

Ministério da Saúde

FIOCRUZ

Fundação Oswaldo Cruz



ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA
SERGIO AROUCA
ENSP

***“Determinação dos níveis de estanho em fluidos biológicos de população
exposta ambientalmente na Vila Massangana, RO”***

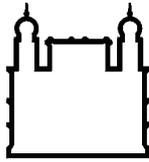
por

Sayonara Vieira de Azevedo

*Dissertação apresentada com vistas à obtenção do título de Mestre em
Ciências na área de Saúde Pública.*

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Ramos Moreira

Rio de Janeiro, julho de 2009.



Ministério da Saúde

FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz



Esta dissertação, intitulada

***“Determinação dos níveis de estanho em fluidos biológicos de população
exposta ambientalmente na Vila Massangana, RO”***

apresentada por

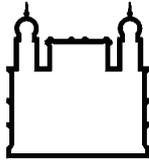
Sayonara Vieira de Azevedo

foi avaliada pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Dr.^a Rejane Corrêa Marques

Prof.^a Dr.^a Élide Azevedo Hennington

Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Ramos Moreira – Orientadora



Ministério da Saúde

FIOCRUZ

Fundação Oswaldo Cruz



ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA
SERGIO AROUCA
ENSP

A U T O R I Z A Ç Ã O

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processos fotocopiadores.

Rio de Janeiro, 09 de julho de 2009.

Sayonara Vieira de Azevedo

CG/Fa

Catálogo na fonte
Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica
Biblioteca de Saúde Pública

A994 Azevedo, Sayonara Vieira de
Determinação dos níveis de estanho em fluidos biológicos de
população exposta ambientalmente na Vila Massangana, RO. /
Sayonara Vieira de Azevedo. Rio de Janeiro: s.n., 2009.
xviii,98 f., il., tab., graf.

Orientador: Moreira, Maria de Fátima Ramos

Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio
Arouca, Rio de Janeiro, 2009

1. Estanho-sangue. 2. Estanho-urina. 3. Estanho-toxicidade.
4. Exposição Ambiental. 5. ET AAS. I. Título.

CDD - 22.ed. – 546.31098175

Dedico este trabalho

À Deus por me iluminar em todos os momentos.

À minha família pela ajuda, compreensão, estímulo e atenção que foram indispensáveis para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao meu irmão, Anderson Vieira de Azevedo pelo constante incentivo.

À minha mãe Terezinha Vieira que é meu grande referencial de determinação, que mesmo diante de uma deficiência visual, consegue enxergar o mundo de uma forma única e ao meu pai, José Aurélio N. Azevedo, que mesmo não estando entre nós, é o grande responsável por aquilo que eu sou e o pelo que pretendo ser.

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Maria de Fátima Ramos Moreira, pela dedicação, orientação e pelo estímulo na realização deste trabalho.

Ao Prof Dr Reinaldo Calixto de Campos pela coorientação e apoio.

A todos os professores do curso de Mestrado em Saúde Pública do ano de 2007/2008, em especial, a querida Drª Carmem Lúcia Marinho pelo carinho, incentivo e dedicação. À Drª Ana Maria C. Braga e Drª Elida Hennington pelas inúmeras sugestões e pelo carinho. À Drª Cristina Guilam, Drª Paula Sarcinelli e Drª Rita Mattos pela dedicação, apoio e pelas informações fornecidas durante as aulas.

Às professoras Dra. Cristina Baptista e Dra. Marisa Moura pelas sugestões na etapa de qualificação.

A todos os queridos amigos do curso de Mestrado do Programa de Saúde Pública da Escola Nacional de Saúde Pública do ano de 2007, em especial, Afrânio Gomes Junior, Ana Luiza Michel, Francisco Joca, Isabele Campos, Luciana Amaral, Priscilla Germano, Wilma Moutinho pelos inúmeros momentos divertidos, pelos conselhos, pela amizade, pelo carinho que irão ficar guardados para sempre.

Aos amigos do Laboratório de Toxicologia do Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH), em especial, ao Setor Indicadores de Efeito.

Aos amigos que fizeram parte do Setor Metais (CESTEH), Aline Martins, Beatriz Frauches, Cristiane Assis, Diego Destefani, Geiza Lopes, Jacqueline Evangelista, Leandro Carvalho, Monique Mello pelos ensinamentos, dedicação e carinho. Ao amigo Renato Borges (DSSA) e aos amigos do Setor Metais (CESTEH), Débora Lima, Fernanda Baptista, Regina Aderne, Thalita Dallapícula pelo apoio, incentivo, carinho e amizade.

Aos amigos e colegas que participaram direta ou indiretamente deste trabalho, Anna Carolina Magdaleno, Jacqueline Dun, Mauro Matsuura e Vinício de Castro pelo apoio em vários momentos.

À Monica Medeiros pela colaboração na análise estatística dos dados e pelo carinho.

Aos funcionários da secretaria de pós graduação da Escola Nacional de Saúde Pública, em especial, Juliana Alves, Fábio Balbino e Lílian Messerschmidt pelo carinho e atenção.

Aos funcionários da secretaria do CESTEh, Cristiane Rocha, Manoel Gino, Isolda Mendes, Monica Silva e a funcionária Lucineide Martins pelo auxílio.

Aos colegas do Centro de Toxicologia e Saúde Ambiental (CETSA) da Universidade Federal de Rondônia (UNIR): Aldecira Pinheiro, Prof^a Elaine Maria de Santana, Igor Hitiro Ito, Katiane Guedes, Lucelia Bueno, Tainara Ferrugem pelo apoio e carinho.

À Dr^a Rejane Marques e ao Dr José Garrofe Dórea pelo incentivo e pelo apoio financeiro indispensáveis para a realização de parte desse trabalho.

Aos amigos Fabiane Feder, Jarbas Brito dos Passos, Jeter Issac Pinto, Karime Calderaro, Karina Calderaro, Pedro Paulo Cabral Filho, Susana Nunes da Rocha pela sincera amizade em todos os momentos.

A todas as pessoas que me auxiliaram de alguma forma.

A Escola Nacional de Saúde Pública e a CAPES pelo auxílio financeiro.

“Eu creio em Deus... que se revela na harmonia ordenada do Universo. Eu creio que a inteligência está manifestada em toda natureza. A base do trabalho científico é a convicção de que o mundo é a entidade ordenada e compreensível e não uma coisa ao acaso”.

Einstein

Sumário

	PÁG.
RESUMO	xv
ABSTRACT	xviii
I - INTRODUÇÃO	1
II - OBJETIVOS	4
III - JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	5
IV - ESTANHO E SUAS CARACTERÍSTICAS	6
IV.1 - Histórico	6
IV.2 - Identificação do estanho e seus compostos	7
IV.2.1 - Sinônimos, fórmulas químicas e estruturas químicas.....	7
IV.2.2 - Identificadores.....	8
IV.2.3 - Propriedades físico-químicas.....	9
IV.3 - Ocorrência, distribuição e transformação no meio ambiente.....	11
IV.3.1 - Gênese e ocorrência na natureza.....	11
IV.3.2 - Transporte, Distribuição e transformação no meio ambiente.....	11
IV.4 - Atividade estanífera no Brasil	13
IV.5 - Principais usos e aplicações	16
IV.5.1 - Estanho metálico.....	16
IV.5.2 - Ligas de estanho.....	16
IV.5.3 - Estanho inorgânico.....	17
IV.5.4 - Estanho orgânico.....	17
IV.6 - Exposição Humana	20
IV.7 - Toxicocinética	24
IV.7.1 - Absorção.....	24
IV.7.1.1 - <i>Inalação</i>	24
IV.7.1.2 - <i>Ingestão</i>	25
IV.7.1.3 - <i>Dérmica</i>	26
IV.7.2 - Distribuição.....	26

IV.7.3 - Metabolismo.....	28
IV.7.4 - Eliminação e excreção.....	28
IV.8 - Toxicodinâmica.....	30
V - MONITORAMENTO BIOLÓGICO NA AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO.....	34
VI - TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE ESTANHO.....	37
VI.1 - Espectrometria de absorção atômica no forno de grafite.....	38
VII - MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
VII.1-Área de estudo.....	41
VII.2 - População de estudo.....	46
VII.2.1 - Critérios de seleção da população alvo.....	46
VII.2.2 - Coleta de dados.....	46
VII.2.3 - Coleta e conservação das amostras.....	47
VII.3- Experimental.....	47
VII.3.1 - Descontaminação de material.....	47
VII.3.2 - Reagentes e soluções.....	48
VII.3.3 - Instrumental.....	48
VII.3.4 - Preparação das amostras.....	49
VIII - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
VIII.1-Validação de metodologia.....	51
VIII.1.1 - Programa de temperatura.....	51
VIII.1.1.1 - Introdução da amostra e do modificador.....	51
VIII.1.1.2 - Pirólise e Atomização.....	52
VIII.1.2 - Estudo da massa do modificador.....	54
VIII.1.3 - Diluente.....	56
VIII.1.3.1 - <i>Urina</i>	56
VIII.1.3.2 - <i>Sangue</i>	57
VIII.1.4 - Diluição.....	58
VIII.1.4.1 - <i>Urina</i>	58
VIII.1.4.2 - <i>Sangue</i>	59

VIII.1.5 -Linearidade.....	60
VIII.1.6 - Sensibilidade e Razão de Sensibilidades.....	61
VIII.1.7 - Limite de Detecção.....	63
VIII.1.8 - Limite de Quantificação.....	64
VIII.1.9 - Exatidão.....	65
VIII.2- População de Vila Massangana.....	66
VIII.2.1 - Perfil do local.....	66
VIII.2.2 - Perfil da população.....	67
VIII.2.2.1 - <i>Gênero</i>	67
VIII.2.2.2 - <i>Procedência</i>	67
VIII.2.2.3 - <i>Faixa Etária</i>	67
VIII.2.2.4 - <i>Grau de Escolaridade</i>	68
VIII.2.2.5 - <i>Hábitos</i>	69
VIII.2.2.6 - <i>Tempo de exposição ambiental</i>	69
VIII.2.2.7 - <i>Atividades exercidas</i>	69
VIII.2. 3 - Possíveis fontes de exposição a estanho na população.....	70
VIII.3- Perfil do grupo controle.....	71
VIII.4 - Resultados encontrados nas populações.....	72
VIII.5 - Análise estatística.....	75
VIII.6 - Entrega dos resultados a população.....	76
IX – CONCLUSÕES.....	77
X - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
XI – ANEXOS.....	88
XI.1 – Termo de consentimento livre e esclarecido.....	89
XI.2 - Questionário.....	92

Índice de Figuras

	PÁG.
Figura 1 – Minério de cassiterita	14
Figura 2 - Extração do minério de cassiterita com lavra mecanizada	15
Figura 3 - Principais fontes de exposição humana aos compostos organoestanhosos....	23
Figura 4 - Cinética do estanho no homem	29
Figura 5 - Esquema do efeito de exposição a substâncias químicas.....	36
Figura 6 - Estado de Rondônia, destacando o município de Monte Negro.....	43
Figura 7 - Mapa evidenciando o município de Monte Negro, RO.....	44
Figura 8 - Localização das linhas do município de Monte Negro, Rondônia.....	45
Figura 9 - Curvas de pirólise e de atomização do sangue	53
Figura 10 - Curvas de pirólise e de atomização da urina	53
Figura 11 - Curvas analíticas para estanho em urina utilizando as diferentes massas de modificador estudadas.	55
Figura 12 - Curvas analíticas para estanho em sangue utilizando as diferentes massas de modificador estudadas.....	55
Figura 13 - Influência do diluente sobre o sinal atômico do estanho na urina e atenuação de fundo.....	56
Figura 14 - Influência do diluente sobre o sinal atômico do estanho no sangue e atenuação de fundo.....	57
Figura 15 - Influência do fator de diluição sobre o sinal de estanho na urina em Triton 0,1% (v/v)	58
Figura 16 - Influência do fator de diluição sobre o sinal de estanho na sangue em Triton 0,1% (v/v)	59
Figura 17 - Linearidade – curvas analíticas para estanho preparadas com o diluente Triton 0,1% (v/v).....	60
Figura 18 - Residência típica encontrada na Vila Massangana, Monte Negro, RO.....	66
Figura 19 - Faixa etária da população entrevistada.....	68
Figura 20 - Grau de escolaridade da população entrevistada	68

Índice de Tabelas

	PÁG.
Tabela 1 - Identificação química de compostos de estanho.....	8
Tabela 2 - Propriedades físico-química de compostos de estanho	10
Tabela 3 - Comparação da produção de cassiterita na província estanífera de Rondônia nos anos de 1962 a 1980.....	13
Tabela 4 - Utilização industrial do estanho metálico, ligas de estanho, compostos inorgânicos e compostos orgânicos de estanho.....	18
Tabela 5 - Concentração de estanho em alimentos e tecidos humanos.....	21
Tabela 6 - Técnicas para a determinação de estanho.....	37
Tabela 7 - Métodos analíticos para a determinação de estanho em sangue e urina.....	38
Tabela 8 - Programa de temperatura para a determinação de estanho em sangue e urina...51	
Tabela 9 - Sensibilidade e razão de sensibilidades.....	62
Tabela 10 - Valores experimentais e esperados.....	65
Tabela 11 - Concentração de estanho em sangue e urina dos indivíduos expostos ambientalmente na Vila Massangana.....	73
Tabela 12 - Determinação de estanho em sangue e urina no grupo controle.....	74

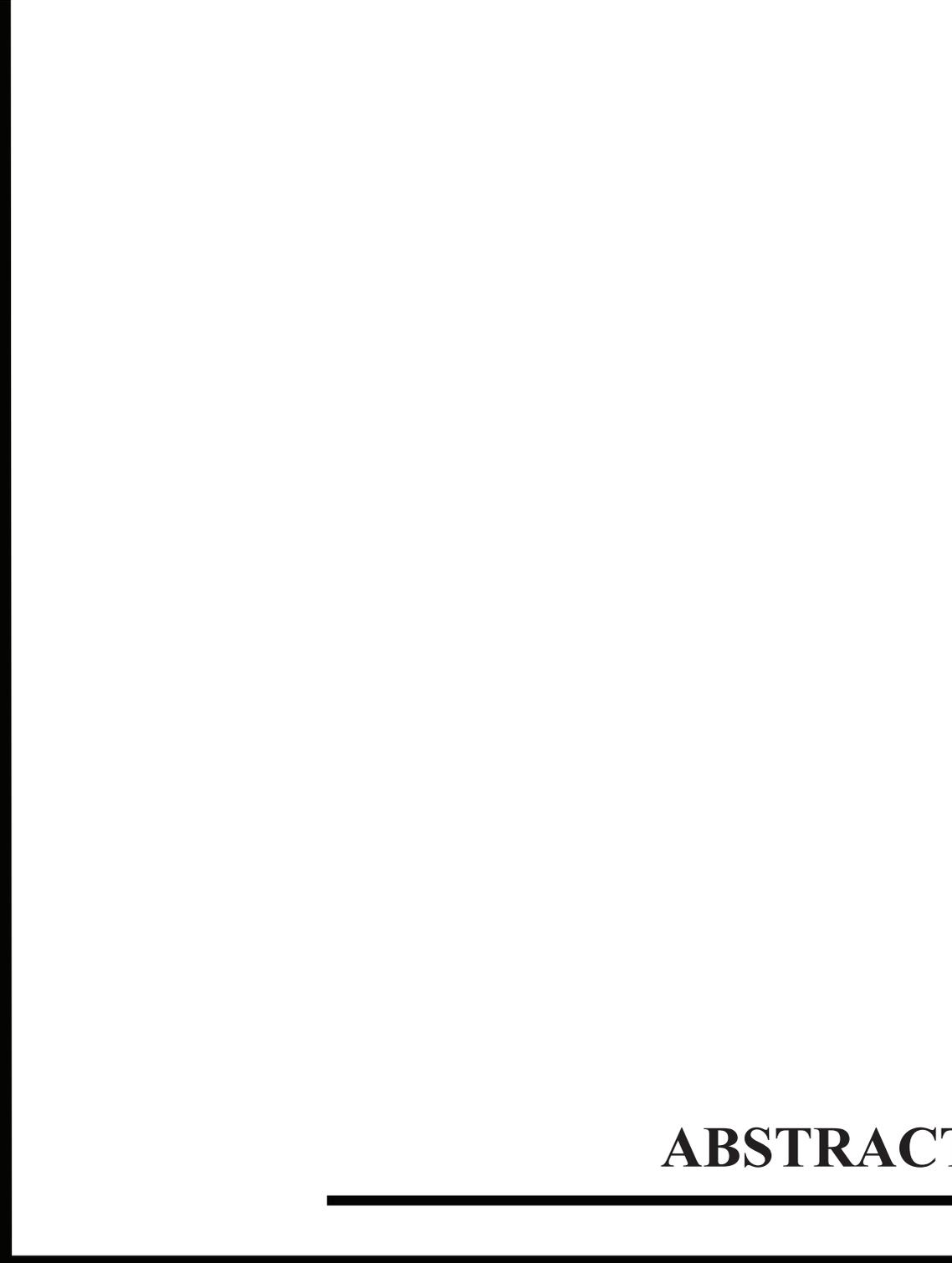
Índice de Abreviaturas

BG	<i>Background</i> (fundo)
CH ₃ SnCl ₃	cloreto de metil estanho
EDL	lâmpada de descarga sem eletrodo
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica
Fe	ferro
HNO ₃	ácido nítrico
ICP-MS	Plasma Acoplado Indutivo / Espectroscopia de Massa
iSn	estanho inorgânico
mg	miligrama
Mg	magnésio
ng/mL	nanograma por mililitro
NHANES III	National Health and Nutrition Examination Survey
OMS	Organização Mundial de Saúde
oSn	estanho orgânico
P.A.	Para Análise
Pd	paládio
pg	picograma
S	enxofre
Sn	estanho
Sn(OH) ₂	hidróxido de estanho
Ta	temperatura de atomização
Tp	temperatura de pirólise
µg/L	micrograma por litro

RESUMO

RESUMO

O estanho é um elemento natural na crosta terrestre, amplamente utilizado na indústria pelo baixo ponto de fusão, formação de ligas, resistência à corrosão e oxidação. A exposição ao metal e seus compostos pode produzir diversos efeitos nos sistemas neuro, hemato e imunológicos, além de danos ao fígado e rins, entre outros. O objetivo desse trabalho foi a avaliação da exposição ao estanho dos indivíduos residentes na Vila Massangana. Para tal, metodologias para determinação do estanho em sangue e urina foram desenvolvidas (ET AAS). A mesma temperatura ótima de pirólise (1300°C) foi alcançada com ambas as matrizes, enquanto que a de atomização ficou em 2100°C e 2200°C para sangue e urina, respectivamente. A maior sensibilidade foi alcançada na diluição de 7X para sangue, bem como 5X na urina, ambos diluídos em Triton X-100 0,1% (v/v). A eficiência de três diferentes massas do modificador a base de Pd e Mg foi estudada e a melhor sensibilidade foi encontrada com 10µg Pd + 6µg Mg e 15µg Pd + 10µg Mg para ambas as matrizes. O estanho se mostrou linear até a faixa de 50 µg Sn L⁻¹ para curvas em sangue e urina, que mostraram a existência de efeito de matriz, 0,81 ± 0,06 e 1,32 ± 0,04, respectivamente. O limite de detecção (3σ) calculado para a urina foi 0,8 ± 0,1 µg L⁻¹ e, para o sangue total, ficou em 2,7 ± 0,5 µg L⁻¹, o que permite a determinação de estanho em sangue e urina de pessoas não expostas ambientalmente. A exatidão foi verificada pela análise de materiais de referência. Para a urina, foi utilizada a amostra *Seronorm Urine* (54,6 ± 2,7 µg L⁻¹), tendo como resultado 54,3 ± 1,6, enquanto que o *Contox I Serum* (3,0 ± 2 µg L⁻¹) foi utilizado para o sangue, cujo resultado foi 2,90 ± 1,2. Após a validação, a concentração de estanho foi determinada em amostras de sangue e urina de 22 indivíduos (sangue: 10,5 ± 1,7 µg L⁻¹; urina; 3,2 ± 1,1 µg L⁻¹) da população de Vila Massangana e 11 pessoas (sangue: 8,4 ± 1,2 µg L⁻¹; urina; 1,0 ± 0,5 µg L⁻¹) do grupo controle. Houve diferença estatisticamente significativa (p<0,05) entre esses dois grupos, mostrando a existência de exposição ambiental.



ABSTRACT

ABSTRACT

Tin is a natural element in the earth's crust, widely used in industry due to some characteristics like low melting point, production of alloys and resistance to corrosion and oxidation. Exposure to tin metal and its compounds may produce different effects on neural, hemato and immunological systems as well as damage to the liver and kidneys, among others. The aim of this work was the exposure assessment to tin for the population from Vila Massangana. To this end, methodologies for the determination of tin in blood and urine were developed (ET AAS). The same optimum pyrolysis temperature (1300°C) were achieved with both matrices, while the optimum atomization temperature was 2100°C and 2200°C for blood and urine, respectively. The highest sensitivity was achieved in the dilution of 7X for blood and urine 5X, both diluted in 0.1% (v / v) Triton X-100. The efficiency of three different masses of the modifier (Pd and Mg) was studied and the best sensitivity was reached using 10 µg Pd + 6 µg Mg and 15 µg Pd + 10 µg Mg for both matrices. Tin showed linearity up to 50 µg Sn L⁻¹ for curves in blood and urine, which showed the existence of the matrix effects, 0.81 ± 0.06 e 1.32 ± 0.04, respectively. The limit of detection (3σ) was 0.8 ± 0.1 µg L⁻¹ for urine and 2.7 ± 0.5 µg L⁻¹ for whole blood, which allows the determination of tin in blood and urine of the population not exposed environmentally. The accuracy was verified by analysis of reference materials. For urine, *Seronorm Urine* (54.6 ± 2.7 µg L⁻¹) was used and the result was 54.3 ± 1.6, while *Contox I Serum* (3,0 ± 2 µg L⁻¹) was used for blood, resulting in 2.9 ± 1.2 µg L⁻¹. After validation, tin concentration was determined in whole blood and urine samples of 22 individuals (blood: 10.5 ± 1.7 µg L⁻¹, urine: 3.2 ± 1.1 µg L⁻¹) living in Vila Massangana and 11 people (blood: 8.4 ± 1.2 µg L⁻¹; urine: 1.0 ± 0.5 µg L⁻¹) in the control group. There was a statistically significant difference (p <0.05) between these two groups, showing the existence of environmental exposure. There was a statistically significant difference (p <0.05) between these two groups, showing the existence of environmental exposure.



INTRODUÇÃO

I- INTRODUÇÃO

O estanho (Sn) é um metal de ocorrência natural, obtido de minérios como a cassiterita (SnO_2) ou polimetálicos ¹. Na natureza, o estanho pode se combinar com outros elementos para formar os compostos inorgânicos de estanho e, da mesma forma, com o carbono, originando os organoestanhos ². O estanho e seus derivados podem ser encontrados no ar, água e solo, próximos às rochas, minas e indústrias ^{2,3,4}.

O estanho é amplamente utilizado na indústria, por possuir características tais como baixo ponto de fusão, afinidade em formar ligas, resistência à corrosão e oxidação ^{2, 5}. Contudo, é um elemento pouco estudado, principalmente no que se refere às matrizes biológicas como sangue e urina ⁶.

Industrialmente importante, os compostos de estanho podem ser categorizados como inorgânico e orgânico. Os compostos inorgânicos de Sn (iSn) são encontrados em pequenas quantidades na crosta terrestre e utilizados como pseudo-pigmento para tintas, em pasta dental, perfume, sabão, aditivos de alimentos e tinturas ^{1, 2, 5}. As principais aplicações comerciais dos compostos orgânicos (oSn) são em estabilizadores de PVC, pesticidas de uso agrícola, agentes conservantes (de madeira, algodão e papel), na indústria de vidros e agente antiincrustante para uso náutico ^{1, 7, 8, 9}. O Sn metálico é usado no revestimento protetor de latas para alimentos, bebidas e aerossóis. Está presente em ligas tais como latão, bronze e peltre, e alguns materiais de solda ^{2,5}.

O estanho, assim como outros elementos traço, ocorre naturalmente no solo, em baixas concentrações e em formas não prontamente disponíveis para o homem em sua maioria ¹⁰. Entretanto, algumas atividades como a mineração disponibilizam o metal para o ambiente. Segundo Sakuma ¹¹, as atividades de mineração são potencialmente poluidoras, além de contribuírem para a contaminação do entorno das minas. Em função de suas características específicas, alguns metais podem apresentar risco efetivo ou potencial à saúde humana ¹⁰.

A exposição ao Sn e seus compostos pode produzir diversos efeitos tais como neuro, hemato e imunológicos. Os iSn podem causar pneumoconiose não fibrogênica e efeitos gastrointestinais, enquanto que os oSn inibem a síntese do heme oxigenase, podendo também ser genotóxicos. Causam ainda irritação severa e queimação na pele, quando absorvidos por esta via. Outros efeitos são danos renais e hepáticos ².

A avaliação dos riscos à saúde determina a relação entre a exposição e os efeitos adversos, e é definida como a medida da concentração de uma substância química presente no ambiente (monitoramento ambiental) e/ou no organismo (monitoramento biológico)¹². O monitoramento biológico (MB) é de extrema importância, pois consiste na medida e quantificação de substâncias químicas, ou de seus metabólitos, em tecidos, secreções, excreções, ar expirado ou em quaisquer combinações, conduzidas para avaliar exposições e riscos à saúde, comparadas com referências apropriadas, que são os limites biológicos de exposição. Uma vez que muitos metais permanecem no organismo por um tempo considerável após a exposição, o MB pode fornecer informações sobre exposições ocorridas no passado¹³.

Dessa forma, com intuito de se prevenir possíveis danos à saúde, principalmente do homem, indicadores biológicos de dose interna são utilizados com o objetivo de demonstrar e quantificar a exposição e absorção de xenobióticos. Esses indicadores podem refletir a dose da substância no sítio de ação, a dose armazenada em um ou em vários compartimentos ou aquela recentemente absorvida^{13,14}.

Estudos relacionando o estanho à saúde humana são incipientes, devido à escassez de experimentos em fluidos biológicos de interesse, como o sangue e a urina⁶. Na literatura sobre os efeitos do estanho no organismo humano é escassa. Por outro lado, no Brasil, a carência de estudos e de informações referentes à exposição a este metal gera a necessidade da realização de pesquisas que possam embasar futuros programas de ação preventiva, essenciais para a proteção da saúde da população exposta.

A contaminação ambiental por estanho é pouco estudada, principalmente no que se refere às populações ambientalmente expostas, como aquela existente em Vila Massangana (Monte Negro, RO), situada numa área de mineração de cassiterita. Além do garimpo existe uma indústria de beneficiamento de estanho na própria vila. Dessa forma, faz-se necessária a realização de estudos que possam relacionar a exposição a esse metal com os possíveis efeitos à saúde.

A técnica da espectrometria de absorção atômica eletrotérmica é muito utilizada na determinação de metais traço em matrizes biológicas por ser sensível, exata, precisa e de custo relativamente baixo¹⁵. Por isso, foi a escolhida para a determinação dos níveis de estanho no sangue e urina da população residente na Vila Massangana, aliada a disponibilidade de um espectrômetro no laboratório.

II – OBJETIVOS

II.1 - Objetivo Geral

Avaliar a exposição ao estanho nos indivíduos residentes na Vila Massangana, município de Monte Negro, Rondônia.

II.2 - Objetivos Específicos

- Estabelecer metodologias analíticas para determinação de estanho em sangue total e urina, através da espectrometria de absorção atômica eletrotérmica;
- Aplicar as metodologias padronizadas em amostras de fluidos biológicos dos indivíduos controle e expostos;
- Correlacionar, através de método estatístico, os níveis encontrados do metal para os indicadores de exposição entre controles e expostos;

III – JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

A maioria das informações sobre os efeitos à saúde do estanho metálico e seus compostos orgânico e inorgânico em humanos é proveniente de estudos realizados com indivíduos expostos ocupacionalmente e exposições acidentais. A caracterização da exposição nos relatos com humanos geralmente é escassa. Estudos têm sido conduzidos sobre os efeitos do estanho e seus compostos em uma variedade de espécies animais, fundamentalmente roedores, principalmente pela rota oral. Estudos em animais de laboratório mostram que a exposição a Sn e compostos pode produzir uma grande variedade de efeitos adversos. Entretanto, não se tem conhecimento se a exposição humana aos níveis de estanho normalmente encontrados no ambiente causaria efeitos similares.

A literatura sobre a toxicocinética e toxicodinâmica do estanho em humanos é escassa. Estudos que relacionam o estanho a saúde humana é incipiente, devido à carência de experimentos em amostras biológicas como sangue e urina. Assim sendo, faz-se necessária a realização de pesquisas com as populações expostas ao estanho para avaliação dos riscos da exposição. A possibilidade de se relacionar, futuramente, dados ambientais (inexistentes) e de saúde (encontrados nesse estudo) é importante para a compreensão das interrelações entre os níveis de exposição ao estanho e os efeitos sobre saúde humana.

O estudo do impacto dos metais na saúde humana (e no ambiente) é determinante para a prevenção de intoxicações na população. Isto ocorre pelo maior risco de exposição associado ao crescente desenvolvimento industrial e tecnológico, principalmente em países em desenvolvimento, nos quais os riscos são pouco avaliados e controlados. No Brasil, a carência de estudos e a falta de um banco de informações dirigido à exposição, conduzem à necessidade de novas pesquisas, que possam embasar programas de ação preventiva, essenciais para a proteção da saúde desta população.

IV – ESTANHO E SUAS CARACTERÍSTICAS

IV.1–HISTÓRICO

De acordo com Rodrigues¹⁶ e Cuter¹⁷, estudos arqueológicos revelaram o uso do bronze no período de 3.500 a 3.200 A.C. na antiga Mesopotâmia, hoje Iraque. O estanho foi um dos primeiros metais a ser trabalhado pelo homem, inicialmente utilizado na manufatura de armas e ferramentas. Sua ampla utilização, provavelmente ocorreu devido às características físicas e químicas desse metal como baixo ponto de fusão (231,9°C), afinidade em formar ligas, resistência à corrosão e a oxidação, maleabilidade, além de sua boa aparência externa quando aplicado como revestimento^{16,17}.

O uso do estanho foi muito difundido no século XVIII na França, para a fabricação de jarros, travessas, pratos, saleiros, potes e copos de estanho. Também era utilizado como opacificador (dióxido de estanho), formador de esmalte vítreo nas cerâmicas, azulejos e ladrilhos. Entretanto, o estanho, por ser macio e flexível, não podia ser empregado puro. Era, então, associado a outros metais para formar ligas como cobre vermelho ou *roseta*; o bismuto ou estanho vítreo; o zinco, sozinho ou unido ao cobre vermelho; o chumbo e o régulo de antimônio (antimônio elementar)¹⁸.

A preocupação com o efeito tóxico de alguns metais incluindo o estanho vem de longa data. No ano de 1675, foi publicado o livro *Cours de Chymie*, do químico francês Nicolas Lemery, e nele se encontra um capítulo totalmente dedicado ao estanho. Em 1740, a Academia Real das Ciências de Paris publicou na parte de Memórias, um relato com vinte e cinco páginas sobre o estanho, intitulado *Do Estanho*. Em 1778, o Colégio de Farmácia incumbiu os pesquisadores Pierre Bayen, Louis Martin Charlard e Hilaire Martin Rouelle de realizar um estudo para verificar se o estanho era ou não nocivo à saúde¹⁸.

Os compostos orgânicos de estanho são conhecidos desde 1852, tendo sido o primeiro, preparado por Löwig. Entretanto, foi Sir Edward Frankland (1825-1899) quem realizou o primeiro estudo sistemático com compostos organoestânicos (OTs, do inglês “organotins”). Em 1853, Sir Edward, preparou diiodeto de dietilestanho e, em 1859, tetraetilestanho. Nesta época, estes compostos não apresentavam nenhum potencial comercial, sendo utilizados somente para estudos científicos^{7, 8, 19, 20}. Em 1940, a indústria do plástico constatou a importância do cloreto de polivinila (PVC), sendo na sua

fabricação, a primeira aplicação relevante desses compostos^{3, 7, 8, 19, 20}. E, por volta de 1950, propriedades biocidas dos compostos triarilestânicos e trialquiestânicos foram descobertas e passaram a ser utilizadas comercialmente^{8, 9, 19}.

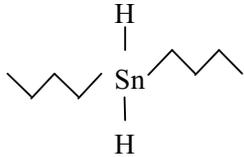
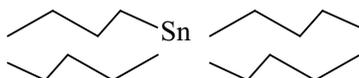
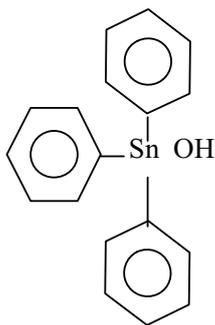
IV.2 – IDENTIFICAÇÃO DO ESTANHO E SEUS COMPOSTOS

IV.2.1 – Sinônimos, fórmulas químicas e estruturas químicas

- Sinônimo: estanho metálico, “flocos de estanho”, “pó de prata fosco”;
- Fórmula química: Sn;
- Estrutura química: Sn.

Os sinônimos, fórmulas químicas e estruturas químicas de alguns compostos de estanho encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Identificação química de compostos de estanho.

CAS N°	Nome	Sinônimo	Fórmula química	Estrutura química
7772-99-8	Cloreto de estanho (II)	Cloreto estanoso	SnCl ₂	SnCl ₂
18282-10-5	Óxido de estanho (IV)	Óxido estânico	SnO ₂	SnO ₂
7783-47-3	Fluoreto de estanho (II)	Fluoreto estanoso	SnF ₂	SnF ₂
7873-54-9	Íon monobutilestanho	não há registro	C ₄ H ₈ Sn	
1002-53-5	Hidreto de dibutilestanho	Di-n-butilestanho	C ₈ H ₂₀ Sn	
1461-25-2	Tetrabutilestanho	Tetrabutilestanho	C ₁₆ H ₃₆ Sn	
76-87-9	Hidróxido de trifenilestanho	Hidroxitrifenilestanho	C ₁₈ H ₁₆ OSn	

Fonte: ASTDR (2005), modificado.

IV.2.2 – Identificadores

- Nome químico: estanho;
- Símbolo: Sn;
- Número CAS: 7440-31-5;
- NIOSH RTECS: XP7320000
- HSDB: 5035;
- DOT/UM/NA/IMCO: não há registro;
- Nome comercial: não há registro.

IV.2.3 – Propriedades físico-químicas

O estanho é um metal branco prateado, sólido e inodoro. Possui peso molecular 118,69, ponto de fusão 231,9°C, ponto de ebulição 2507°C, densidade (g/cm^3) 7265 (estanho branco) e 5769 (estanho cinza). É insolúvel em água e ácido sulfúrico e fracamente solúvel em ácido nítrico ².

A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas de alguns compostos de estanho.

Tabela 2 – Propriedades físico-química de compostos de estanho ²

Composto	Cloreto de estanho (II)	Óxido de estanho (IV)	Fluoreto de estanho (II)	Tricloreto de monometil-estanho	Tricloreto de monobutil-estanho	Dicloreto de dibutilestanho	Tetrabutil-estanho	Brometo de trietilestanho	Hidróxido de trifenil-estanho
Peso molecular	189,60	150,71	156,71	240,08	282,17	303,85	347,16	285,79	367,03
Cor	branco	branco	branco	incolor	incolor	branco			
Estado físico	sólido	sólido	sólido	sólido	líquido	sólido	Líquido oleoso	líquido	sólido
Ponto de fusão (°C)	246°C	1630°C	213°C	43°C	-63°C	43°C	-97 °C	-13,5 °C	119 °C
Ponto de ebulição (°C)	623°C	1800-1900 °C (sublima)	850°C	171°C	102 °C (12mm Hg)	135 °C (10mm Hg)	145 °C (10mm Hg)	223-224 °C	sem dados
Densidade (g/cm³)	3,90	6,95	4,57 (25°C)	sem dados	1,71 (25°C)	1,36 (24°C)	1054 (20°C)	1630 g/mL	154 (20°C)
Odor	inodoro	sem dados	sem dados	sem dados	sem dados	sem dados	característico	sem dados	inodoro
Solubilidade (Água)	90g/100g (20°C)	insolúvel	30-39% (20°C)	solúvel em água gelada	moderadamente solúvel	solúvel em água gelada	insolúvel	fracamente solúvel em água gelada	1,2 mg/L (20°C)
Solubilidade (outros solventes)	muito solúvel em ácido clorídrico, álcool, ácido acético glacial.	insolúvel em álcool, solução de hidróxido de sódio ou potássio (aquecida)	praticamente insolúvel em etanol	solúvel em solventes orgânicos	solúvel em solventes orgânicos	solúvel em éter, benzeno e álcool	solúvel em solventes orgânicos	solúvel em solventes orgânicos	Fracamente solúvel em tolueno e álcool

Fonte: ASTDR (2005).

IV.3 – OCORRÊNCIA, DISTRIBUIÇÃO E TRANSFORMAÇÃO NO MEIO AMBIENTE

IV.3.1 – Gênese e ocorrência

O estanho é um metal muito antigo, conhecido pelos gregos por *cassiteron*, pelos romanos por *plumbum album* e em latim, era conhecido por *stannum*¹⁸. Na Tabela Periódica, pertence ao grupo 14 ou 4ª e encontra-se na categoria dos metálicos não ferrosos. É relativamente escasso na natureza e raramente ocorre puro ou isolado, ou seja, na forma nativa. Entretanto, é um metal de ocorrência natural, encontrado principalmente na forma de óxido de estanho II, e conhecido como cassiterita ou pedra-estanho^{2,16}.

A cassiterita é o mais importante minério de estanho, possui coloração castanha ou preta, raramente vermelha, e é formada em veios de alta temperatura, geralmente relacionada com rochas ígneas (granitos e riólitos)²¹. O estanho pode ocorrer também em pequenas quantidades na forma de estanita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), tealita (PbSnS_2), canfieldita (Ag_8SnS_6) e cilindrita ($\text{PbSn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$)^{1,2}.

O estanho metálico assim como os compostos inorgânicos e orgânicos de estanho podem ser encontrados no ar, água e solo, próximos a locais como rochas, minas e indústrias^{2,4}. Geralmente, as concentrações de estanho inorgânico na água, solo e ar são baixas, exceto em áreas com elevados níveis desse metal e no entorno de indústrias que processam o estanho^{2,3,4}. Em geral, os compostos orgânicos de estanho são provenientes de fontes antropogênicas e não ocorrem naturalmente no ambiente²². No entanto, os compostos inorgânicos de Sn são encontrados em pequenas quantidades na crosta terrestre^{2,5}.

IV.3.2 – Transporte, distribuição e transformação no meio ambiente

Segundo Lima²³, os derivados organometálicos de estanho IV são mais abundantes que os de estanho II, visto que os compostos de estanho II são facilmente oxidados a Sn (IV) pela ação do O_2 ou hidrolisados na presença de umidade.

A transformação reversa de estanho inorgânico é possível através de experimentos laboratoriais como biometilação em bactéria, incluindo a transformação de Sn(II) a Sn (III) com a precipitação de Fe (III), originando $\text{CH}_3\text{-SnCl}_3$. Contudo, isso não foi comprovado em condições naturais⁵.

Os compostos de estanho podem ser categorizados como inorgânico (combinado com Cl₂, S₂ e O₂ na forma de Sn⁺² ou Sn⁺⁴) e orgânico (mono, di, tri e tetrassubstituídos na ligação deste elemento com o carbono) ^{2, 5}. Assim, na natureza, o estanho pode combinar-se com outros elementos para formar os compostos inorgânicos de estanho e com o carbono, formando compostos organoestanhos ².

As partículas de ar contendo estanho podem ser transportadas pelo vento ou removidas do ar pela chuva ou neve ^{4, 5}. O estanho se liga então aos solos e sedimentos da água, onde se mantém relativamente imóvel ⁴, uma vez que pode apenas mudar sua forma, ficar ligado ou separado das partículas no solo, sedimento e água. No ambiente, os compostos orgânicos de estanho podem ser degradados em inorgânicos por exposição à luz solar ou bactérias ⁵. Por outro lado, o estanho inorgânico pode ser metilado por reações químicas e biológicas ⁴.

A metilação dos compostos de Sn pode contribuir para o biociclo deste metal no ambiente através do aumento da volatilidade, toxicidade, adsorvidade e mobilidade. Em solução aquosa e pH ácido, as formas divalentes de Sn têm solubilidade muito baixa (Sn(OH)₂). Na água, entretanto, os organo-estanho estão, em sua maioria, ligados às partículas em suspensão, podendo também se depositar nos sedimentos e permanecer inalterados por anos. Também podem ser absorvidos para o tecido de animais que vivam em águas contendo estes compostos ^{4, 5}. Dentre as formas orgânicas do metal, somente derivados metilados como o tetrametilestanho são considerados voláteis ^{3, 24}.

IV.4 – ATIVIDADE ESTANÍFERA NO BRASIL

No Brasil, a descoberta do estanho é creditada à Carta Régia de 1765, que outorgava o direito de pesquisar a cassiterita a Domingos Ferreira (Figura 1). O início das atividades extrativistas de minério no Brasil remonta a 1903, tendo, como característica, atividades essencialmente garimpeiras¹⁶. Além disso, no início do século XX, no município de Encruzilhada Sul (RS), foi registrada a descoberta de depósitos aluvionares no rio Camaquã e, na década de 40, foram descobertos filões de pegmatitos e *placers* estaníferos, em São João del Rey (Minas Gerais)^{17, 21}. Aproximadamente, 80% da produção brasileira, nos anos 1940 e 1950, foram provenientes do estado de Minas Gerais¹⁷.

Na década de 60, a produção de estanho no Brasil mudou de origem e o estado de Rondônia tornou-se o principal produtor de estanho do Brasil, sendo responsável, nos anos de 1962 e 1970, por mais de 75% da cassiterita extraída no país (Tabela 3).

Tabela 3- Comparação da produção de cassiterita na província estanífera de Rondônia nos anos de 1962 a 1980¹⁷.

Ano	Tipo de Produção em toneladas		Produção nacional (%)
	Mecanizada	Garimpagem	
1962	-	678	54,7
1963	-	1038	53,1
1964	-	818	61,3
1965	-	2459	86,8
1966	-	2040	81,5
1967	-	2239	77,9
1968	-	2800	94,9
1969	-	3500	95,4
1970	385	4721	91,6
1971	1701	1452	89,0
1972	3754	-	86,7
1973	3674	-	66,5
1974	3941	-	72,8
1975	5094	-	73,9
1976	6710	-	82,3
1977	7494	-	78,7
1978	8100	-	76,6
1979	9639	-	82,6
1980	10256	-	78,2

Fonte: Cuter, 2005.

Com a descoberta da cassiterita no Estado de Rondônia (1952) ²⁵, pequenas empresas de mineração iniciaram a construção de assentamentos, sendo eles, Vila Massangana, construída pela “Mineração Taboca SA” e a Vila Cachoeirinha, construída pela “Mineração Oriente Novo” ²⁶. No ano de 1971, o Governo Federal desenvolveu um programa de exploração mineral a fim de se avaliar o potencial de Rondônia ²⁵.



Figura 1: Minério de cassiterita.
Fonte: arquivo pessoal.

Na década de 80, foram descobertas as jazidas de Pitinga (1982), no Amazonas, e Bom Futuro (1987), em Rondônia. Tais jazidas permitiram que o Brasil conquistasse a condição de importante exportador de estanho metálico no mercado internacional ¹⁶, fazendo com que a produção de cassiterita crescesse quase 50%, nos anos de 1982 e 1983 ^{17, 21}. O comportamento cartelizado do setor estanífero vigorou por quase todo o século XX. Entretanto, em 1985 e 1986, houve a mudança para um regime de concorrência ¹⁷. A figura 2 apresenta o exemplo de atividade de extração do minério de cassiterita com lavra mecanizada.

O Brasil foi o produtor mundial mais importante de 1988 a 1990, com uma produção nacional de 54,7 mil toneladas de cassiterita (estanho contido) e, durante toda a década de 90, se manteve em posição importante no fornecimento de estanho para o mercado norte americano ^{17, 21}. Entre os anos de 1980 e 1989, houve um crescimento da taxa média anual de 25,9% da produção nacional de cassiterita. Entretanto, entre 1989 e 1999, houve um decréscimo na produção nacional, tornando a taxa média anual negativa (-13,2%). Tal fato ocorreu devido ao esgotamento (dos minérios que

continham uma maior quantidade de estanho) da mina de Bom Futuro e das aluviões mais ricas da mina de Pitinga; queda do preço do metal e cerceamento da garimpagem²¹.

Em 2001, ocorreu uma nova queda no preço do estanho. Além disso, o Brasil perdeu a posição de principal produtor para a China (54,1 mil toneladas), seguida pela Indonésia (47,9 mil toneladas) e Peru (29,8 mil toneladas)²¹.

Segundo a publicação do *Mineral Commodity Summary* (2008), as reservas mundiais de estanho em 2007 foram de, aproximadamente, 6,1 milhões de toneladas. A Ásia é o continente com o maior número de reservas (60%), seguido da América (28%), Europa (6%), Austrália (2,45%) e outros (2,95%). O Brasil possui, cerca de, 11% das reservas mundiais de estanho contido, sendo o sexto maior produtor mundial com 12.596 toneladas. As reservas brasileiras estão localizadas na região Amazônica, principalmente na Província Mineral do Mapuera, na mina de Pitinga (Amazonas) e na Província Estanífera de Rondônia, nas minas de Bom Futuro, Massangana, Cachoeirinha^{27,28} e Santa Bárbara (hoje esgotada)²¹.



Figura 2: Extração do minério de cassiterita com lavra mecanizada
Fonte: arquivo pessoal.

IV.5 – PRINCIPAIS USOS E APLICAÇÕES

Embora o estanho seja utilizado desde a Era do Bronze, sua produção industrial começou na Revolução Industrial^{3,7}. Acredita-se que a evolução do estanho possa, em grande parte, estar associada à evolução da sociedade industrial, mais diretamente pelo consumo de veículos e de embalagens alimentícias, que têm sido as principais fontes de consumo final do estanho ao longo do século XX¹⁷. A seguir, apresentam-se alguns usos industriais do estanho e seus compostos.

IV.5.1 – Estanho Metálico

O estanho metálico é utilizado no revestimento de chapas de aço conhecidas como folha-de-flandres (ou *tinplates*)¹⁷, corresponde a 16,3% do consumo de estanho metálico no mercado mundial²⁸. Aproximadamente, 90% das chapas são empregadas na fabricação de embalagens para indústria de alimentos¹⁷. A indústria de bebidas e aerossóis também faz uso do estanho metálico^{2,5}.

IV.5.2 – Ligas de Estanho

Soldas, bronze, babbitt e ligas de Pewter são as principais ligas de estanho utilizadas atualmente.

A *solda* constitui cerca de 54% do consumo de estanho no mercado mundial²⁸. É um composto binário, geralmente formado de estanho e outro metal, predominantemente, o chumbo (Pb), muito utilizado em telecomunicações, indústrias automobilísticas e eletroeletrônicas^{16, 17}. Com a implementação de normas de restrições às substâncias perigosas na União Européia, que defende o banimento do Pb nas soldas, houve um aumento no consumo de estanho no setor eletro-eletrônico, visto que as soldas passam a conter 95-98% de Sn-metálico, comparado aos 63% anteriores^{27,28}.

O babbitt ou white metal é uma “liga branca”, empregada na fabricação de soldas, maçais, ligas fusíveis e em peças ornamentais¹⁶.

O *bronze* é uma liga composta de cobre e estanho, na proporção 9:1, geralmente utilizado na indústria naval e química¹⁷.

As *ligas de Pewter* são compostas de estanho (91%), antimônio (7%) e cobre (2%). A confecção de artigos domésticos e eclesiásticos faz uso dessas ligas desde o Império Romano^{16, 17, 28}.

IV.5.3 – Estanho inorgânico

O cloreto de estanho II (SnCl_2) é usado como agente redutor na galvanoplastia do aço e como mordente em tintas, enquanto que o cloreto de estanho IV (SnCl_4) é empregado como estabilizante de perfume e componente básico na síntese de organoestanhosos ^{1,3,4}. A fabricação de sais para reagentes químicos e a galvanoplastia utilizam o óxido de estanho (SnO) ⁴, ao passo que o de estanho II (SnO_2) tem aplicação como catalisador em certos processos industriais. Por outro lado, o óxido de estanho IV (SnO_4) é utilizado em esmaltes vítreos, superfícies cerâmicas e como pó de polimento ^{1,4}. O processo de coloração da madeira e galvanoplastia do aço necessita do sulfato de estanho (SnO_4) durante o tratamento ^{3,4}. Já os cremes dentais empregam amplamente o fluoreto de estanho (SnF_2) como aditivo ^{1,3,4}.

IV.5.4 – Estanho orgânico

Os compostos monoorganoestânicos são utilizados como estabilizantes no PVC ^{1,7,9,29,30,31,32,33,34}. Além disso, existem indicações de que possam ser usados como agentes à prova d'água e de fogo em materiais a base de celulose (algodão têxtil, papel e madeira) e em tecidos de lã ⁸, respectivamente.

Os compostos orgânicos de dibutilestanho estão presentes como aditivos estabilizantes de luz e calor em plásticos como o cloreto de polivinila (PVC) ^{4,19}.

Compostos de tributilestanho e tripropilestanho são altamente tóxicos para bactérias, fungos, algas, insetos, moluscos, mexilhões, peixes, e plantas, além de serem usados em desinfetantes. O trimetilestanho mostra-se altamente tóxico para fungos e insetos, enquanto que os compostos orgânicos de trietilestanho são tóxicos aos mamíferos ¹⁹. Outros compostos triorganoestanhos também são utilizados como agentes conservantes (madeira, algodão, papel), na indústria de vidros e como aditivos de tintas para uso náutico (efeito antiincrustante) ⁹. O trifenilestanho é amplamente utilizado como pesticida na agricultura ^{1,4,19}.

Os compostos tetraorganoestanhosos são essencialmente usados como estabilizadores de óleos e intermediários na produção dos seus derivados ^{9,19}. A Tabela 4 apresenta exemplos das aplicações industriais do estanho e seus compostos.

Tabela 4 – Utilização industrial do estanho metálico, ligas de estanho, compostos inorgânicos e compostos orgânicos de estanho.

Tipo de Composto	Utilização
Sn metálico	folha de flandres ¹ . lâmina de Sn ¹ .
Ligas de Sn	bronze ^{1, 16} . solda ^{1, 16} . babbit ou white metal ¹⁶ . ligas de Pewter ¹⁶ . Nb-Sn- supercondutores ¹ .
Compostos inorgânicos	SnO ₂ (agente para polimento, dispositivos ópticos-eletrônicos, displays de cristal líquido, catalisadores e sensor de gases) ^{1, 16, 35} . SnS ₂ (pseudo-pigmento para tintas) ¹ . SnF ₂ (pasta dental) ¹ . SnCl ₂ (anti-oxidante) ¹ .
	<i>Monoorganoestanhosos</i> Estabilizadores de PVC, catalisadores na produção de poliuretano, silicones e em outros processos industriais ^{1, 7, 9, 29, 30, 31, 32, 34, 35} .
Compostos orgânicos	<i>Diorganoestanhosos</i> Estabilizadores de PVC, catalisadores na produção de poliuretano, silicones e em outros processos industriais ^{1, 9, 19, 29, 31, 32, 33, 35, 36} .

Triorganoestanhosos

Pesticidas de uso agrícola, agentes preservativos (de madeira, algodão e papel), na indústria de vidros, aditivos de tintas para uso náutico (efeito antiincrustante), desinfetantes e tratamento algicidas em materiais de construção ^{1, 7, 8, 9, 19, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47}.

Tetraorganoestanhosos

Estabilizadores de óleos e como precursores na síntese de outros compostos organoestanhosos ^{9, 19}.

IV.6 – EXPOSIÇÃO HUMANA

O estanho e seus compostos entram no organismo por inalação (rota importante na exposição ocupacional) ou ingestão (rota predominante na população em geral). Somente os compostos orgânicos de estanho são capazes de penetrar através da pele íntegra. Entretanto, os residentes da Vila Massangana provavelmente também se expõem por inalação, principalmente devido à existência de uma empresa de beneficiamento da cassiterita dentro da vila.

Duas formas de exposição por ingestão a compostos organoestânicos têm sido relatados. A primeira, através de alimentos contaminados, e a segunda, por meio da exposição indireta a artigos domésticos contaminados ⁷. A exposição alimentar a compostos organoestanhosos também pode ser oriunda de consumo de carne e peixes contaminados ^{4,48}.

A quantidade de estanho nos tecidos humanos está relacionada à dieta, ou seja, composição de alimento e uso de enlatados. De acordo com Anjos (1997), pH, temperatura, quantidade de oxigênio e presença de outras substâncias (fenóis, nitratos ou sais de cobre) influenciam diretamente a quantidade de estanho em alimentos enlatados ¹. Vale ressaltar que a ingestão máxima de estanho recomenda pela OMS é de 3,5 a 17mg por dia para adultos ⁴⁸. Por outro lado, a estimativa de ingestão diária de estanho através dos alimentos e água (excluindo enlatados) é de 1 a 8 mg por dia, variando de 2,9 mg por dia em crianças de 3 anos a 7,5 mg por dia para mulheres vegetarianas. As principais fontes de exposição do estanho são os enlatados, cereais, grãos, laticínios, carne, legumes, hortaliças, alcaçuz e certas pastas de dente ^{4, 48}. A tabela 5 apresenta o teor de estanho em alguns alimentos e tecidos humanos.

Tabela 5 – Concentração de estanho em alimentos e tecidos humanos

	MATRIZ	CONCENTRAÇÃO DE ESTANHO (ng/g)
ALIMENTOS	Farinha	10
	Leite em pó	50
	Espinafre	20
	Peixe	4-8*
	Rim de porco	20
	Óleos comestíveis	100-300
	Sucos de fruta enlatados	28-105*
	Laranjada	150
	Limonada	0,1-5
	Refrigerante	120
	Suco de uva enlatado	245-260
	Água mineral	até 670
	TECIDOS HUMANOS	Cabelo (homem)
Cabelo (mulher)		870
Sangue (total)		100-300
Sangue (plasma, soro)		30-100
Urina		1-13
Cérebro		5-20
Rim		30-50
Fígado		30-50
Pulmão	10-20	

Fonte: Anjos, 1997. *µg/L

Várias espécies de organoestanhosos são encontradas em artigos domésticos feitos de poliuretano, polímeros plásticos e silicões, papel higiênico, celofane, esponjas e certas luvas ⁷.

Estudos relataram a liberação de compostos organoestanhosos da tubulação de cloreto de polivinila (PVC) utilizadas nos sistemas de abastecimento de água ^{4, 7}. Outra possibilidade de contato com organoestanhosos é através de roupas impregnadas com vapor ou líquido desses químicos ⁷. A figura 3 mostra as principais fontes de exposição humana aos compostos organoestanhosos.

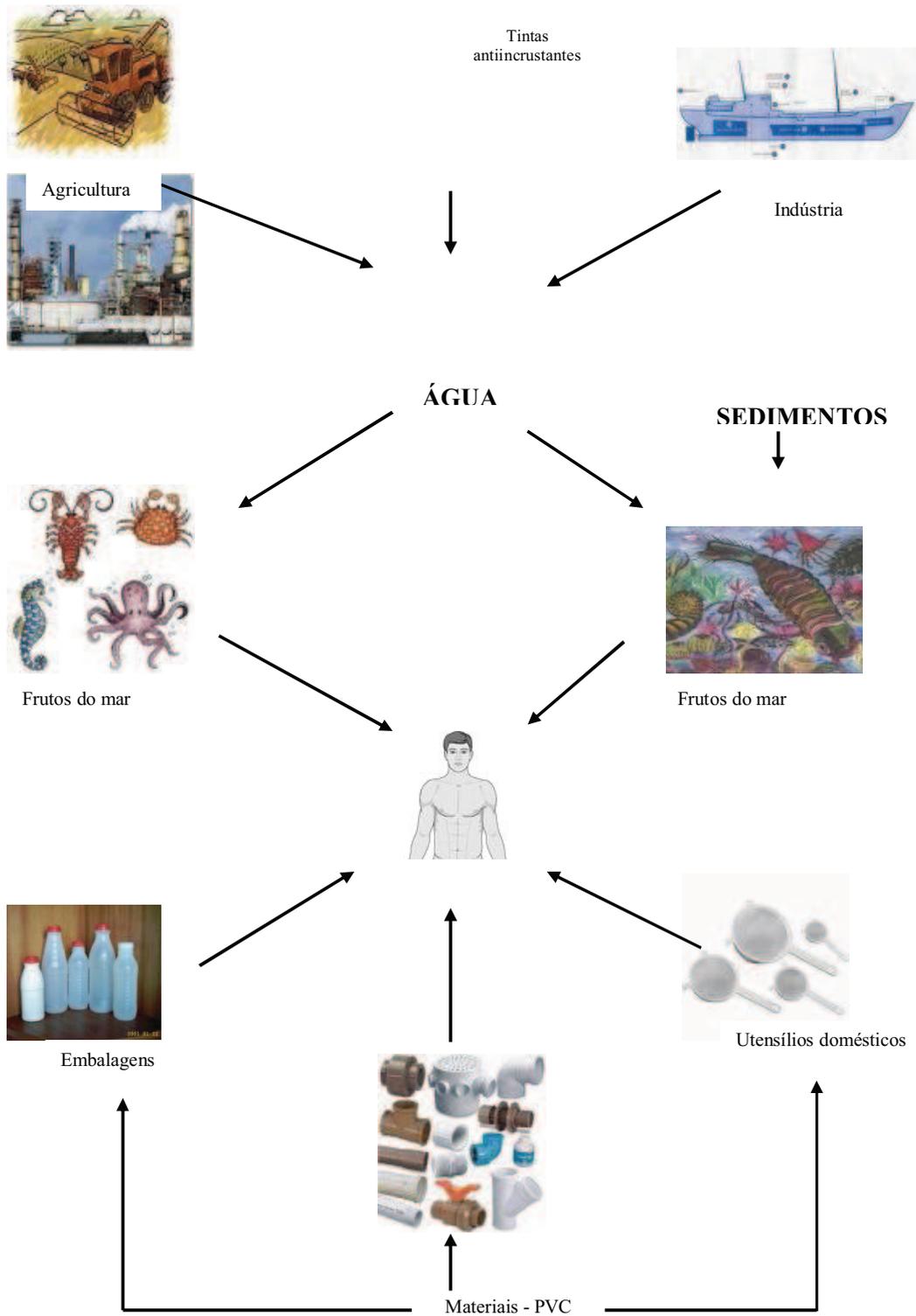


Figura 3: Principais fontes de exposição humana aos compostos organoestanhosos.

Fonte: Hoch (2001), adaptado

* As figuras foram retiradas da internet

IV.7- TOXICOCINÉTICA

A pobre absorção, baixa retenção nos tecidos e a rápida eliminação contribuem para a baixa toxicidade do Sn inorgânico (iSn)^{2, 28}. Diferenças significativas têm sido observadas na distribuição, biotransformação e excreção dos compostos orgânicos de Sn (oSn)².

A toxicocinética do estanho tem sido muito pouco estudada, uma vez que a grande maioria dos dados aqui apresentados se refere à pesquisa com animais. Pouquíssimos são aqueles realizados com humanos de acordo com organismos internacionais de saúde^{2, 49}. A figura 4 apresenta um modelo da cinética do estanho.

IV.7.1 - Absorção

Os resultados de estudos de toxicidade em animais sugerem que os compostos iSn não são prontamente absorvidos por via oral ou inalação e apresentam efeitos limitados após exposição dérmica. Entretanto, de acordo com Anjos¹, a presença de agentes complexantes como o ácido cítrico pode aumentar drasticamente a eficiência da absorção, de 1% para 23%. Já os compostos orgânicos são mais prontamente absorvidos do que os anteriores por estas três rotas de exposição².

IV.7.1.1 – Inalação

Pouca informação tem sido publicada com respeito aos efeitos de compostos inalados de estanho orgânico ou inorgânico sobre a saúde humana. Relatos de exposições ocupacionais frequentemente envolvem múltiplas substâncias químicas e faltam detalhes sobre as concentrações e condições reais de exposição².

A exposição por um longo período à poeira e fumos de estanho resulta na acumulação das partículas de compostos de estanho nos tecidos pulmonares, uma vez que este elemento é pouco absorvido. O estanho inorgânico se deposita nos pulmões devido à sua insolubilidade e deficiência na absorção. Desta forma, os pulmões são os órgãos alvo para partículas oriundas da poeira de estanho⁴. A maior parte do metal permanece extra celularmente na forma de SnO₂ (dióxido de estanho) nos macrófagos⁵⁰.

Os seres humanos também podem ser expostos ao estanho orgânico por inalação. Os dados limitados sugerem que a absorção do oSn por inalação é possível como, por exemplo, nos casos de sujeitos que exibiram sérios efeitos neurológicos após

exposição acidental a vapores de trimetilestanho. Exposição dérmica também pode ter ocorrido nestes casos ².

IV.7.1.2– Ingestão

Em experimentos com animais, a absorção gastrointestinal do iSn é extremamente lenta, tendo sido encontrado um tempo de meia vida que variou de 10 – 100 dias ^{2,4,5}.

Geralmente, a absorção de iSn pelo trato gastrointestinal (TGI) é baixa em humanos e animais de laboratório, porém pode ser influenciada pela solubilidade em meio aquoso, dose, ânion e presença de outras substâncias. Estudos in vitro, usando intestino delgado de ratos, sugeriram que a absorção do estanho ocorre por difusão passiva ^{5,49}.

Os compostos de estanho inorgânico são comparativamente inofensivos devido à sua pobre absorção, que está relacionada à sua insolubilidade e baixa retenção nos tecidos ⁴. A absorção é limitada, mesmo para compostos inorgânicos solúveis, após administração oral, uma vez que 90% do estanho administrado são recuperados nas fezes. As pequenas quantidades absorvidas são refletidas por acréscimos no fígado e rins ⁵⁰.

Quando mantido em quantidades relativamente altas, o estanho inorgânico é pobremente absorvido e retido nos seres humanos, sendo excretado principalmente pelas fezes. Um estudo realizado com um grupo controle e outro suplementado com estanho demonstrou que a absorção gastrointestinal deste metal em humanos diminui com o aumento da dose. Uma possível explicação para as diferenças em absorção do estanho nas dietas basal e suplementada é que este elemento naturalmente incorporado na comida pode ser mais prontamente absorvido do que o estanho adicionado como cloreto estanoso ao alimento. Observações realizadas por outra pesquisa são consistentes com esta justificativa ².

Estudos conduzidos em animais sugerem que a absorção fracional do iSn [II] ingerido é mais alta do que iSn [IV] por fator de, aproximadamente, 4. Entretanto, o ânion associado parece ter pouco ou nenhum efeito sobre a fração de absorção ^{2,5}. Compostos estanosos são mais prontamente absorvidos pelo trato gastrointestinal (TGI) do que os compostos estânicos ⁴.

Os compostos orgânicos de estanho também podem ser absorvidos no TGI. Os oSn mais tóxicos são trimetil e trietil estanho, que são bem absorvidos pelo TGI, diferente do iSn. O tetraetil estanho é convertido a trimetil estanho in vivo ⁵⁰. Os

compostos alquil e aril estanho pouco absorvidos são menos tóxicos quando administrados oralmente. A absorção do monoetil estanho é de aproximadamente 8% em ratos, enquanto que a absorção dos compostos de octil estanho é menor do que 1%. A absorção dos compostos de dibutil e trifenil estanho chega a 10% em ratos ⁴.

Entre os compostos orgânicos de estanho, os derivados alquila de cadeia curta têm uma absorção no TGI relativamente alta, enquanto que aqueles de cadeia longa são absorvidos em pequena proporção ⁴⁹. A detecção de compostos de butil, trietil e trimetil estanho em amostras de sangue e fígado humano *postmortem* indicam que estes compostos são absorvidos em humanos ².

IV.7.1.3 – Dérmica

Nenhum estudo foi localizado com relação à absorção em humanos ou animais após exposição dérmica aos compostos de iSn ².

Muitos compostos orgânicos de estanho (por exemplo, alquil estanho de cadeia curta) podem ser facilmente absorvidos como indicado por sua elevada toxicidade após contato com a pele ^{4,5}. Os compostos de oSn, incluindo o tri-metil, -etil, -butil e -fenil estanho, têm produzido toxicidade sistêmica em animais após exposição dérmica, indicando que esta rota pode resultar em absorção sistêmica do Sn ^{4,5}.

IV.7.2- Distribuição

Estima-se que o organismo humano contenha menos de 17 mg de Sn, com aproximadamente 6 mg nos tecidos moles e a fração remanescente associada com tecidos ósseos. Embora os resultados de algumas pesquisas apontem para uma tendência de acumulação do estanho em tecidos humanos, grandes variações nas concentrações dos tecidos foram observadas, muito provavelmente refletindo variação nas exposições e, possivelmente, na história de saúde / exposição dos doadores dos tecidos ^{4,5}. Além disso, estes estudos por serem muito antigos (1940, 1963 e 1964) podem apresentar inúmeros erros analíticos.

O Sn inorgânico absorvido deixa rapidamente o sistema vascular. Estudos relataram que a concentração normal de estanho no sangue é de 21,7±6,7 nmol/L nos eritrócitos e 11,6±4,4 nmol/L no plasma ⁴⁹. O esqueleto é o principal sítio de deposição do iSn, sendo que até 40% do iSn absorvido se distribuem nos ossos, com um tempo de meia vida de 10 dias. O restante do iSn absorvido se encontra distribuído entre os pulmões, fígado, rins, baço, nódulos linfáticos, língua e pele ^{4,49}. Certos dados indicam

que o Sn pode ter maior afinidade pelo timo do que outros órgãos. Resultados obtidos com animais de laboratório sugerem que o iSn não cruza rapidamente a barreira hemato-encefálica. Apesar de serem limitados, os dados existentes sugerem a possibilidade de uma pequena transferência através da placenta e não ser teratogênico ⁴.

No caso dos compostos orgânicos, o tempo de meia vida varia de acordo com o composto. Por exemplo, o tempo de meia vida do triciclohexilestanho em diferentes tecidos é de 5 a 40 dias, sendo o mais longo no cérebro ⁵.

Após injeção parenteral de cloreto estanoso, estudos com animais confirmaram que os maiores sítios de deposição do Sn [II] absorvido são ossos, rins e fígado ².

Pesquisas com peixes e mamíferos marinhos mostraram que o tributil estanho se acumula predominantemente na gordura e músculos, enquanto que a concentração de dibutil estanho é mais elevada no fígado e rins. A acumulação preferencial dos butil estanho no fígado e rins pode estar associada com a presença de quantidades aumentadas de proteínas com afinidade por metais, como proteínas do tipo da metalotioneína ou glutatona, que têm papel importante na desintoxicação de agentes alquilantes. Os triálquil estanho são transportados no organismo através da circulação enterohepática. O metabolismo do tributil estanho é rápido e, juntamente, com seus metabólitos são detectáveis no sangue 3h após administração ⁴.

A distribuição dos compostos de trimetil e trietil estanho pelos tecidos mostra concentrações mais elevadas no sangue e fígado, com pequenas quantidades nos músculos, baço, coração ou cérebro ⁵⁰. Padrão similar de distribuição foi observado para o tetra -propil, -butil e -etil estanho, onde os rins contêm concentrações relativamente altas de todos os três organo-estanho, enquanto que o fígado retém principalmente o tetrabutil estanho ⁴.

O trifetil estanho está principalmente distribuído nos rins, entretanto também pode ser encontrado no fígado, cérebro, coração e pâncreas. Estudos sugerem que este composto seja capaz de cruzar a barreira hemato-encefálica por ser altamente lipofílico. O tetrafenil estanho se acumula rapidamente, e principalmente, no fígado, porém metabolizado mais rápido do que nos rins ⁴.

Estudos realizados com animais, em que compostos de organo estanho foram administrados parentalmente, confirmam as observações de que estas substâncias se distribuem nos tecidos moles, incluindo o cérebro, rins e fígado ².

IV.7.3- Metabolismo

Nenhum estudo foi localizado em humanos ou animais sobre metabolismo de iSn e oSn após exposição por inalação, oral ou dérmica ².

Os compostos orgânicos de estanho são biotransformados (desalquilados ou desarilados) no organismo (especialmente no fígado pelas oxidases de função mista no retículo endoplasmático liso) para se converterem nas espécies tri-, di-, e mono-substituídas e até mesmo em Sn inorgânico (iSn). Estes metabólitos são encontrados principalmente nos rins e fígado ⁵. Entende-se, então, que as formas menos tóxicas de Sn podem se converter nas espécies mais tóxicas.

IV.7.4- Eliminação e Excreção

Não foram localizados estudos sobre excreção com humanos ou animais após exposição dérmica ou por inalação a iSn ou oSn ².

O estanho injetado é excretado pelos rins, com porções menores na bile. O nível médio normal de estanho na urina é de 16,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ ou 23,4 $\mu\text{g dia}^{-1}$ ⁵⁰.

Fezes e urina são as maiores rotas de excreção do iSn ingerido em humanos. Estanho inorgânico é excretado principalmente nas fezes, com eliminação adicional lenta pela urina. A fração excretada com a bile é < 15%. A concentração média de Sn na urina foi estimada em aproximadamente 0,023 mg L^{-1} . Em humanos e animais, a concentração de Sn é sempre mais elevada na urina do que na bile hepática. Existem desigualdades nas rotas de excreção do Sn em vários estudos assim como no tempo de meia vida, e isso pode ser devido às diferenças nas formas, doses e rotas de administração ^{2,4,5}.

A excreção dos compostos orgânicos de estanho depende da sua estrutura química, solubilidade (natureza hidrofílica ou hidrofóbica) e modo de administração. Os compostos como etilestanho têm sua excreção principalmente pela via urinária, já o dietilestanho, pela urina e pela bile, trietilestanho, em menor grau pela urina, enquanto a eliminação do trifenilestanho acontece lentamente pela via urinária ^{2,5}. A cinética do estanho está representada na figura 4.

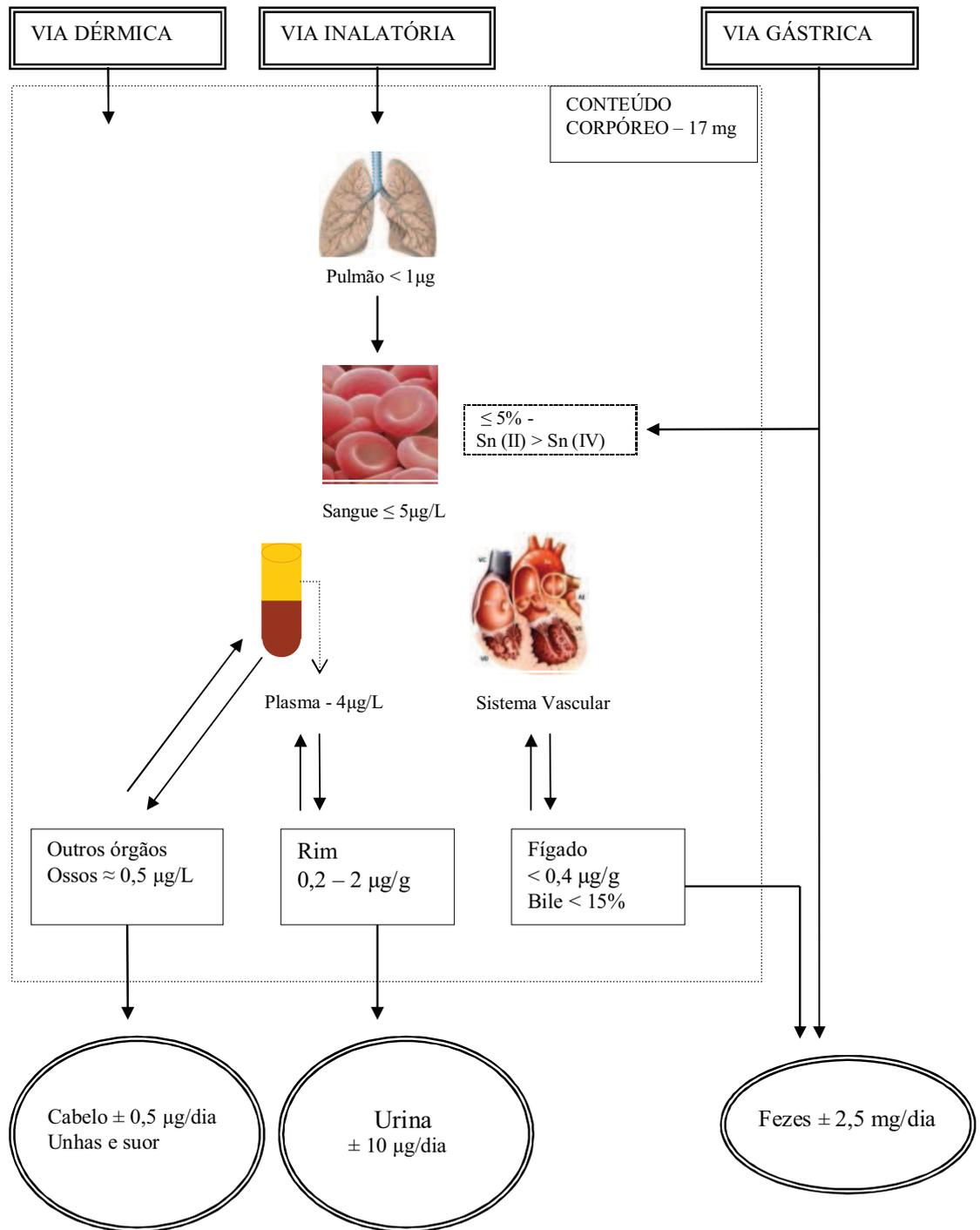


Figura 4: Cinética do estanho no homem, adaptado (Tsalev & Zaprianov, 1985).

IV.8 - TOXICODINÂMICA

Não existe evidência clara da essencialidade do estanho para o homem ⁵. Entretanto, segundo Rüdell, alguns estudos sugerem que esse metal seja um elemento traço essencial para humanos, visto que pode ser um constituinte iônico da gastrina ³. Além disso, como o estanho possui conhecido potencial de oxirredução, pode exercer um papel no sistema biológico semelhante às enzimas flavinas. Também é um potente indutor da heme oxigenase, que catalisa a oxidação do heme nos microsomas. No entanto, os compostos organoestanhos presentes no organismo humano podem levar a uma série de reações como a degradação das enzimas, além de várias formas de intoxicação nos tecidos ⁵.

O estanho é considerado um elemento traço essencial para ratos e possibilita um efeito estimulante no crescimento ⁵. Segundo Escalante, o cloreto de estanho (SnCl_2) pode ser usado para normalizar a pressão sanguínea em ratos espontaneamente hipertensos ⁵¹. O estanho oriundo de enlatados aumenta a ingestão diária em ratos, causando efeitos significativos na atividade superóxido desmutase, metabolismo do cobre, atividade da glutathione peroxidase, concentração de ferro no fígado e na produção de malondialdeído ⁵².

O estanho metálico é pouco tóxico, por ser de difícil absorção no trato gastrointestinal. Entretanto, a poeira de estanho pode causar a estanhose. “A estanhose ocorre por inalação de fumos e poeiras e por deposição de estanho nos pulmões. Não provoca sintomas e apresenta imagens radiológicas dramáticas por sua radiopacidade. Ocorre deposição de partículas de estanho nas vias aéreas inferiores, que são fagocitadas por macrófagos alveolares. Esses, carregados com material cristalino, agregam-se ao redor de bronquíolos, vasos, septos interlobulares e paredes alveolares, sem fibrose significativa” ⁵³.

Em geral, os compostos inorgânicos de estanho são relativamente pouco tóxicos. Entretanto, estudos em seres humanos e animais, indicam que esses compostos se ingeridos em altas doses, podem causar problemas como dor no estômago, náusea, vômito, diarreia, cólica abdominal, febre, dor de cabeça, anemia, danos no fígado e nos rins, além de irritação nos olhos e na pele ^{28, 47, 50}. Dados toxicológicos experimentais sugerem que os compostos de estanho inorgânico podem causar retardo no crescimento; irritação na pele, sistema respiratório e trato gastrointestinal; alterações no fígados e rins (mudanças degenerativas nas células parenquimais, aumento da atividade da enzima

heme oxigenase, redução do metabolismo da enzima P-450); anemia branda (redução dos níveis de hemoglobina, hematócrito, contagem de glóbulos vermelhos e no sangue); danos ao sistema nervoso central (ataxia, fraqueza muscular, paralisia e depressão); danos ao sistema reprodutivo como degeneração dos testículos, além de pneumoconiose benigna⁵.

A toxicidade dos compostos orgânicos depende basicamente do tipo de composto, rota de conversão, quantidade do químico e duração da exposição. O mais tóxico desses compostos são os trialquilestanhos, seguido dos dialquilestanhos e monoalquilestanhos. Os tetraalquilestanhos são metabolizados em seus homólogos trialquilestanhos. Além disso, compostos orgânicos de cadeia curta, como o trimetilestanho e o trietilestanho são os mais tóxicos. A toxicidade geralmente declina com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia e com a diminuição do número de substitutos orgânicos na molécula^{5,28}.

Em numerosos estudos, as mitocôndrias têm sido alvo dos compostos triorganoestanhos, onde há a alteração na produção de energia, incluindo interrupção da fosforilação oxidativa, mudanças na permeabilidade exterior da membrana mitocondrial e supressão da atividade da enzima. Estes compostos aumentam o fluxo de cálcio na mitocôndria contribuindo para sua toxicidade, e podendo causar homeostase da célula⁵.

A neurotoxicidade de compostos como dialquilestanho ou trialquilestanho tem sido relatada em estudos com animais. Contudo, poucos são os relatos de toxicidade em humanos⁵⁴. Entretanto, o dialquilestanho pode causar danos ao fígado e dutos biliares como mudanças distróficas e estearose hepática, congestão e inflamação, além de danos na pele e mucosas, dentre outras alterações⁵.

Alguns compostos de oSn são altamente tóxicos, particularmente o trietilestanho. O trimetil- e trietilestanho causam encefalopatia e edema cerebral. Vômito, incontinência urinária, tontura, dor abdominal, fraqueza, perda de peso, paralisia, confusão, anomalias psíquicas são problemas causados pela exposição ao trifenilestanho. Exposição ocupacional excessiva ao trietilestanho produz dores de cabeça e deficiências visuais e alterações eletroencefalográficas (EEG), que podem ser muito lentamente revertidas. Experimentalmente, o trietilestanho produz depressão e edema cerebral. A hiperglicemia resultante pode estar relacionada à depleção centralmente mediada por catecolaminas das adrenais⁴. A exposição por inalação de compostos orgânicos de estanho como trimetilestanho e trietilestanho podem interferir no funcionamento do sistema nervoso. Em casos graves, podem causar morte².

Estudos têm relatado a toxicidade do cloreto de dimetilestanho para o fígado e rins, enquanto que o cloreto de trimetilestanho podem causar danos ao sistema nervoso central. Relatos de intoxicação por dimetilestanho são muito raros em humanos. Entretanto, um caso com manifestações neurológicas similares ao provocado pelo trietilostanho foi relatado no estudo realizado por ⁵⁴.

Uma pesquisa avaliou trabalhadores expostos ocupacionalmente ao dimetilestanho e cloreto de trimetilestanho. Seus relatos mostraram o desenvolvimento de sinais e sintomas tais como dor de cabeça, zumbido no ouvido, surdez, déficit de memória, desorientação, agressividade, comportamento psicótico, síncope, perda de consciência e nos casos mais severos, depressão respiratória ²⁸.

Alguns compostos de butil e metil estanho foram positivos no teste de mutagenicidade ⁴. Além disso, o butilestanho reduz a sensibilidade olfativa, causa dor de cabeça, hemorragia nasal e fadiga ⁵.

Devido à sua lipofilicidade, os compostos oSn podem ser considerados como ativos das membranas. Estudos mostram que o tributilestanho (TBT) altera a membrana do plasma, diminuindo o potencial da célula eritroleucêmica e causando a sua morte ⁴.

Outros compostos orgânicos de estanho como dibutilestanho e tributilestanho podem afetar o sistema imunológico de animais, porém não existem relatos desse tipo de estudo com humanos. Pesquisas toxicológicas experimentais sugerem que o dibutilestanho pode causar prejuízos aos rins, como mudanças distróficas, danos ao epitélio tubular renal e anemia ⁵. Um estudo realizado com trabalhadores expostos a vapores e fumos de compostos de tributilestanho relatou que esses indivíduos sofreram de dor de garganta, tosse, lacrimejamento e conjuntivite. O óxido bis tributilestanho é irritante para os olhos e trato respiratório ²⁸. Dados toxicológicos experimentais sugerem alterações no tecido linfático e sistema imunológico após exposição ao dioctilestanho ⁵.

O trifenilestanho (TPT) causa problemas gástricos, diarreia, secura na boca, visão borrada e outros distúrbios como, problemas visuais, hepatomegalia, aumento da atividade das transaminases (soro) e hiperglicemia ⁵. Além disso, tem mostrado ser um potente imunossupressor, visto que a inibição da hidrólise do trifosfato adenosina e um desacoplamento da fosforilação oxidativa que acontecem na mitocôndria, têm sido sugeridos como mecanismo celular da toxicidade do estanho ⁴. O TPT induz efeitos neurológicos relativamente fracos quando comparados àqueles produzidos por outros

compostos organoestanhosos como TBT e trietilestanho. Dados recentes demonstram que o TPT potencializa a genotoxicidade de outras substâncias, além disso, potencializa a indução de aberrações cromossômicas em cultura de células de ovário de hamster chinês⁹.

Foi ainda relatado que exposição ocupacional a acetato de trifenilestanho pode causar danos ao fígado, hepatomegalia, e uma pequena elevação dos níveis séricos da alanina aminotransferase (ALT) e da aspartato aminotransferase (AST). Outros efeitos não específicos da exposição incluem dor de cabeça, náusea, vômito, diarreia e visão turva²⁸.

O iodeto de trifenilestanho pode causar danos na pele, olhos, sistema respiratório e trato gastrointestinal como, irritação, congestão e hemorragia⁵.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), estudos realizados em mamíferos demonstraram que o trifetil hidróxido de estanho (TPTH) pode induzir alterações fisiológicas como marcante neuro e imunotoxicidade (p.ex.; promoção de linfopenia e diminuição dos pesos de órgãos como baço e timo), indução de apoptose em tímócitos, indução de hiperplasia/adenomas em órgãos endócrinos e irritação ocular. Apesar do TPTH não ser carcinogênico, apresenta toxicidade aguda moderada em roedores. Alguns estudos sugerem uma possível ação co-clastogênica⁴⁹.

Não há nenhuma evidência de que o estanho e seus compostos sejam carcinogênicos para humanos. Os estudos sobre compostos inorgânicos de estanho em animais são negativos. No entanto, pesquisas com ratos demonstraram que o TPTH após exposição crônica por via oral, pode aumentar a incidência de adenoma hepatocelular em ambos os sexos, carcinoma hepatocelular e adenoma hipofisário em fêmeas e tumores de células intersticiais do testículo em ratos machos^{9,22}.

V – MONITORAMENTO BIOLÓGICO NA AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO

A avaliação dos riscos à saúde determina a relação entre a exposição e os efeitos adversos. A identificação do perigo, avaliação de dose-resposta, avaliação da exposição e a caracterização do risco são as principais etapas envolvidas neste processo. A avaliação da exposição é a medida da concentração de uma substância química presente no ambiente (monitoramento ambiental) e/ou no organismo (monitoramento biológico). Rotas comuns de exposição são ingestão, inalação, absorção pela pele e injeção (menos provável) ⁵⁵. A figura 5 apresenta um esquema ilustrativo de monitoramento biológico na avaliação de exposição.

O monitoramento biológico (MB) da exposição consiste na medida e quantificação de substâncias químicas, ou de seus metabólitos, em vários meios biológicos como sangue, urina, leite, ar exalado ¹⁴. Uma vez que muitos metais permanecem no organismo por um tempo considerável após a exposição, o MB pode fornecer informações sobre exposições ocorridas no passado ¹³.

No monitoramento biológico, as avaliações são realizadas através da utilização dos indicadores biológicos, que mostram alterações proporcionais à intensidade de exposição e/ou do efeito biológico da substância. São classificados basicamente em três tipos: os de dose interna, os de efeito e de susceptibilidade ^{13, 14}. Os indicadores biológicos utilizados nesse trabalho foram de dose interna.

O monitoramento biológico exige um entendimento das relações entre exposição dose externa, toxicocinética, dose interna e efeitos. Embora técnicas analíticas adequadas e ultrasensíveis tenham sido desenvolvidas para a determinação de estanho em tecidos e fluidos biológicos, as relações entre a dose desse metal e os indicadores biológicos ainda não foram estabelecidas ⁴⁹. Assim, sangue e urina foram as matrizes escolhidas por representarem a dose armazenada em um compartimento e aquela absorvida, respectivamente.

Os bioindicadores de exposição refletem a distribuição da substância química ou seu metabólito através do organismo, e por isso são identificados como *dose interna*. Na teoria, a distribuição da substância segue vários níveis biológicos como tecidos e células até o seu alvo ^{13, 14}. Os indicadores de dose interna, também denominados de indicadores de exposição por apresentar uma correlação significativa com a exposição, estão relacionados com a biodisponibilidade do agente químico e podem refletir a dose

da substância no sítio de ação, a dose armazenada em um ou vários compartimentos ou aquela recentemente absorvida ^{5,13}.

Valores de referências para os indicadores biológicos, como sangue e a urina, são estabelecidos através dos experimentos em laboratórios. Entretanto, não foi encontrado na literatura um valor de referência de consenso para concentração de estanho em sangue e urina, muito provavelmente, devido à escassez desses experimentos.

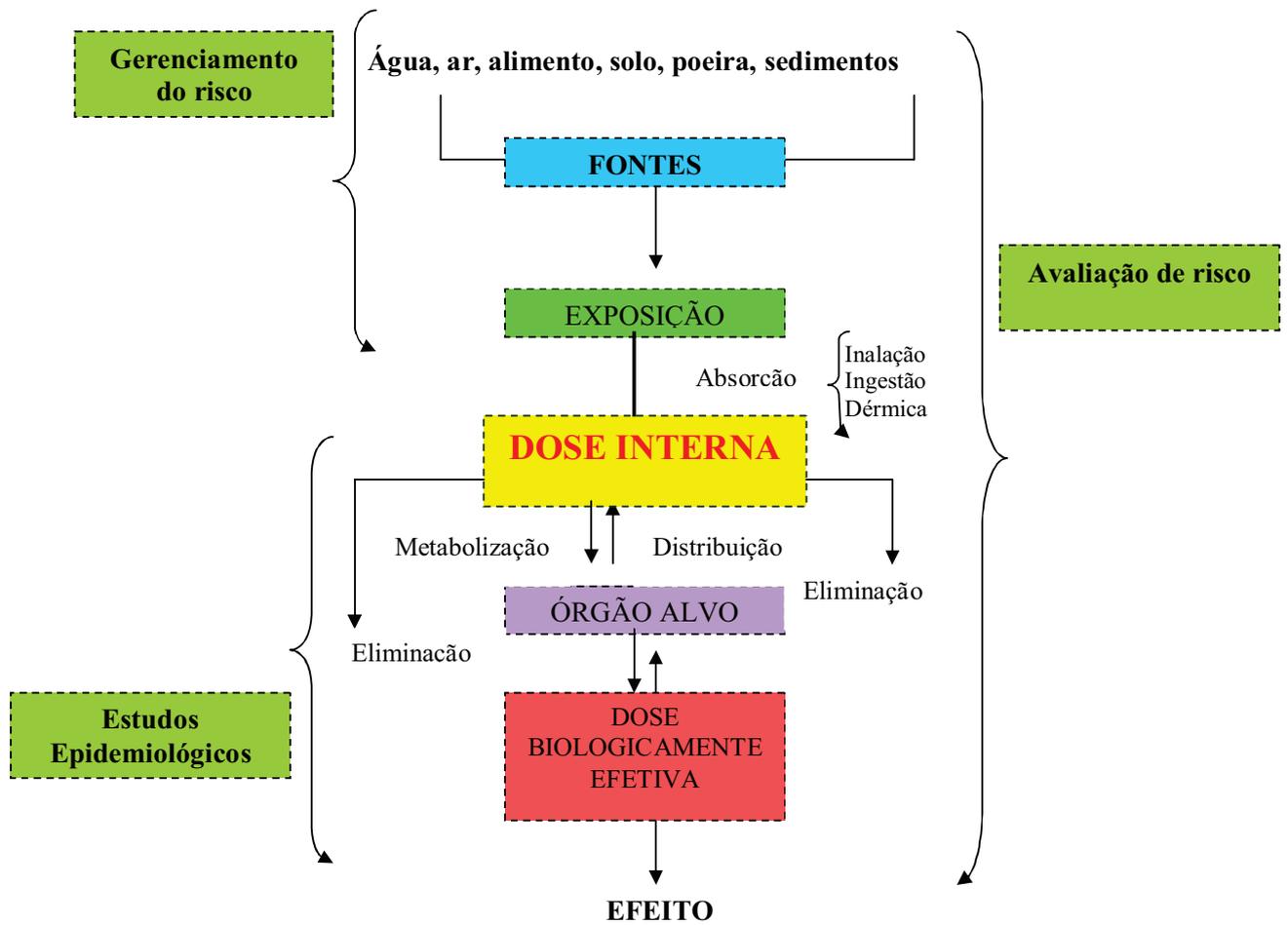


Figura 5: Esquema ilustrativo de um monitoramento biológico na avaliação de exposição, adaptado ¹⁴.

VI – TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE ESTANHO

O aumento da concentração de estanho no ambiente gera a necessidade de se desenvolver novas técnicas para analisá-lo. O aperfeiçoamento na preparação das amostras e no desenvolvimento de métodos permitiu um progresso no limite de detecção de técnicas utilizadas para determinação de estanho ⁴. A tabela 6 mostra diferentes técnicas para a determinação de estanho e seus respectivos limites de detecção.

Tabela 6 – Técnicas para a determinação de estanho

TÉCNICA	LIMITE DE DETECÇÃO ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Fotometria	10
Fluorimetria	8
X-RFA	10*
NAA	10
Diluição Isotópica	Faixa de $\mu\text{g/g}^*$
DP- Polarografia	28
DP- ASV	1
AAS-flame	20-100
AAS-GF	0,1
AAS-HG	0,5
Espec. Fluoresc. Atom.	3
Espectrom. Íon. Laser	0,3
ICP-AES	30
ICP-MS	0,06
ASV	10 **
CG-detec massa	700-1000
CG- det emissão atômica	2000-10000
Voltametria red. Catódica	0,08 e 0,5
GC-MS	$2-5 \times 10^{-6}$

Fonte: Anjos (1997) * $\mu\text{g/g}$ ** nM

Tabela 7 – Métodos analíticos para a determinação de estanho em sangue e urina

Matriz	Preparação	Método analítico	Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ano de publicação
Urina	Digestão ácida	Colorimetria	$50 \mu\text{g L}^{-1}$	1988
Urina	Extração com resina	ICP OES	$2 \mu\text{g L}^{-1}$	1988
Urina	Extração com resina	ICP OES	$0,1 \mu\text{g/amostra}$	1984
Urina	Extração com resina	ICP OES	$0,1 \mu\text{g/amostra}$	1994
Sangue	Digestão ácida	AAS	$2,5 \mu\text{g L}^{-1}$	1994
Urina	Digestão ácida	ICP MS	$0,05 \mu\text{g L}^{-1}$	1997

Fonte: ASTDR (2005), adaptado.

VI.1 - ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA NO FORNO DE GRAFITE

A espectrometria de absorção atômica pode ser utilizada na determinação quantitativa de muitos elementos (metais e semi-metais) em uma ampla variedade de amostras biológicas, alimentícias e ambientais. Absorção atômica é o processo que ocorre quando um átomo no estado fundamental absorve energia na forma de luz, num determinado comprimento de onda, e é levado para um estado excitado ⁵⁶. O princípio da técnica baseia-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental, ou seja, a atomização, que pode ser alcançada por meio de aquecimento com chama ou elétrico, ou ainda através de reação química como a geração de vapor frio de mercúrio ⁶.

A técnica do forno de grafite é bem mais sensível do que aquela que utiliza a chama como atomizador, uma vez que o vapor atômico é confinado em um menor volume e retido por um maior período de tempo no caminho ótico. Entretanto, o tempo de análise e as chances de interferências são bem maiores. Contudo, a maior sensibilidade do forno de grafite e sua capacidade em analisar diretamente quantidades muito pequenas de amostra fazem com que seu uso seja vantajoso ^{56, 57}.

Como a destruição da matriz ocorre durante a pirólise, essa etapa é de grande importância para que, no momento da atomização, as chances de interferência sejam minimizadas. As dificuldades de controle destas interferências quase provocam o

abandono da técnica. No entanto, em 1981, o conceito STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*) foi introduzido por Slavin e consiste, fundamentalmente, no uso de modificador químico, correção do fundo mais eficiente, como o corretor Zeeman, uso do “stop-flow”, isto é, fluxo zero do gás de proteção (geralmente argônio) durante a etapa de atomização, além do uso de plataforma de grafite pirolítico e do tubo de grafite recoberto com grafite pirolítico, entre outras condições ^{56,57}.

Atualmente, a espectrometria de absorção atômica no forno de grafite (ET AAS) é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de elementos traço, por ser extremamente sensível, seletiva, exata, precisa e possuir alta especificidade. Além de ser um método acessível e conveniente para a determinação de elementos traço ^{56,57,58}.

Estudos mostram que essa técnica é bastante eficaz na análise de fluidos biológicos, como sangue e urina ^{59,60,61,62}.

MATERIAIS E MÉTODOS

VII – MATERIAIS E MÉTODOS

VII.1 – ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado na Vila Massangana, zona rural do município de Monte Negro (S 10° 15'35", W 63°18'06"), localizado no Estado de Rondônia. O município possui uma população de aproximadamente 14.962 habitantes (Estimativa IBGE – 2004), ocupa uma área de 1931 km² ^{63, 64, 65}, distando 182Km ao sul da capital Porto Velho ⁶⁵ (Figura 6 e 7).

Breve histórico

O município de Monte Negro surgiu como núcleo urbano de apoio rural do Projeto de Assentamento Dirigido Marechal Dutra, com o nome de Boa Vista. Entretanto, como já existia outro município com esse nome, houve a necessidade de se buscar outro nome para a região. Numa reunião realizada com os moradores do local, ficou decidido que o nome do município seria Monte Negro, em homenagem a um acidente geográfico existente na região. Foi, então, criado pela Lei nº 378, de 13 de fevereiro de 1992, com área desmembrada do Município de Ariquemes ⁶⁴.

O município de Monte Negro é composto por 15 linhas compostas por estradas vicinais (que cortam a BR 421) e outras linhas menores conhecidas como “travessão” (surgem de cortes em linhas de maior porte). A figura 8 destaca a Vila Massangana em uma das linhas ⁶⁴.

A Vila Massangana está situada no complexo granítico estanífero de Massangana que abriga depósitos importantes de estanho da Província Estanífera de Rondônia e, por cerca de 40 anos, foi parte de um cenário de intensa atividade de mineração. Entretanto, em virtude do baixo preço do estanho no mercado internacional, atualmente poucos garimpeiros trabalham na região ⁶⁶. De acordo com o Sumário Mineral Brasileiro de 2007, Massangana (RO) representado pela empresa CEMAL corresponde a 12% da produção do Parque Mineró-Estanífero Nacional ²⁸.

Infra-estrutura

A vila possui uma infra-estrutura precária, não possui saneamento básico (coleta de lixo, rede de água e esgoto), transporte coletivo e pavimentação nas ruas. Além disso, foi observada a existência de moradias improvisadas com folhas de babaçu e plásticos. Embora a vila possua uma escola, esta encontra-se em péssimo estado de conservação. Segundo relatos de moradores, o posto de saúde existente na vila não funciona todos os dias e os recursos disponibilizados são ruins, havendo, dessa forma, a necessidade de deslocamento em busca de um melhor atendimento. Em pesquisa realizada via internet não foram encontrados dados referente a saúde dessa população somente da população do Município de Monte Negro.

Riscos para a saúde

Por se tratar de um espaço a céu aberto os trabalhadores ficam submetidos a fatores físicos, como chuva, sol e ventos. Fatores físicos ou ergonômicos como lesões por exposição excessiva ao sol, postura inadequada, esforço físico excessivo e ruídos oriundos dos maquinários (bomba hidráulica, retro-escavadeiras, dentre outros) estão relacionados ao processo de trabalho no garimpo. Nesse ambiente, os trabalhadores, bem como a população residente no garimpo, se expõem frequentemente a agentes biológicos que podem causar doenças infecciosas e parasitárias, como leishmaniose, cólera e principalmente a malária (grande parte da população entrevistada já teve a doença). Exposição a agentes biológicos pode ocorrer através da ingestão de água contaminada oriundas de poços ou através de contato direto, muito comum, em garimpo, onde os trabalhadores utilizam a água para desmorrionar os barrancos para posterior extração do metal (os “jateiros” molham os barrancos com uma mangueira que é acoplada a um “bico de jato”). Desmorrionamento em garimpo é algo comum, o que compreende em um sério risco a vida desses trabalhadores. Com o garimpo surgem as relações de trabalho que por sua vez propicia, de certa forma, a ocorrência de acidentes uma vez que o trabalhador, muitas vezes, submete-se a longas jornadas de trabalho e a um curto descanso semanal. Uni-se a esses fatores a falta de vínculo empregatício, baixa remuneração, alimentação inadequada. É importante ressaltar que os efeitos para a saúde são potencializados devido aos baixos níveis de condição de vida nessas áreas⁶⁷.

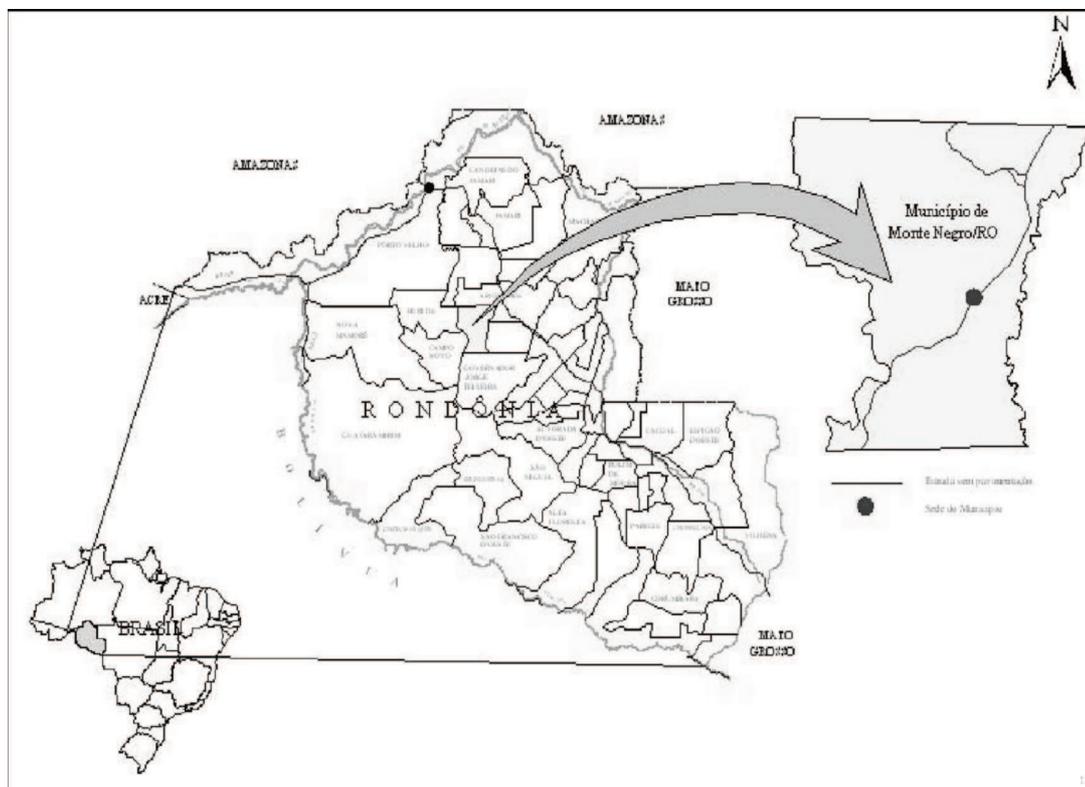


Figura 6- Estado de Rondônia, destacando o município de Monte Negro.

Fonte: Massaro *et al*, 2008

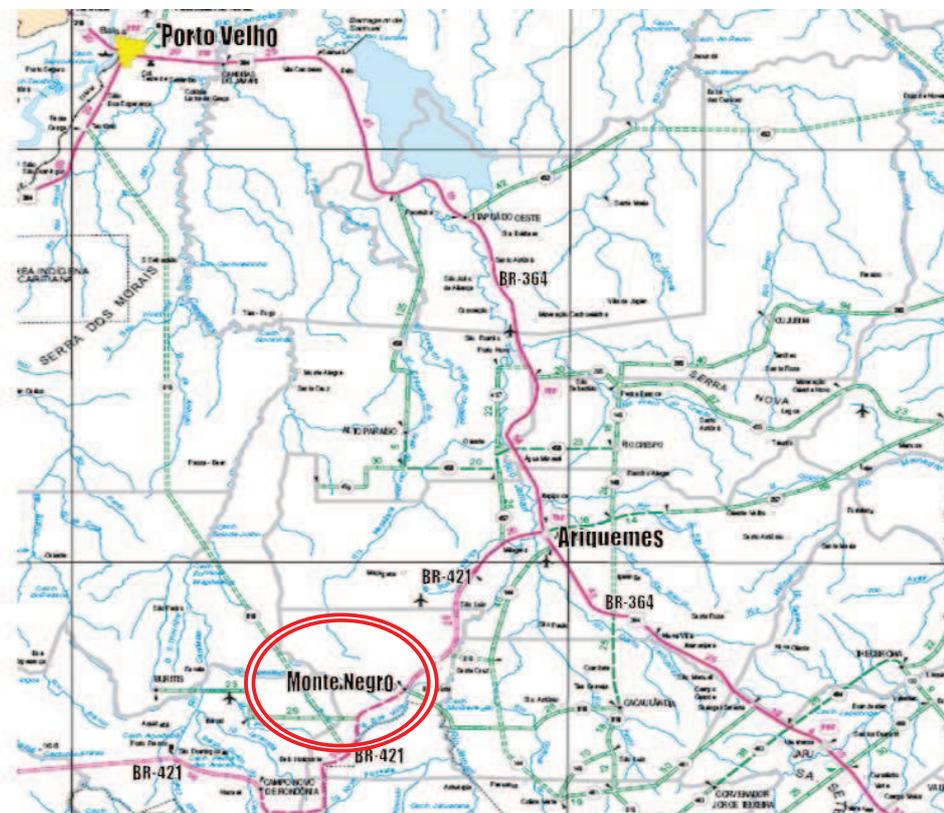


Figura 7- Mapa evidenciando o município de Monte Negro, RO.

Fonte: site da Prefeitura do município de Monte Negro

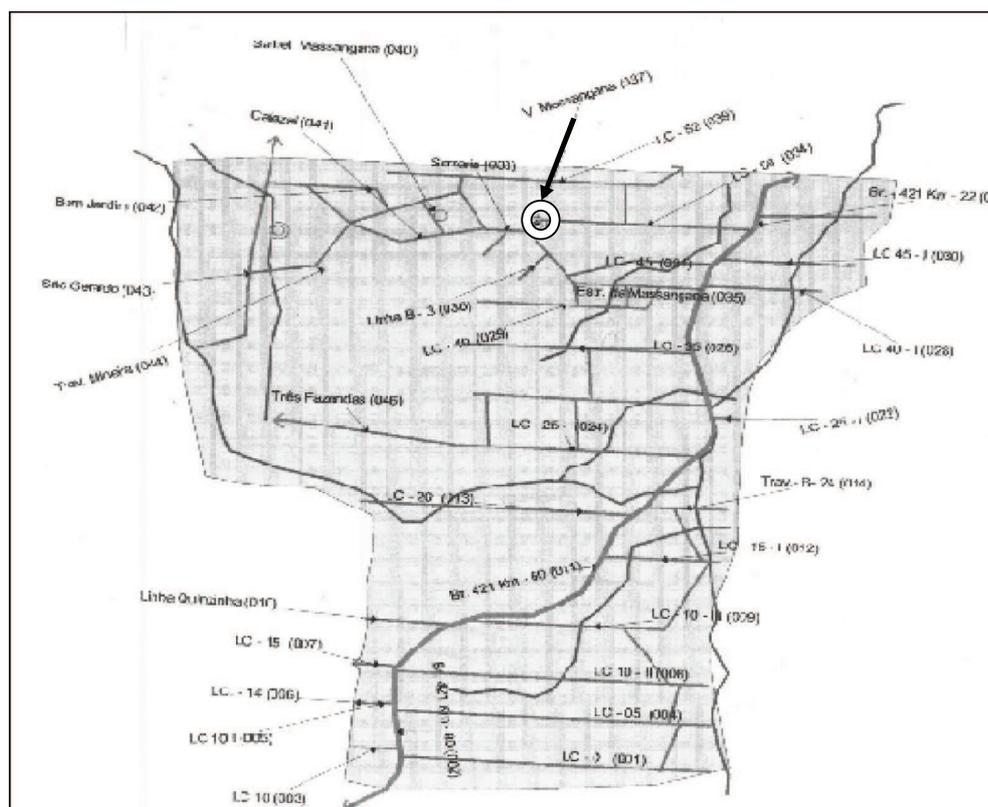


Figura 8 - Localização das linhas do município de Monte Negro, Rondônia.

Fonte: Massaro, 2008

VII.2 – POPULAÇÃO DE ESTUDO

O estudo foi realizado com dois grupos populacionais, um constituído por 22 adultos residentes na Vila Massangana (área de estudo) e outro do grupo controle, que concordaram em participar através da assinatura do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido (Anexo 1) . Para o grupo controle, foram escolhidos 11 indivíduos (trabalhadores e/ou estudantes no CESTEHE), que moram longe de área de mineração e que, conseqüentemente, não são expostos ambientalmente ao estanho.

II.2.1- Critérios de seleção da população alvo

VII.2.1.1- Inclusão

1. Concordância em participar do estudo, pela assinatura do termo de consentimento livre e esclarecido (TCLE);
2. Adultos de todas as faixas etárias, residentes na Vila Massangana, município de Monte Negro, RO.

VII.2.2.2- Exclusão

1. Crianças;
2. Indivíduos que se recusassem a assinar o TCLE;
3. Pacientes que estivessem em situações de maior ocorrência de mobilização do estanho como nos estados fisiológicos e patológicos, que promovem a resorção óssea tais como distúrbios no equilíbrio ácido-base, infecções, intervenções cirúrgicas, osteoporose, tirotoxicose, e terapias com certas drogas;
4. Indivíduos que não morassem na Vila Massangana, município de Monte Negro, RO.

VII.2.2 – Coleta dos dados

Um questionário foi utilizado como instrumento de coleta dos dados das populações em estudo (indivíduos moradores da Vila Massangana e grupo controle) (Anexo 2).

VII.2.3 -Coleta e conservação das amostras

As amostras de sangue e urina foram coletadas após a assinatura do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido e do preenchimento do questionário.

O sangue total foi coletado através de punção venosa com agulhas descartáveis e estéreis em tubos a vácuo heparinizados, 7 mL, específicos para a determinação de elementos traço. A antissepsia do local da coleta foi realizada com algodão umedecido em álcool 70%. As amostras de urina foram coletadas em frascos plásticos padronizados e previamente descontaminados (procedimento descrito no item VII.3.1), de 100mL cada. Além disso, os indivíduos foram orientados a seguir algumas instruções para a coleta da urina, como; lavar as mãos antes da coleta, não tocar na parte interna da tampa ou do frasco e fechar o frasco, imediatamente, após a coleta. Os tubos de sangue e frascos coletores de urina foram etiquetados com nome, data e local da coleta.

As amostras foram conservadas a -20°C. Posteriormente, foram acondicionadas em sacos plásticos, em posição vertical e transportadas congeladas para o Laboratório de Toxicologia do CESTEH (Setor Metais), onde permaneceram congelados até a análise.

As análises instrumentais, após os devidos pré-tratamentos, foram realizadas no Setor de Metais, do Laboratório de Toxicologia (CESTEH/ENSP/FIOCRUZ).

VII.3 – EXPERIMENTAL

VII.3. 1 – Descontaminação do material

A descontaminação de todo o material é fundamental para a análise de traços. Toda vidraria e utensílios plásticos utilizados foram imersos em uma solução de Extran (Merck, Brasil), 5% (v/v), por um período mínimo de 24 horas. Após esse tempo, o material foi enxaguado copiosamente em água corrente e, em seguida, imerso em uma solução de ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) 10% (v/v) para a descontaminação por, no mínimo, 48 horas. Após ser enxaguado várias vezes com água deionizada, o material foi colocado em estufa a 40°C. Até o uso, toda a vidraria e utensílios foram guardados devidamente protegidos de contato com superfícies metálicas e de poeira.

VII.3. 2 – Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.). As soluções de calibração de estanho foram preparadas diariamente em ácido nítrico 0,2% (v/v) (Merck, Darmstadt, Alemanha) por diluições adequadas da solução estoque de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de estanho. A água de diluição foi previamente purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore).

Na preparação do modificador químico foram utilizadas soluções de 10 g L^{-1} de nitrato de paládio e nitrato de magnésio, ambas Merck (Darmstadt, Alemanha), diluídas em ácido nítrico 0,2 % (v/v). Uma mistura de volumes apropriados dessas soluções foi preparada, de modo que uma alíquota de 10 μL do modificador contivesse 10 μg de paládio elementar e 6 μg de nitrato de magnésio.

Uma solução de Triton X-100 0,1% (v/v), Merck (Darmstadt, Alemanha), serviu de diluente para o sangue e urina em todas as ocasiões.

VII.3.3 – Instrumental

O equipamento utilizado na determinação de estanho nos indicadores biológicos foi um espectrômetro de absorção atômica Aanalyst 800 equipado com atomizador eletrotérmico transversal, corretor de fundo Zeeman longitudinal e amostrador automático AS-800, todos Perkin-Elmer. Tubos “end cap” de grafite pirolítico (Perkin Elmer, Part. N° B3000655) foram utilizados em todos os experimentos. O comprimento de onda da lâmpada EDL (Perkin-Elmer) de estanho foi de 286,3 nm, enquanto que a corrente e largura de fenda usadas foram de 280 mA e de 0,7 nm, respectivamente. Todas as leituras foram realizadas em área de pico (absorvância integrada) e o uso de rampa zero e interrupção do fluxo de argônio na etapa de atomização, completam a obediência às condições “Stabilized Temperature Platform Furnace” (STPF).

As condições STPF foram adotadas no forno de grafite para reduzir, ou até mesmo eliminar, as interferências. Entre elas, está a utilização de um modificador químico, necessário em matrizes mais complexas, como é o caso do sangue e urina.

VII.3.4 – Preparação de amostras

As amostras de urina e sangue foram diluídas em Triton X-100 0,1% (v/v). A proporção de diluição para o sangue foi de 1 + 6, enquanto que aquela utilizada na urina ficou em 1 + 4.

A qualidade analítica dos resultados foi monitorada por meio da análise de materiais de referência em cada série de amostras, diluídos conforme recomendação do fabricante e na diluição adequada para sangue (1+6) e urina (1+4).

A exatidão dos resultados foi verificada pela análise dos seguintes materiais de referência: *Contox I Serum* TM144-1097 (*Kaulson Laboratories, USA*) e *Seronorm Urine Lot* 0511545 (*Sero AS, Norway*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

VIII – RESULTADOS E DISCUSSÃO

VIII.1- VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA

Os valores de absorvância integrada, isto é, área de pico, mostrados nas tabelas e figuras, representam a média de duas leituras, descontadas do branco, ou seja, o diluente (triton) ou o diluente e matriz (triton + sangue ou triton + urina) na diluição estudada (7x ou 5x, respectivamente). Entretanto, em casos de disparidades, foram realizadas, pelo menos, mais uma leitura para confirmar o resultado.

VIII.1.1- Programa de Temperatura

VIII.1.1.1- Introdução da amostra e do modificador

De modo geral, amostra e modificador são injetados sucessivamente, antes da inicialização do programa de temperatura. Entretanto, em matrizes complexas como o sangue, esta possibilidade se mostrou inadequada, visto que a gota dispensada sobre a plataforma era disforme e havia a formação de espuma. Quando o modificador e amostra eram dispensados juntos não havia repetibilidade. Além disso, ocorre precipitação de proteínas quando o modificador entra em contato com o sangue ¹². Dessa forma, o modificador e o sangue foram injetados nas etapas 1 e 2 do programa, respectivamente. Entretanto, o mesmo não ocorreu com a urina. Logo, não houve necessidade de modificador e matriz serem dispensados separadamente. Com isso foi utilizada somente a etapa 1 do programa de temperatura apresentado na tabela 8.

Tabela 8: Programa de temperatura para a determinação de estanho em sangue e urina

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	“Hold” (s)	Fluxo de Ar (L min ⁻¹)
1*	110	10	10	250
2**	130	20	30	250
3	Tp	10	20	250
4***	Ta	0	5	0
5	2600	1	3	250

* Modificador (sangue) / Modificador + Amostra (urina)

** Amostra (sangue) *** Leitura

VIII.1.1.2- Pirólise e Atomização

As curvas de pirólise e de atomização têm como objetivo estabelecer a temperatura ótima de pirólise e de atomização. É na temperatura de pirólise que ocorre a decomposição da matriz sem perda de analito. Já com a temperatura de atomização, se almeja uma melhor sensibilidade, o tempo de vida no forno satisfatório e o tempo de atomização ideal para o estudo.

Para o levantamento das curvas de pirólise e de atomização, utilizou-se 1000 pg de estanho inorgânico em HNO₃ 0,2% (v/v) assim como sangue e urina enriquecidos com 1000 pg do analito, com o auxílio de 10 µL de uma solução contendo 10 µg de Pd(NO₃)₂ e 6 µg de Mg(NO₃)₂ como modificador químico. Em todos os casos, o volume de amostra foi sempre igual a 20 µL.

As figuras 9 e 10 mostram o comportamento do estanho no sangue total e na urina, respectivamente. A temperatura ótima de pirólise encontrada foi de 1300°C tanto para a solução aquosa quanto para as matrizes. A temperatura de atomização ideal foi 2100°C em meio aquoso, enquanto que as maiores sensibilidades puderam ser encontradas em temperaturas de atomização iguais a 2200 e 2100°C para sangue e urina enriquecidos, respectivamente.

Na temperatura de 2100°C, o pulso de atomização do estanho na urina necessita de um tempo de integração maior do que 5 segundos. No entanto, o perfil de pico se mostrou agudo e bem resolvido com o uso de 2200 ° C, sem perda significativa de sensibilidade. Assim, temperaturas de pirólise de 1300°C e de atomização igual a 2200°C foram utilizadas em todas as situações. Além disso, os valores da atenuação de fundo sempre estiveram dentro do limite de correção do equipamento, não sendo, portanto, impedimento para nenhum dos estudos realizados.

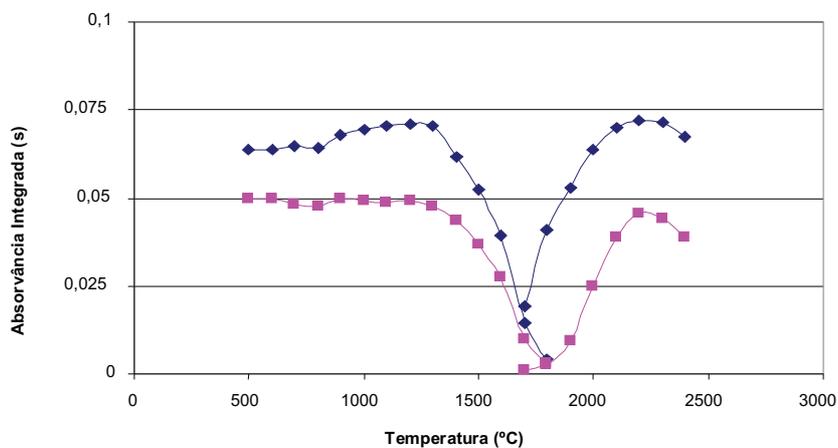


Figura 9: Curvas de pirólise e de atomização para 1000 pg de estanho em HNO₃ 0,2% (v/v) (—◆—) e em sangue (—■—) enriquecido com 1000 pg de estanho. T_p = 1300°C, T_a = 2200°C; Modificador: 10 μL 10 μg Pd(NO₃)₂ + 6 μg Mg(NO₃)₂; Volume da amostra: 20 μL sangue, diluído 7X com Triton X-100 0,1% (v/v).

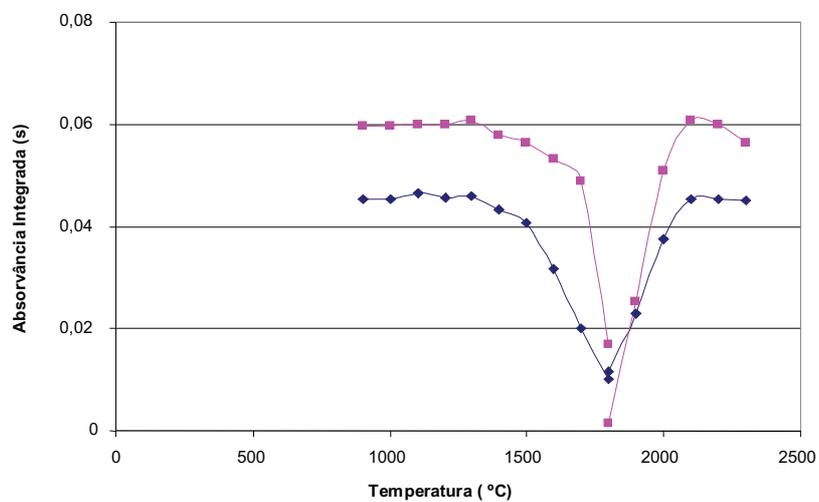


Figura 10: Curvas de pirólise e de atomização para 1 ng de estanho em HNO₃ 0,2% (v/v) (—◆—) e em urina (—■—) enriquecida com 1000 pg de estanho. T_p = 1300°C, T_a = 2100°C; Modificador: 10 μL 10 μg Pd(NO₃)₂ + 6 μg Mg(NO₃)₂; Volume da amostra: 20 μL urina, diluído 5X com Triton X-100 0,1% (v/v).

VIII.1.2- Estudo da massa do modificador

O conceito de modificador químico foi proposto por Edinger em 1973. Segundo o autor, “modificadores químicos podem ser definidos como compostos que são introduzidos no forno de grafite (atomizador) simultaneamente com a amostra e drasticamente diminuem os efeitos da matriz”⁶⁸.

De acordo com Welz e Schlemmer, um modificador químico ideal deve possuir características tais como ser efetivo para um grande número de analitos, assim como para suas diferentes formas, exibir ou causar baixa absorção de fundo, não causar desgaste ou efeito negativo na vida útil do tubo de grafite, ser de alta pureza, apresentar baixa toxicidade, ser estável durante longo tempo de estocagem e possuir baixo custo^{56, 68}.

O modificador químico composto de nitrato de paládio e nitrato de magnésio foi utilizado por ter, como principal característica, a capacidade de estabilizar a maior parte dos metais determinados por ET AAS⁵⁸. Além disso, de acordo com Borges, essa mistura apresenta-se apropriada pela sua disponibilidade, universalidade e eficiência.

A massa de modificador mais adequada foi avaliada através da análise dos resultados obtidos para a sensibilidade das curvas de calibração com as diferentes concentrações do modificador. Neste estudo, as curvas analíticas foram preparadas em meio aquoso e nas respectivas matrizes, com concentrações variando de 2,5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Três diferentes massas de nitrato de paládio (Pd) e nitrato de magnésio (Mg) foram estudadas, a saber: 5 $\mu\text{g Pd} + 3\mu\text{g Mg}$; 10 $\mu\text{g Pd} + 6\mu\text{g Mg}$ e 15 $\mu\text{g Pd} + 10\mu\text{g Mg}$. Os resultados obtidos foram os mesmos para o sangue e urina e podem ser encontrados nas figuras 11 e 12, respectivamente. Não houve perda significativa de sensibilidade entre as massas 10 $\mu\text{g Pd} + 6\mu\text{g Mg}$ e 15 $\mu\text{g Pd} + 10\mu\text{g Mg}$. Entretanto a massa 5 $\mu\text{g Pd} + 3\mu\text{g Mg}$ levou uma sensibilidade significativamente inferior quando comparada às demais.

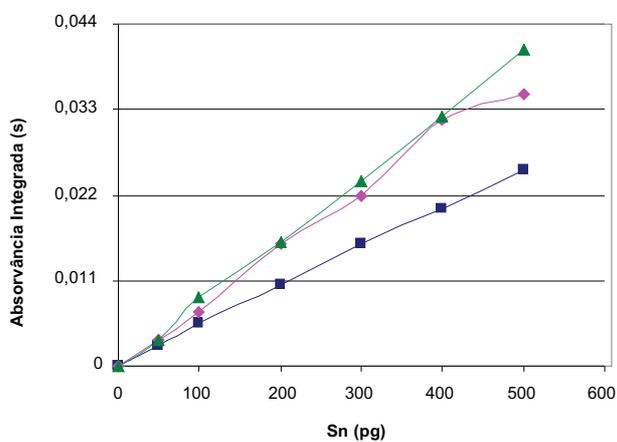


Figura 11: Curvas analíticas para estanho em sangue utilizando as diferentes massas de modificador estudadas: 5Pd/3Mg (—■—), 10Pd/6Mg (—◆—), 15Pd/10Mg (—▲—). $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $T_a = 2200^\circ\text{C}$; Volume da amostra: 20 μL urina, diluído 5X com Triton X-100 0,1% (v/v).

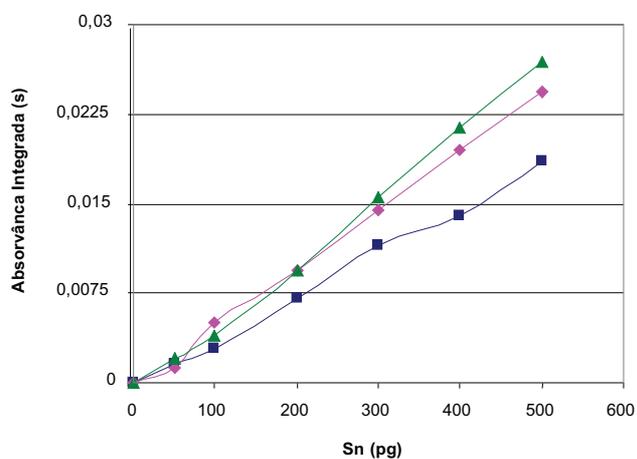


Figura 12: Curvas analíticas para estanho em urina utilizando as diferentes massas de modificador estudadas: 5Pd/3Mg (—■—), 10Pd/6Mg (—◆—), 15Pd/10Mg (—▲—). $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $T_a = 2200^\circ\text{C}$; Volume da amostra: 20 μL urina, diluído 7X com Triton X-100 0,1% (v/v).

VIII.1.3- Diluente

Um dos impedimentos para o uso direto de fluidos biológicos não diluídos, principalmente os mais viscosos como o sangue, é a falta de repetibilidade do sinal atômico. Por isso, houve a necessidade de se pesquisar o diluente mais adequado para os tipos de amostras. Foram, então, estudadas três soluções diluentes, H₂O, HNO₃ 0,2% (v/v) e Triton X-100 0,1% (v/v).

VIII.1.3.1 – Urina

Os valores de atenuação de fundo encontrados estavam dentro da capacidade de correção do equipamento para os três diluentes estudados. A figura 13 representa a influência do diluente sobre o sinal de estanho na urina.

A diluição da urina em Triton se mostrou a melhor alternativa entre as pesquisadas. O sinal de estanho foi o maior e, além disso, os valores de atenuação de fundo foram os menores quando comparados a H₂O e ao HNO₃.

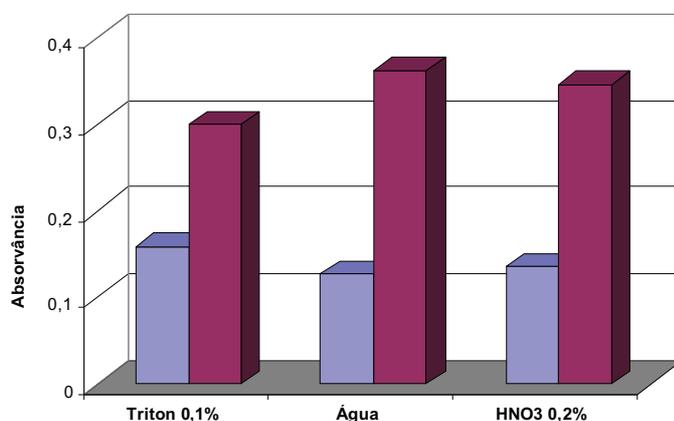


Figura 13: Influência do diluente sobre o sinal atômico do estanho (■ - área) na urina e atenuação de fundo (■ - altura). $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $T_a = 2200^\circ\text{C}$; Modificador: 10 μL 10 μg Pd (NO₃)₂ + 6 μg Mg (NO₃)₂; Volume da amostra: 20 μL sangue, diluído 5X.

VIII.1.3.2 – Sangue

Assim como na urina, o sinal encontrado para a absorção do fundo estava dentro da capacidade de correção do equipamento com os três diluentes estudados. A figura 14 apresenta a influência do diluente sobre o sinal de estanho no sangue.

A diluição do sangue em Triton X-100 0,1% (v/v) se mostrou a melhor alternativa entre as pesquisadas. Os valores de absorvância foram maiores e o sinal do fundo se manteve adequadamente dentro da capacidade do corretor, embora tenha sido maior quando comparado aos outros diluentes.

O Triton X-100 é usado como diluente do sangue total por diminuir a tensão superficial e, dessa forma, facilitar a pipetagem¹². Seu efeito benéfico pode ser observado mesmo após várias leituras, ao longo dos estudos. A água se mostrou melhor que o ácido nítrico, porém ocorreu perda de sensibilidade. O ácido nítrico, quando em contato com o sangue, desnatura as proteínas, fazendo com que precipitem¹² e a queda do sinal pode estar relacionada a isto.

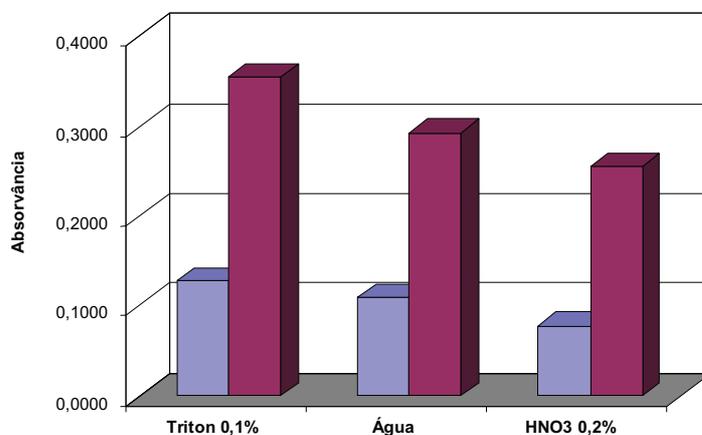


Figura 14: Influência do diluente sobre o sinal atômico do estanho (■ - área) no sangue e atenuação de fundo (■ - altura). $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $T_a = 2200^\circ\text{C}$; Modificador: $10\ \mu\text{L}\ 10\ \mu\text{g}\ \text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 6\ \mu\text{g}\ \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Volume da amostra: $20\ \mu\text{L}$ sangue, diluído 7X.

VIII.1.4- Diluição

VIII.1.4.1- Urina

Seguido os diluentes propostos anteriormente, foram estudadas cinco diluições diferentes: 1+0,5, 1+1, 1+2, 1+3, 1+4. A diluição 1+4 se mostrou a mais adequada, pois foi observada uma melhor resolução do pulso de absorção e, conseqüentemente, uma maior sensibilidade. O fundo não foi impedimento em nenhuma das diluições estudadas. Diluições maiores não foram estudadas visto que poderia acarretar excessivo empobrecimento do limite de detecção. A figura 15 apresenta o efeito das diferentes diluições da urina no diluente Triton 0,1%.

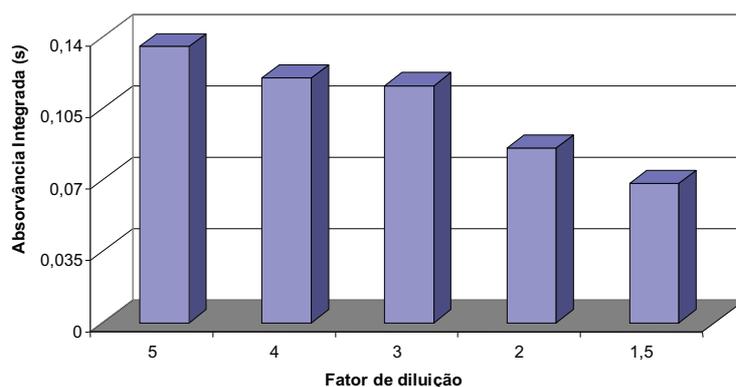


Figura 15: Influência do fator de diluição (5X, 4X, 3X, 2X e 1,5) sobre o sinal de estanho na urina em Triton X-100 0,1% (v/v). $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $T_a = 2200^\circ\text{C}$; Modificador: 10 μL 10 μg Pd (NO_3)₂ + 6 μg Mg (NO_3)₂; Volume da amostra: 20 μL urina.

VIII.1.4.2- Sangue

As diluições estudadas foram 1+2, 1+3, 1+4, 1+5, 1+6, 1+7, 1+8, 1+9. A leitura do sangue sem diluição não se mostrou adequada em virtude da falta de repetibilidade, das leituras, por se tratar de uma matriz muito viscosa e aderente, o que causaria a obstrução do capilar do amostrador ao longo do trabalho. A figura 16 apresenta o comportamento do sinal corrigido de estanho em uma amostra de sangue nas diluições estudadas.

Em virtude da complexidade da matriz, maior dificuldade na liberação do analito ocorre em diluições menores e, conseqüentemente, há redução dos sinais. Dessa forma, a diluição de 7X se mostrou a mais adequada, uma vez que a melhor sensibilidade foi alcançada nesta proporção. O fundo não foi impedimento em nenhuma das diluições estudadas. Assim como na urina, diluições mais elevadas não foram investigadas, devido ao empobrecimento do limite de detecção.

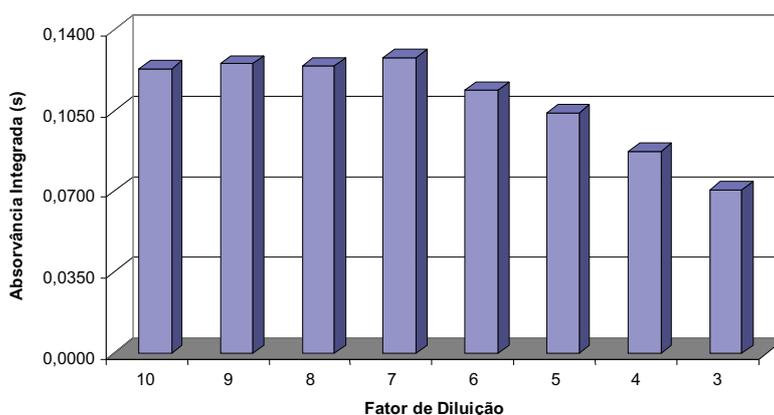


Figura 16: Influência do fator de diluição (10X, 9X, 8X, 7X, 6X, 5X, 4X, 3X, 2X e 1,5) sobre o sinal de estanho no sangue em Triton X-100 0,1% (v/v). $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $T_a = 2200^\circ\text{C}$; Modificador: 10 μL 10 μg Pd $(\text{NO}_3)_2 + 6 \mu\text{g}$ Mg $(\text{NO}_3)_2$; Volume da amostra: 20 μL sangue.

VIII.1.5- Linearidade

“Linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração”⁶⁹.

Neste estudo, foram utilizadas vinte e uma soluções de calibração, nas concentrações 2,5; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 15; 20; 25; 30; 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400; 450; 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, tendo como objetivo verificar a linearidade através das inclinações encontradas. O método se mostrou linear até a faixa de 3 ng ($150 \mu\text{g Sn L}^{-1}$) para curva aquosa e de 1 ng ($50 \mu\text{g Sn L}^{-1}$) para ambas as curvas nas matrizes (sangue e urina), demonstrada na figura 17. Entretanto, houve uma diferença significativa no grau de curvatura para massas de estanho mais elevadas. Para 2 ng Sn, o desvio da linearidade foi -5% para urina, enquanto que no sangue chegou a -26%.

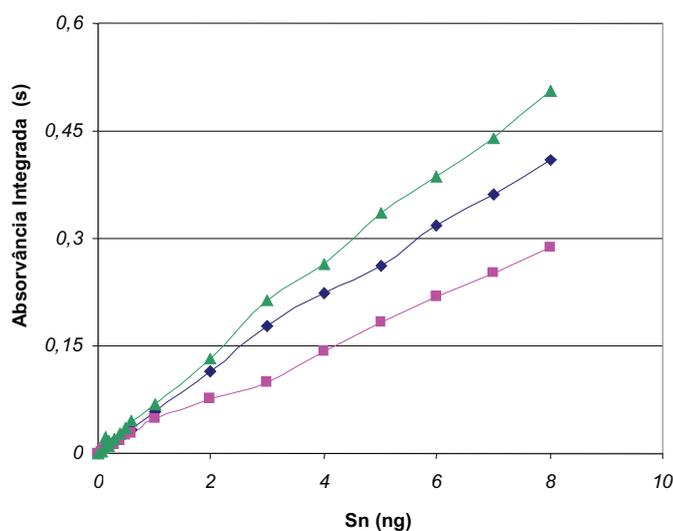


Figura 17: Linearidade – curvas analíticas para estanho preparadas com o diluente Triton 0,1% (v/v) (◆), e nas matrizes, sangue (■) e urina (▲). $T_p = 1300^\circ\text{C}$, $T_{a \text{ urina}} = 2200^\circ\text{C}$, $T_{a \text{ sangue}} = 2200^\circ\text{C}$; Modificador: 10 μL 10 μg Pd + 6 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Volume da amostra: 20 μL .

VIII.1.6- Sensibilidade e Razão de Sensibilidades

“Sensibilidade é um parâmetro que demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito. Pode ser expressa pela inclinação da curva de regressão linear de calibração” e é determinada junto aos testes de linearidade. Salienta-se que a sensibilidade depende da natureza do analito e da técnica de detecção utilizada ⁶⁹. A sensibilidade foi avaliada usando como parâmetro a massa característica.

Em geral, matrizes complexas como o sangue e a urina possuem componentes que interferem na liberação do analito durante a atomização, impedindo assim o uso da calibração aquosa. Nesses casos, a curva analítica preparada na própria matriz ajuda a eliminar ou reduzir as interferências. Esse efeito dos constituintes da matriz sobre o elemento a ser determinado é quantificado através da razão m_{0a}/m_{0m} , onde m_{0a} é a massa característica da curva aquosa e m_{0m} é a massa característica da curva na presença da matriz. O efeito da matriz não existe se esta razão é igual ou próxima à unidade ($\pm 0,1$). Com ambas as matrizes estudadas, a razão de sensibilidades ficou fora da faixa de 0,9 a 1,1, significando, portanto, que a calibração não pode ser realizada em meio aquoso.

Embora o sangue tenha apresentado efeito de matriz ($0,81 \pm 0,06$), a curva aquosa e na matriz se apresentaram de forma esperada, ou seja, o efeito dos componentes do sangue sobre o analito fez com que a sensibilidade da curva na matriz fosse menor do que aquela alcançada com a aquosa. Entretanto, a inclinação encontrada para a curva na urina foi superior a daquela em meio aquoso ($m_{0a}/m_{0m}=1,32 \pm 0,04$), apresentando uma situação incomum.

A urina é uma matriz complexa, visto que possui vários componentes como fosfatos, sulfatos, cálcio e cloreto ⁵. Segundo Borges (2008), certos componentes podem alterar o comportamento do sinal analítico em matrizes biológicas complexas ⁷⁰. Neste mesmo estudo, o autor verificou que alguns compostos interferiam no comportamento do sinal analítico, quando se buscava determinar estanho em leite materno. Assim o autor estudou os compostos de maior concentração no leite humano, cálcio, cloreto e fósforo, e verificou que o fosfato aumentava o sinal analítico. Dessa forma, faz-se também necessário aqui a realização de estudos para se verificar a interferência de componentes de maior concentração na urina, que potencialmente podem agir como interferentes na leitura do estanho por GFAAS, utilizando-se soluções contendo diferentes concentrações dos principais componentes da urina.

As massas características obtidas com ambas as matrizes e as razões entre as inclinações das curvas analíticas estão representadas na Tabela 9.

Tabela 9- Sensibilidade e razão de sensibilidades

Matriz	Massa característica* (pg)	m0a/m0m*
Aquosa	71,31 ± 3,27	-
Urina	52,18 ± 2,25	1,32 ± 0,04
Sangue	89,58 ± 8,99	0,81±0,06

*média ± desvio padrão, n=10

VIII.1.7- Limite de Detecção

O limite de detecção é definido como o menor valor de concentração do analito ou de uma propriedade que pode ser detectada pelo método ⁶⁹.

O limite de detecção (3σ , $n=10$), calculado para a determinação de estanho em sangue e urina, foi obtido a partir da leitura de dez soluções de uma mesma amostra sem sinal detectável do metal, sendo ambas diluídas em Triton X-100 (0,1%) nas razões 1+4 (urina) e 1+6 (sangue). O valor encontrado para a urina foi $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 10$) e para o sangue $2,7 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 10$). Salienta-se que o limite de detecção encontrado se refere à amostra real, considerando, dessa forma, o fator de diluição.

Embora existam divergências na literatura em relação às concentrações de estanho em sangue e urina, pode se afirmar mediante estudos como o de Tsalev & Zaprianov ⁵ (os autores consideram o nível médio de estanho na urina é $10,0 \mu\text{g}/\text{dia}$ e no sangue é $\leq 5,0 \mu\text{g L}^{-1}$) que os limites de detecção encontrados nesta pesquisa, tanto para sangue quanto para urina, são capazes de detectar o estanho, inclusive em populações não expostas.

VIII.1.8- Limite de Quantificação

O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade. Pode ser considerado a concentração do analito obtido a partir da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios-padrão ⁶⁹.

O limite de quantificação (10σ , $n=10$), calculado para a determinação de estanho em sangue e urina, foi obtido a partir da leitura de dez soluções de uma mesma amostra sem sinal detectável do metal, sendo a urina diluída 5X e o sangue diluído 7X. O valor encontrado foi $0,5 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para a urina e $1,3 \pm 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para o sangue. Vale ressaltar que o limite de quantificação encontrado se refere à amostra diluída.

VIII.1.9- Exatidão

“Exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como estipuladamente verdadeiro”⁶⁹.

A exatidão do método foi verificada pela análise de materiais de referência. A concentração de estanho nessas amostras foi determinada através da calibração em urina e sangue. No caso da urina, foi utilizada a amostra de referência *Seronorm Urine Lot 0511545* (Sero AS Norway), cuja média (95% de certeza) é $54,6 \pm 2,7 \mu\text{g L}^{-1}$, com faixa variando de 49,2 a $60,0 \mu\text{g L}^{-1}$. O material *Contox I Serum TMI44-1097* (Kaulson Laboratories, USA), com concentração de $3,0 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$, foi utilizado como referência para o sangue, uma vez que não havia disponibilidade de amostra de referência para esta matriz. Os resultados encontrados e seus respectivos desvios padrão, juntamente com os valores esperados para as amostras de urina e soro podem ser encontrados na tabela 10. De acordo com o teste *t* de Student e 95% de confiança, não existe diferença estatisticamente significativa entre os valores experimentais e de referência, quando a calibração é realizada com a própria matriz, mostrando que o método desenvolvido é exato.

Tabela 10- Valores experimentais e esperados

Amostra	Valores experimentais**	Valores esperados**
<i>Seronorm 0511545</i> *	$54,32 \pm 1,56$	$54,6 \pm 2,7$
<i>Contox I</i> *	$2,90 \pm 1,25$	$3,0 \pm 2$

* n = 9 **média \pm desvio padrão, $\mu\text{g L}^{-1}$

VIII.2 - POPULAÇÃO DA VILA MASSANGANA

Com a descoberta da cassiterita no Estado de Rondônia, pequenas companhias de mineração de estanho iniciaram a construção de assentamentos, dentre elas a Mineração Taboca SA, que construiu a Vila Massangana. Além da área de mineração, encontra-se uma indústria de beneficiamento de estanho na vila.

VIII.2.1 - Perfil do local

Os indivíduos entrevistados possuem moradias com um padrão quase uniforme, caracterizadas por estrutura de madeira (64%) (Figura 18). Entretanto, foram encontradas moradias com cobertura de palha (folhas de babaçu) e madeira (23%) e de tijolo com emboço (14%). O tipo de piso mais comum foi o do tipo “vermelhão” (41%), seguido do piso de cimento (36%) e do chão batido (28%). Todos os indivíduos entrevistados consomem água retirada de poço e têm a queima como destino final dos resíduos. Além disso, as ruas não são pavimentadas e as casas não possuem saneamento básico.



Figura 18 – Residência típica encontrada na Vila Massangana, Monte Negro, Rondônia.

Fonte: Massaro *et al*, 2008.

VIII.2.2- Perfil da população

VIII.2.2.1- Gênero

A população estudada compreende 22 indivíduos, 12 do sexo masculino (55,5%) e 10 do sexo feminino (45,5%), que são expostos ambientalmente ao estanho. Uma pesquisa realizada no Japão, com 89 homens e 85 mulheres, observou que a concentração de estanho na urina dos indivíduos do sexo feminino era 1,6 vezes maior do que aquela encontrada para o sexo masculino ⁴⁹.

VIII.2.2.2- Procedência

Os indivíduos são, na sua maioria, oriundos do próprio estado de Rondônia (59%), entretanto, foram encontrados imigrantes dos estados de Minas Gerais (14%), Espírito Santo (9%), Amazonas (4%), Maranhão (4,5%), Mato Grosso do Sul (4,5%) e Mato Grosso (4,5%).

VIII.2.2.3- Faixa Etária

A média de idade da população foi de 37 anos com um desvio padrão de 12,60, sendo que os valores mínimo e máximo de idade das pessoas entrevistadas foram 18 anos e 79 anos, respectivamente.

Os indivíduos possuem, predominantemente, faixa etária de 25 a 35 anos (50%) para ambos os sexos. Seguida de 35 a 45 anos (17%), 15-25 anos (8%), 45 a 55 anos (8%), 55 a 65 anos (8%) e 75 a 85 anos (8%) para o sexo masculino. No caso das mulheres, a segunda faixa de idade mais encontrada variou de 35 a 45 anos (40%), seguida de 15-25 anos (10%) (Figura 19).

Durante três anos, o estanho foi determinado na urina de 174 japoneses e os resultados permitiram concluir que as concentrações médias seguiam a tendência de crescimento com o aumento da idade em ambos os sexos ⁴⁹.

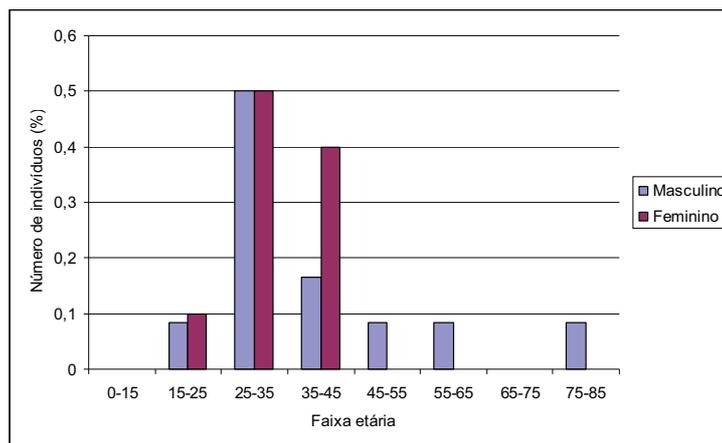


Figura 19: Faixa etária da população entrevistada

VIII.2.2.4- Grau de Escolaridade

Os entrevistados possuem, predominantemente, o 1º grau incompleto, totalizando 73% de ambos os sexos, seguido de 14% de indivíduos do sexo masculino que não freqüentaram a escola (analfabetos). Contudo, 5% de ambos os sexos possuem o 1º grau completo e um indivíduo do sexo feminino (5%) possui o 2º grau completo (Figura 20).

Grande parte dos indivíduos entrevistados nessa comunidade possui um baixo grau de instrução, e alguns autores relacionam esse fato com maior risco em trabalhadores. Outro estudo mostra que o grau de escolaridade é diretamente proporcional à percepção do risco ^{71, 72}.

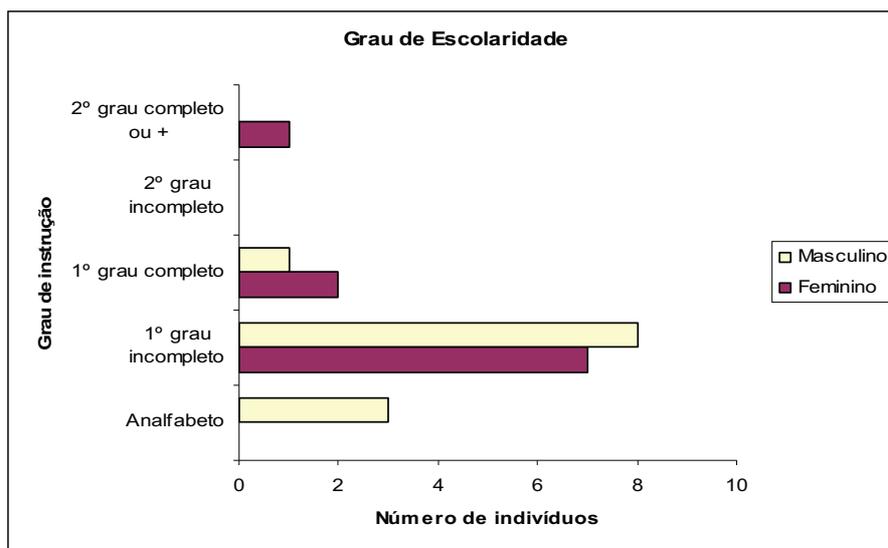


Figura 20: Grau de escolaridade da população entrevistada

VIII.2.2.5- Hábitos

Dos vinte e dois indivíduos entrevistados, sete são fumantes (31,8%), sendo seis do sexo masculino (27,3%) e um do sexo feminino (4,5%). Quinze pessoas não possuem o hábito de fumar (68,2%), das quais 27,3% são homens (6) e 41,0%, mulheres (9).

Em relação à ingestão de bebidas alcoólicas, onze (50%) declararam possuir o hábito de beber, sendo oito indivíduos do sexo masculino (36%) e três do sexo feminino (14%). Apenas quatro homens (18%) e sete mulheres (32%) afirmaram não ingerirem bebidas alcoólicas.

Embora não tenha sido encontrada nenhuma referência que relacionasse o estanho ao tabaco, a questão sobre o fumo foi abordada no questionário, uma vez que há inúmeros metais no cigarro. Além disso, o fumo é a maior fonte de exposição a alguns metais para fumantes. O tabaco contém quantidades significativas de metais, que são vaporizados pela alta temperatura da brasa.

Algumas bebidas alcoólicas podem conter elevado teor de metais, de modo que aqueles que costumam beber grandes quantidades de determinada bebida apresentam níveis do elemento nos fluidos biológicos mais elevados do que a média individual. Além disso, é sabido que o álcool gera distúrbios neurológicos que podem mascarar sintomas de contaminação por metais como é o caso de efeitos neurotóxicos decorrente de exposição a alguns compostos de estanho.

VIII.2.2.6- Tempo de exposição ambiental

A população apresentou um tempo médio de exposição ambiental de 11 anos, sendo o tempo máximo e o mínimo de 2 meses e 51 anos, respectivamente.

VIII.2.2.7- Atividades exercidas

A atividade no garimpo é a mais exercida entre os moradores entrevistados da Vila Massangana, totalizando 50% (onze trabalhadores) quando comparada a outras tais como vendedor (4,5%) e trabalhador em fundição de metais (4,5%). As atividades “não formais” como “do lar” (36,4%) e também aposentadoria (4,5%) correspondem a aproximadamente 40% do total.

Durante a alta temporada, ou seja, alta do preço do estanho no mercado, mesmo as mulheres cuja atividade principal é “do lar” vão para o garimpo trabalhar como “requeira”, tornando-se, então, ocupacionalmente expostas. Requeiros ou recos são termos utilizados pelos garimpeiros para designar “todos os que garimpam manualmente, nas sobras da escavadeira, nos veios dos barrancos, e no lodo descartado dos separadores e depois entregam seu produto para um “concentrador” de minério”⁷³.

VIII.2. 3- Possíveis fontes de exposição a estanho na população

A água consumida pela população é proveniente de poço, sendo uma possível fonte de exposição a estanho por ingestão. Assim como o fato dos moradores queimarem os resíduos, favorecendo a emissão de fumos metálicos para o ambiente, que ficam assim disponíveis para inalação e, conseqüente, absorção. Vale ressaltar que a Vila Massangana está situada dentro do garimpo juntamente com uma indústria de beneficiamento de cassiterita.

O hábito de fumar e de beber pode ser uma fonte de exposição, uma vez que na composição do cigarro existem diferentes metais assim como algumas bebidas alcoólicas podem conter elevado teor desses elementos, de modo que seus níveis nos fluidos biológicos sejam mais elevados do que a média individual.

Salienta-se que o questionário (em anexo) foi elaborado como instrumento de coleta de informações para um projeto de maior amplitude, envolvendo outros metais e outros indicadores, dessa forma alguns itens não foram abordados nessa dissertação.

VIII.3- PERFIL DO GRUPO CONTROLE

O grupo controle ideal deveria ter o mesmo perfil do grupo exposto, com as mesmas características de hábitos de vida, socioeconômicas, escolaridade, entre outras. A única diferença entre os dois grupos seria a ausência de exposição ao elemento estudado. Entretanto, por inúmeras dificuldades, o grupo controle possível foi conseguido entre as pessoas que realizam algum tipo de atividade no CESTEJ. Nesse caso, a intenção do uso de um grupo controle foi a de comparar as concentrações encontradas com o grupo exposto, uma vez que não existem valores de referência da normalidade estabelecidos para populações não expostas ocupacionalmente.

A população entrevistada como grupo controle foi composta por onze indivíduos, sendo quatro do sexo masculino (36%) e sete do sexo feminino (64%).

Os indivíduos são, em grande parte, oriundos do estado do Rio de Janeiro, totalizando 63,3%. Entretanto, foram encontrados imigrantes dos estados de Minas Gerais (27%) e Espírito Santo (9%).

A média de idade da população foi de, aproximadamente, 33 anos com desvio padrão de 10,68, sendo que os valores mínimo e máximo de idade dos indivíduos entrevistados foram 22 anos e 54 anos, respectivamente.

Todos os indivíduos sabem ler e escrever e possuem, predominantemente, o 2º grau completo ou mais, representado por 50% dos indivíduos do sexo masculino e 100% dos indivíduos do sexo feminino. Foi encontrado ainda, um indivíduo do sexo masculino (25%) que possui o 1º grau completo e outro indivíduo do sexo masculino (25%) que possui o 2º grau incompleto.

Do total de entrevistados (n=11), 100% declararam não possuir o hábito de fumar. Em relação à ingestão de bebidas alcoólicas, 6 indivíduos (54,6%) consomem álcool, enquanto 5 afirmaram não ingerir esse tipo de bebida, o que corresponde a 45,4% do total de pessoas.

VIII. 4- RESULTADOS ENCONTRADOS NAS POPULAÇÕES

Os valores das médias de estanho em sangue e urina da população da Vila Massangana e do grupo controle encontram-se nas tabelas 11 e 12, respectivamente.

A média da concentração de estanho encontrada no sangue da população exposta ficou em $10,48 \pm 1,71 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que $8,42 \pm 1,23 \mu\text{g L}^{-1}$ foi a encontrada entre os controles. Em relação à urina, as médias foram de $3,16 \pm 1,10 \mu\text{g L}^{-1}$ para os expostos e $1,04 \pm 0,46 \mu\text{g L}^{-1}$ no grupo controle.

Na literatura, as concentrações de estanho encontradas tanto no sangue quanto na urina são divergentes. Segundo Goyer & Clarkson⁵⁰, o nível médio normal de estanho na urina é de $16,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, em um estudo citado por Tsalev & Zaprianov⁵, esse nível é $10,0 \mu\text{g}/\text{dia}$ e, no sangue, é $\leq 5,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Já um estudo citado por Anjos¹ apresentou faixas com o teor de estanho variando de 100 a 300 ng g^{-1} no sangue total, 30 a 100 ng g^{-1} no plasma e 1 a 13 ng g^{-1} na urina. O CICAD⁴⁹ cita uma pesquisa realizada com a população japonesa, cujas médias encontradas ficaram em torno de 8,44 e 5,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a concentração de estanho na urina de mulheres e homens, respectivamente. Também cita um outro estudo em que a média encontrada para o teor de estanho em sangue total foi de aproximadamente 4 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Como muitos desses estudos são antigos, podem apresentar erros analíticos, visto que as amostras passaram por processos de pré-tratamento, como digestão a quente, necessitando de maior número de reagentes e manipulação. Todos esses procedimentos podem ter contribuído para a perda ou ganho do analito, podendo assim ser a causa de divergências entre os resultados.

Tabela 11 - Concentração de estanho em sangue e urina dos indivíduos expostos ambientalmente na Vila Massangana

Amostra	Sangue*	Urina*
VM011505	10,08 ± 1,62	4,30 ± 0,42
VM021505	9,85 ± 1,28	2,14 ± 0,68
VM031505	10,82 ± 0,50	3,32 ± 0,34
VM041505	10,62 ± 1,16	3,86 ± 0,20
VM051505	12,56 ± 0,36	4,15 ± 0,21
VM061505	7,93 ± 1,20	5,66 ± 0,22
VM071505	7,98 ± 1,03	2,24 ± 0,42
VM081505	10,22 ± 0,85	3,10 ± 0,18
VM091505	9,67 ± 1,00	4,88 ± 0,62
VM101505	11,91 ± 0,83	3,12 ± 0,42
VM111505	8,58 ± 0,00	2,83 ± 0,30
VM121505	12,66 ± 0,52	1,86 ± 0,48
VM131505	12,66 ± 1,66	3,12 ± 1,24
VM141505	11,90 ± 0,57	3,24 ± 0,11
VM151505	9,06 ± 1,14	1,44 ± 0,44
VM161505	10,22 ± 0,57	1,60 ± 0,22
VM171505	12,06 ± 0,81	3,83 ± 0,47
VM181505	13,06 ± 0,05	2,59 ± 0,47
VM191505	12,26 ± 0,05	2,43 ± 0,17
VM201505	9,12 ± 0,87	4,46 ± 0,65
VM211505	9,88 ± 1,96	2,06 ± 0,32
VM122505	7,44 ± 2,13	3,26 ± 0,22

*média ± desvio padrão, $\mu\text{g L}^{-1}$

Tabela 12 - Determinação de estanho em sangue e urina no grupo controle

Amostra	Sangue	Urina
CT012805	8,04 ± 0,44	0,80 ± 0,003
CT022805	7,40 ± 0,44	0,76 ± 0,02
CT032805	11,18 ± 0,44	≤ 0,75
CT042805	10,24 ± 1,77	1,00 ± 0,21
CT052805	7,92 ± 0,39	≤ 0,75
CT062805	8,84 ± 0,20	0,87 ± 0,21
CT072805	7,43 ± 0,41	1,00 ± 0,37
CT082805	9,29 ± 0,44	0,77 ± 0,04
CT092805	8,66 ± 0,44	1,63 ± 0,47
CT102805	7,40 ± 0,44	2,18 ± 0,66
CT112805	8,35 ± 0,89	0,9 ± 0,20

*média ± desvio padrão, $\mu\text{g L}^{-1}$

VIII.5- ANÁLISE ESTATÍSTICA

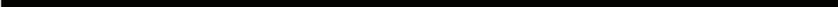
As análises estatísticas dos dados obtidos foram realizadas com os valores de estanho em sangue e urina expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$. O programa estatístico SPSS 13.0 (Statistical Package for Social Science) foi utilizado para a análise estatística dos resultados. O teste de Kolmogorov-Smirnov mostrou a existência de simetria para os resultados de ambas as matrizes, sendo detectada a normalidade dos dados. Assim, as variáveis foram comparadas sempre através das médias, utilizando o teste paramétrico *t* de Student, com o nível de significância de 5% para todas as análises estatísticas ($p < 0,050$). Observou-se que a concentração de estanho tanto nas amostras de urina ($p = 0,000$) como nas de sangue ($p = 0,004$) da população de Vila Massangana foram significativamente diferentes quando comparadas aos indivíduos controle.

VIII.6- ENTREGA DOS RESULTADOS A POPULAÇÃO

Os resultados encontrados nesse estudo foram discutidos e entregues a população da Vila Massangana em forma de laudo contendo dados como o nome do paciente, identificação da amostra, tipos de amostras analisadas (sangue e urina), número de identificação da amostra, concentração do estanho nas matrizes, observações, dentre outros.



CONCLUSÃO



IX – CONCLUSÃO

Parte experimental

As temperaturas de pirólise e de atomização para as amostras de sangue e urina foram praticamente as mesmas, considerando-se não só a melhor sensibilidade, mas também a definição do pulso de atomização.

Embora a mesma sensibilidade tenha sido observada para as massas de 10 µg Pd + 6 µg Mg e 15 µg Pd + 10 µg Mg em sangue e urina, a opção pelo uso da menor concentração de Pd/Mg permitiu uma redução no custo da análise.

O melhor diluente foi o Triton X-100 0,1% (v/v) para ambas as matrizes. A diluição de 7X mostrou a menor massa característica para sangue. Contudo, a diluição de 5X para a urina mostrou a melhor sensibilidade.

A curva analítica no Triton X-100 0,1% (v/v) se mostrou linear até 3 ng Sn, enquanto que as curvas em sangue e urina desviaram da linearidade em 1 ng Sn¹.

Os limites de detecção encontrados para sangue e urina foram $2,7 \pm 0,5$ e $0,8 \pm 0,1$ µg L⁻¹, respectivamente, mostrando que o procedimento analítico pode detectar estanho nos níveis geralmente encontrados na população em geral.

O método desenvolvido se mostrou exato, uma vez que houve concordância estatisticamente significativa entre os valores encontrados e aqueles usados como referência.

Seria interessante ainda verificar outras possibilidades, como o uso de outros modificadores. Além disso, também devem ser estudados os interferentes da urina, visto que a inclinação da curva aquosa foi inferior àquela da matriz, mostrando a existência de um efeito positivo sobre a mesma.

Conclui-se, portanto, que a metodologia desenvolvida pode ser aplicada no estudo de valores de referência em fluidos biológicos, sendo fundamental para o estabelecimento de critérios para avaliação da exposição na população exposta ambiental e ocupacionalmente.

População Exposta

A ocorrência natural do estanho no Município de Monte Negro (Vila Massangana) aliada à contaminação oriunda do processo de mineração, proximidade de uma indústria de beneficiamento do minério e características da população (gênero, hábitos, faixa etária, tempo de exposição, atividades exercidas, dentre outras) podem ser responsáveis pelo aumento dos níveis de estanho em sangue e urina na população de Vila Massangana.

Os resultados encontrados para os níveis de estanho em sangue e urina no grupo controle e exposto, bem como a diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre essas duas populações indicam a existência de exposição ambiental na área de estudo.

Os resultados foram discutidos e entregues na forma de laudo à população. O questionário utilizado se mostrou muito extenso, sendo necessário reformulá-lo, para que se torne mais objetivo para campo, onde muitas vezes as condições de trabalho não são ideais.

Este trabalho constitui um estudo de caráter preliminar. A realização de vigilância epidemiológica e implantação de programas de saúde pública são fundamentais para melhoria das condições de saúde desta população, uma vez que a exposição a estanho não é o único problema existente na vila.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

XI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anjos AP. Estudo de modificadores químicos e superfícies modificadas para a determinação de estanho por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. [tese]. Campinas [SP]: Universidade estadual de Campinas; 1997.
2. World Health Organization (WHO). International Labour Organization. Concise International Chemical Assessment Document 65: Tin and Inorganic Tin Compounds. United Nations Environmental Programme. Geneva. WHO; 2005. Disponível em: http://www.who.int/entity/ipcs/publications/cicad/cicad_65_web_version.pdf. Acesso em nov 2007.
3. Rüdél H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (2003) 180-189.
4. Ostrakhovitch EA & Cherian MG. Tin. In: G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, L.T. Friberg (Eds.), *Handbook on the Toxicology of Metals*, 3ed. California, USA: Academic Press – Elsevier; 2007: 839-859.
5. Tsalev DL & Zaprianov ZK. Tin. In: *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice*. 2 ed. Florida [EUA]: CRC Press; 1985, 199-204.
6. Lobo FA, et al. Sistema TS-FF-AAS com chama alternativa em relação à chama acetileno-óxido nitroso em FAAS na determinação de estanho. *Rev. Eclét. Quím. São Paulo*. 2005; 30(2): 61-68.
7. Hoch M. Organotin compounds in the environment – an overview. *Applied Geochemistry*. 2001; 16: 719-743.
8. Godoi AFL, et al. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. *Quím. Nova*. 2003; 26(5): 708-716.
9. Sarpa M. Avaliação da toxicidade pré-natal do trifenil hidróxido de estanho (TPTH) em camundongos. [dissertação]. Rio de Janeiro [RJ]: Escola Nacional de Saúde Pública; 2003.
10. Oliveira RC. Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo calcário. [Dissertação]. Lavras [MG]: Universidade Federal de Lavras; 2003.

11. Sakuma AM. Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil. [tese]. Campinas [SP]: Universidade Estadual de Campinas; 2004.
12. Moreira MFR. Estudo da especiação do chumbo no plasma de populações expostas para a avaliação dos riscos da exposição. [tese]. Rio de Janeiro [RJ]: Escola Nacional de Saúde Pública; 2004.
13. Pivetta F, et al. Monitoramento biológico: conceitos e aplicações em saúde pública. *Cad. Saúde Pública*, 2001; 17(3): 545-554.
14. Amorim LCA. Os biomarcadores e sua aplicação na avaliação da exposição aos agentes químicos ambientais. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, 2003; (1)2:158-170.
15. Silva Junior CT, et al. Valor diagnóstico da dosagem de zinco em líquidos pleurais – resultados preliminares. *Pulmão RJ*, 2004; 13(4).
16. Rodrigues AFS. Estanho. In: *Balanço Mineral Brasileiro*. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/portal/assets/galeriaDocumento/BalancoMineral2001/estanho.pdf>. Acesso em setembro de 2007.
17. Cuter JC. Formação e evolução da indústria do estanho no Brasil. [dissertação]. São Paulo [SP]. Pontifícia Universidade Católica de São Paulo; 2005.
18. Figueiras CAL. A química do estanho no século 18, ou como uma consulta se transformou num projeto de pesquisa. *Quim Nova*. 2002; 25 (6B): 1211-1219.
19. Ebdon L, Hill SJ, Rivas C. Organotin compounds in solid waste: a review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography. *Trends in analytical Chemistry*. 1998; 17(5):277-288.
20. Santalla RP. Especiação de Organoestânicos em matrizes ambientais por extração sorpitiva em barra de agitação e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. [dissertação]. Lisboa [PT]; 2008.
21. Ramos CR. Estanho na Amazônia: o apogeu e o ocaso da produção. *Novos Cadernos NAEA*. 2003; 6(2):39-60.

22. Leite EMA, et al. Equipe Técnica Rede Nacional de Laboratórios de Toxicologia. Guia Prático – Monitorização Biológica de Trabalhadores Expostos a Substâncias Químicas. Belo Horizonte: Ergo Editora Ltda; 1992.
23. Lima GM. Síntese e caracterização de compostos organometálicos de estanho (II). Parte I. Compostos Ciclopentadienílicos. Quím. Nova. 2001; 24(4):526-530.
24. Bermejo-Barrera P, et al. Determination of tin in marine sediment slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-magnesium nitrate as chemical modifier. Fresenius J Anal Chem. 1997; 357: 274-278.
25. Porsani JL, et al. Investigações GPR nos distritos mineiros de Santa Bárbara e Bom Futuro: Província Estanífera de Rondônia. Rev. Bras. Geof. 2004; 22(1): 57-68.
26. Revista Brasileira de Estudos Urbanos e Regionais. Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Planejamento Urbano e Regional. 2005; 7(1).
27. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral Brasileiro 2008. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em janeiro de 2009.
28. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral Brasileiro 2007. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em janeiro de 2009.
29. Carl-Gustaf Elinder e Carl Zenz. "Other Metals and Their Compounds. Tin and Its Compounds In: Zenz C, Dickerson OB, Horvath EP, editors. Occupational Medicine. USA : Editora Mosby - Year Book Inc.; 1994. p. 611-613.
30. Gui-Bin J, et al. Speciation of organotin compounds, total tin, and major trace metal elements in poisoned human organs by gas chromatography-flame photometric detector and inductively coupled plasma-mass spectrometry. Environ Sci. Technol. 2000, 34: 2697-2702.
31. González-Toledo E, Compañó R, Granados M, Prat MD. Detection techniques in speciation analysis of organotin compounds by liquid chromatography. Trends in analytical Chemistry. 2003; 22(1):26-33.
32. Souza MMN & Bernardi APA. Ototoxicidade dos produtos químicos: Enfoque Ocupacional. Rev. CEFAC . 2001; 3: 95-102.

33. Rychlovský P, et al. Application of a heated electrospray interface for on-line connection of the AAS detector with HPLC for detection of organotin and organolead compounds. *Anal Bioanal Chem.* 2002; 374:955-962.
34. Thomaidis NS, et al. Occurrence of organotin compounds in aquatic environment of Greece. *Water Air Pollut.* 2007; 181: 201-210.
35. Maciel AP, et al. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x. *Cerâmica* 49. 2003; 163-167.
36. Rodríguez-González P, et al. Development of a triple spike methodology for validation of butyltin compounds speciation analysis by isotope dilution mass spectrometry. *J. Anal. At Spectrom.* 2004; 19:767-772.
37. González-Toledo E, et al. Speciation of organotin compounds in shellfish by liquid chromatography – fluorimetric detection. *Analytica Chimica Acta.* 2001; 443: 183-190.
38. Ceulemans M & Adams FC. Evaluation of sample preparation methods for organotin speciation analysis in sediments – focus on monobutyltin extraction. *Analytica Chimica Acta.* 1995; 317:161-170.
39. Binato G, et al. Atomic absorption spectrometric screening and gas chromatographic-mass spectrometric determination of organotin compounds in marine mussels: an application in samples from the Venetian Lagoon. *Fresenius J Anal Chem.* 1998; 361: 333–337.
40. Morabito R, et al. Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry.* 2000; 19(2-3):113-119.
41. Pellegrino C, Massanisso P, Morabito R. Comparison of twelve selected extraction methods for the determination of butyl- and phenyltin compounds in mussel samples. *Trends Analytical Chemistry.* 2000; 19(2):97-106.
42. Quevauviller P, et al. Collaborative evaluation of methods for tributyltin determinations in sediment and mussel tissue. *Trends in Analytical Chemistry.* 2000; 19 (2):180-188.

43. Arambarri I, et al. Application of experimental design in a method for screening sediments for global determination of organic tin by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Fresenius J Anal Chem.* 2001; 371: 955-960.
44. Gómez-Ariza JL, et al. Sample treatment in chromatography-based speciation of organometallic pollutants. *Journal of Chromatography A.* 2001; 938: 211-224.
45. Muñoz J, et al. Speciation of butyltin compounds in marine sediments by preconcentration on C₆₀ and gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 2004; 1023: 175-181.
46. Brunori C, et al. New trends in sample preparation methods for the determination of organotin compounds in marine matrices. *Hdb Env Chem.* 2006; 5(part O): 51-70.
47. Suehiro F, et al. Degradation of tributyltin in microcosm using Mekong River sediment. *Microbial Ecology.* 2006; 52: 19-25.
48. Perring L & Basic-Dvorzak M. Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Anal Bioanal Chem.* 2002; 374: 235-243.
49. World Health Organization (WHO). International Labour Organization. United Nations Environment Programme (2005). Concise International Chemical Assessment Document 65: Tin and Inorganic Tin Compounds. Disponível em http://www.who.int/entity/ipcs/publications/cicad/cicad_65_web_version.pdf. [Acesso em nov 2007].
50. Goyer RA & Clarkson TW. Toxic Effects of Metals – Minor Toxic Metals: Tin. In: C.D. Klaassen (Eds.), *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 6 ed. USA: McGraw-Hill Professional; 2001:561-62.
51. Escalante B, et al. Chronic Treatment with tin normalizes blood pressure in spontaneously hypertensive rats. *Hipertension. Journal of the American Heart Association.* 1991; 17: 776-779.
52. Szoboszlai N, et al. Determination of Selenium and Tin in Human Brain by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Microchim. Acta.* 2001; 137: 81-86.

53. Ministério da Saúde do Brasil. Representação do Brasil da OPAS/OMS. Doenças relacionadas ao trabalho: Manual de procedimentos para os serviços de saúde. Série A. Normas e manuais técnicos. 2001; 114.
54. Yoo CL, et al. A case of acute organotin poisoning. *J Occup Health*. 2007;49:305-310.
55. Moreira FR & Moreira JC. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. *Quim Nova*. 2004; 27: 251-260.
56. Welz B & Sperling M. *Atomic Absorption Spectrometry*. Germany: Wiley-VCH. 1999; 3 ed: 980.
57. Sturgeon RE. Atomic absorption spectroscopy – Present and future aspects. *Analyst*. 1992; 117: 233-236.
58. Silva JBB. Comportamento da atomização eletrotérmica de ouro, prata, bismuto, cádmio, chumbo e estanho em soluções aquosas e em etanol, a partir de diferentes superfícies atomizadoras. *Quím. Nova*. 2004; 27(4): 528-535.
59. Pinto FG, et al. Determinação de cádmio em amostras de urina e soro humano por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite usando irídio como modificador permanente. *Eclét. Quím. São Paulo*. 2005; 30(4): 59-65.
60. Sun H, et al. Simultaneous determination of arsenic and selenium in biological samples by HG-AFS. *Anal Bioanal Chem*. 2005; 382: 1060-1065.
61. Ronchi A. Determinação de manganês em fluidos biológicos por ET-AAS ZEEMAN - II - Amostras de urina. *Rev.ciênc.farm*. 1991; 13: 127-145.
62. Neves EB, et al. Avaliação da exposição a metais numa oficina de recuperação de armamento de uma organização militar. *Ciênc. Saúde coletiva*. 2009; 14(6):2269-2280.
63. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.com.br/home>. Acesso em maio de 2009.
64. Massaro DC, et al. Estudo da fauna de triatomídeos e da ocorrência de doença de Chagas em Monte Negro, Rondônia, Brasil. *Rev Bras. Epidemiol*. 2008; 11(2): 228-40.

65. Prefeitura do município de Monte Negro - Rondônia. Disponível em: <http://www.montenegro.ro.gov.br>. Acesso em maio de 2009.
66. Souza VS. Inclusões fluidas em topázio do Complexo Granítico Estanífero de Massangana (RO). R. Esc. Minas. Ouro Preto. 2003; 56(4): 231-236
67. Alves SLR, et al. Processo de trabalho em garimpos de ouro e riscos para a saúde. Metepec, ECO. 1993; ECO série vigilância (12): 15-24.
68. Rodrigues LF. Determinação de cádmio, cobre, chumbo em catalisadores por Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite e amostragem direta de sólidos. [dissertação]. Santa Maria [RS]: Universidade Federal de Santa Maria; 2006.
69. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Revisão; 2003.
70. Borges RM. Determinação de Sn em leite humano por Espectrometria de Absorção Atômica no forno de grafite. [dissertação]. Rio de Janeiro [RJ]: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 2008.
71. Zangirolani LTO, et al. Topologia do risco de acidentes do trabalho em Piracicaba, SP. Rev Saúde Pública. 2008; 42(2): 287-293.
72. Peres F, et al. Percepção dos riscos no trabalho rural em uma região agrícola do Estado do Rio de Janeiro, Brasil: agrotóxicos, saúde e ambiente. Cad. Saúde Pública. 2005; 21 (6): 1836-1844.
73. Sevá, O. Amazônias petrolíferas minero-metalúrgicas hidrelétricas. Em Seminário Internacional: Integração Energética da América Latina, IEE/USP; 2005. Disponível em http://www.fem.unicamp.br/~seva/pdf_seva_2_amazon_miner_met_mai05.pdf. Acesso em junho 2009.

ANEXOS

X. ANEXO**X.1 – TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO (TCLE)****FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ – FIOCRUZ****Escola Nacional de Saúde Pública****Comitê de Ética em Pesquisa da ENSP****Termo de Consentimento Livre e Esclarecido**

Você está sendo convidado para participar da pesquisa **Avaliação da Exposição a Estanho da População Ribeirinha do Rio Jamari, Ro**. Você foi selecionado **por morar na bacia do Rio Jamari** e sua participação não é obrigatória. A qualquer momento você pode desistir de participar e retirar seu consentimento. Sua recusa não trará nenhum prejuízo em sua relação com o pesquisador ou com a instituição.

Os objetivos deste estudo são **verificar se existe contaminação com estanho no meio ambiente e na população que mora próximo do Rio Jamari, através da determinação do nível de estanho em leite materno, sangue e urina, e também no sedimento do rio, batata, peixes e ovos**.

Sua participação nesta pesquisa consistirá em doar sangue, urina e/ou leite. Não existem riscos relacionados com sua participação. O maior benefício relacionado com a sua participação é a **possibilidade de redução do problema, através do controle, ou mesmo o afastamento, das possíveis fontes de emissão, após constatação da influência do estanho sobre a saúde da população**.

As informações obtidas através dessa pesquisa serão confidenciais e asseguramos o sigilo sobre sua participação. Os dados não serão divulgados de forma a possibilitar sua identificação. O **paciente receberá uma cópia do Termo de Consentimento assinado pela coordenadora desta pesquisa**. As pessoas com nível alto de estanho serão encaminhadas para tratamento nos hospitais dos municípios e conveniados do SUS das unidades de saúde das regiões onde moram. O laudo com os resultados da determinação do estanho nos fluidos biológicos será entregue em mãos e em envelope lacrado e a publicação dos resultados não citará, em nenhuma hipótese, nome dos participantes do estudo.

Você receberá uma cópia deste termo onde consta o telefone e o endereço do pesquisador principal, podendo tirar suas dúvidas sobre o projeto e sua participação, agora ou a qualquer momento.

Maria de Fátima Ramos Moreira

Pesquisador Principal:

Maria de Fátima Ramos Moreira

Rua Leopoldo Bulhões, 1480 – Manguinhos, RJ – 21041-210

Tel.: (21) 2598-2821

CEP:

Rua Leopoldo Bulhões, 1480 – Manguinhos, RJ – 21041-210

Tel.: (21) 2598-2554 ou 2598-2561

Declaro que entendi os objetivos, riscos e benefícios de minha participação na pesquisa e concordo em participar.

Sujeito da pesquisa

X.2 –QUESTIONÁRIO

AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO A ESTANHO DA POPULAÇÃO DA VILA DE MASSANGANA, MUNICÍPIO DE MONTE NEGRO, RONDÔNIA.

1- Número: _____

2- Data: ___/___/___

3- Nome: _____

4- Endereço: _____ CEP: _____ - _____

5- Telefone de contato: _____

6- Tempo de moradia na região: _____

7- Procedência anterior: _____

8- Sexo: M F

9-Est.Civil: Casado Solteiro União Livre Separado Viúvo

10- Data de nascimento: ___/___/___

11- Idade: _____ anos

12- Quantas pessoas moram permanentemente em sua residência? ___ __ pessoas

13- De que material é feita a sua casa?

1- madeira

4- barro

2- tijolo sem emboço

5- outros. Especifique: _____

3- tijolo com emboço

14- Há quanto tempo você mora nesta comunidade ? ___ anos ___ meses

15- Como é o piso da sua casa?

1- "vermelhão"

4- cerâmica

2- cimento

5- outros. Especifique: _____

3- madeira (taco)

16- Qual o destino do lixo da sua casa?

1- recolhido pelo lixeiro

5- deixado a céu aberto

2- colocado na caçamba

6- outros. Especifique: _____

3- enterrado

4- queimado

17- Você sabe ler e escrever?

1- sim

2- não

18- Até que ano você estudou na escola?

1- não foi à escola

4- 2º grau incompleto

2- 1º grau completo

5- 2º grau completo ou mais

3- 1º grau incompleto

19- Quando sua casa foi pintada pela última vez ? ___ anos ___ meses

1- sim

2- nunca foi pintada

20- Existe próximo à sua residência:

1- sim 2- não

- a) () fundição de metais
- b) () indústrias de vidro
- c) () fábrica de tintas
- d) () fábrica de plástico
- e) () garimpo
- f) () outros

Especifique: _____

Em caso afirmativo, informe qual a distância desta(s) fábrica(s) (ex.: quantas casas, quadras ou quarteirões), próximo(s) à sua residência:

21- Você morou em algum lugar que fosse próximo a:

1- sim 2- não

- a) () fábrica de metais
- b) () fundição de vidro
- c) () fábrica de tintas
- d) () fábrica de plástico
- e) () garimpo
- f) () outros

Especifique: _____

Em caso afirmativo, informe qual a distância desta(s) fábrica(s) (ex.: quantas casas, quadras ou quarteirões), próximo(s) à sua residência:

22- Os encanamentos da sua casa são de:

1- plástico

3- outros. Especifique: _____

2- metal (cobre, chumbo)

23- Você trabalha em (incluindo: atividade principal e outras atividades (“bico”))

1- sim

2- não

Função	
1 gráfica ()	
2 indústria de plásticos ()	
3 indústria de vidros ()	
4 fábrica de corantes ()	
5 fábrica de tintas ()	
6 fábrica de munição ()	
7 fábrica de fusíveis	
8 fábrica de tintas ()	
9 fundição de metais ()	
10 Construção ou renovação de casas ()	
11 Pintor ()	
12 galvanoplastia ()	
13 garimpo ()	
14 Outros ()	

24- Há quanto tempo você exerce esta atividade principal? ___ anos ___ meses

25- Há quanto tempo você exerce esta outra atividade (“bico”)? ___ anos ___ meses

26- Qual a sua carga horária semanal de trabalho nesta ocupação? _____ horas/semana

27- Você usa equipamentos de proteção individual durante o seu trabalho tais como máscara e/ou luva e/ou avental ?

1 sempre- Especifique: _____

2- não

3- raramente- Especifique: _____

28- Onde você lava a sua roupa de trabalho?

1- em casa

4-outros. Especifique _____

2- a empresa manda lavar

3- em lavadeira

29- Você fez exame médico admissional?

1- sim

2- não

30- Você faz exames médicos periódicos?

1- semestrais

2- anuais

3- periodicidade maior

31- Você já trabalhou em:

1- sim

2- não

Função	
1 gráfica ()	
2 indústria de plásticos ()	
3 indústria de vidros ()	
4 fábrica de corantes ()	
5 fábrica de tintas ()	
6 fábrica de munição ()	
7 fábrica de fusíveis	
8 fábrica de tintas ()	
9 fundição de metais ()	
10 Construção ou renovação de casas ()	

11 Pintor ()	
12 galvanoplastia ()	
13 garimpo ()	
14 Outros ()	

32- Durante quanto tempo você trabalhou nesta ocupação? ____ anos ____ meses

33- Você deixou este trabalho há: _____ anos _____ meses

34- Além de você, tem mais alguém na sua casa que trabalhe em: _____

1- sim

2- não

8- não se aplica

- a) () fábrica de tintas
- b) () fundição de metais
- c) () fábrica de munição
- d) () fábrica de fusíveis
- e) () indústrias de vidro
- f) () fábrica de corantes
- g) () fábrica de tintas
- h) () fábrica de plástico
- i) () galvanoplastia
- j) () garimpo
- k) () outros

Especifique: _____

35- A roupa de trabalho desta pessoa é lavada na sua casa? _____

1- sim

2- não

36- Você consome verduras e/ou frutas plantadas em casa?

1- sim

2- não

Quais? _____

37- A água que você consome é: _____

1- filtrada (rede)

2- de poço

3- de nascente

4- outros

Especifique: _____

38- Você toma bebidas alcoólicas? _____

1- sim

2- não

39- Com que frequência você toma bebidas alcoólicas? _____

1- 4 ou mais vezes por semana

2- até 3 vezes por semana

3- pelo menos 1 vez por mês

4- menos 1 vez por mês

5- parei de beber

6- não sabe

40- Durante a última semana, na última ocasião em que você tomou bebidas alcoólicas, o que bebeu e em que quantidade?

Bebida	Não bebeu	Quantidade					
		Copos	Latas	Cálices	Doses	Garrafas	Não sabe
1- Cerveja ou chopp	1 -	2 -	3 - ____	4 - ____	5 - ____	6 - ____	9 -
2- Vinho	1 -	2 -	3 - ____	4 - ____	5 - ____	6 - ____	9 -

3- Destilados (cachaça, rum, vodca, conhaque, batidas, uísque, etc).	1 -	2 -	3 - ____	4 - ____	5 - ____	6 - ____	9 -
4- Licores	1 -	2 -	3 - ____	4 - ____	5 - ____	6 - ____	9 -

41- Você fuma atualmente regularmente? _____

1- sim

2- não

42- Quantos cigarros fuma por dia? ____ cigarros/dia ____ ____ maços

43- Há quanto tempo você fuma? ____ anos ____ meses

44- Você fumou regularmente durante quanto tempo? ____ anos ____ meses

8- não se aplica (nunca fumou ou ainda fuma)

9- faltando

45- Você parou de fumar há quanto tempo? ____ anos ____ meses

8- não se aplica (nunca fumou ou ainda fuma)

9- faltando

46- Nos momentos de lazer, você gosta de fazer?

1- pinturas em geral

2- conserto em carros

9- outros. Especifique: _____