. 1, p. 123-128, 1997.

THORNTON, I. **Metals in the global environment**. 1st ed. Ottawa: Int. Council on Metal and the Environment, 1995.

UREN, A.; SERIFOGEN, A.; SARIKAHYA, Y. Distribution of elements in honeys and effect of a thermoelectric power plant on the element contents. **Food Chem.**, New York, v. 61, n. 1/2, p. 185-190, 1998.

[USEPA] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water standards and health advisories**. Disponível em <<http://www.epa.gov/ehtpages/wdrinkingwaters.html>>. Acesso em 12 maio 2001.

_____. **Manganese and its compounds**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/manganes.html>>. Acesso em: 26 fev. 2001.

_____. **Federal register document**. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 7 maio 2001.

VEYSSEYRE, A.; VELDE, K. van de; FERRARI, C.; BOUTRON, C. Searching for manganese pollution from MMT anti-knock gasoline additives in snow from central Greenland. **Sci. Total Environ.**, Amsterdam, v. 221, p. 149-158, 1998.

WEIGERT, W.; RATTMANN, C. A. Utilização de orto-poliofosfato no tratamento de água (para eliminação) suja (água vermelha) e redução de incrustações na rede de distribuição. **Revista Técnica da Sanepar**, v. 7, n. 7, p. 61-67, 1997. (resumo).

[WHO] WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Manganese**. Geneva, 1981. (Environmental Health Criteria 17).

_____. **Copper**. Geneva, 1998. (Environmental Health Criteria 200).

_____. Concise International Chemical Assessment Document nº 12. **Manganese and its compounds**. Geneva, 1999.

_____. **Guidelines for drinking water**. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health>. Acesso em: 14 maio 2001.

YIIN, S-J.; LIN, T-H.; SHIH, T-S. Lipid peroxidation in workers exposed to manganese. **Scand. J. Work Environ. Health**, Helsinki, v. 22, p. 381-386, 1996.

ZAYED, J.; GERIN, M.; LORANGER, S.; SIERRA, P.; BÉGIN, D.; KENNEDY, G. Occupational and environmental exposure of garage workers and taxi drivers to airborne manganese arising from the use of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, Akron, v. 55, n. 1, p. 53-58, 1994.

ZAYED, J.; VYSKOCIL, A.; KENNEDY, G. Environmental contamination and human exposure to manganese- contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in unleaded gasoline. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**, Berlin, v. 72, p. 7-13, 1999.

ZORPAS, A. A.; CONSTANTINIDES, A. G.; VLYSSIDES, A. G.; HARALAMBOUS, I.; LOIZIDOU, M. Heavy metals uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. **Bioresour. Technol.**, Oxford, v. 72, p. 113-119, 2000.

