

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

Análise de Risco Ambiental:
O Caso da Contaminação Mercurial em
Descoberto - MG

Vinícius Bignoto da Rocha Cândido

Juiz de Fora
2017

**Análise de Risco Ambiental:
O Caso da Contaminação Mercurial em
Descoberto - MG**

Vinícius Bignoto da Rocha Cândido

Vinícius Bignoto da Rocha Cândido

Análise de Risco Ambiental: O Caso da Contaminação Mercurial em Descoberto - MG

Trabalho Final de Curso apresentado
Colegiado do Curso de Engenharia Ambiental
e Sanitária da Universidade Federal de Juiz de
Fora, como requisito parcial à obtenção do
título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Gerenciamento de áreas
contaminadas

Orientador: Prof. Dr. Otávio Eurico de Aquino
Branco

Juiz de Fora
Faculdade de Engenharia

2017

RESUMO

As metodologias de análise de risco ambiental à saúde humana foram inicialmente promovidas pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), em 1989, visando a contribuir para o gerenciamento de áreas contaminadas e avaliação de impactos e passivos ambientais. Consiste na determinação de um índice numérico que relaciona a concentração de um contaminante em um compartimento ambiental (solo, água, sedimentos, ar, biomassa...) e os seus potenciais efeitos à saúde, através da integração de dados de exposição e toxicológicos. Assim, auxilia, de forma prospectiva ou retrospectiva, na determinação da prioridade para a alocação de recursos na remediação de passivos e na análise da viabilidade ambiental de determinado empreendimento, dentre outras aplicações. O mercúrio, por sua vez, é um dos contaminantes metálicos de maior preocupação, apresentando características físico-químicas e toxicológicas exclusivas e complexas. Em 2002, observou-se o afloramento de mercúrio elementar no solo em uma encosta na zona rural do município de Descoberto (MG), conduzindo a uma série de estudos para determinar as origens, magnitude e natureza dessa contaminação, preocupando os órgãos públicos e ambientais. Foram encontradas concentrações médias de 512 mg/kg na camada superficial de solo, e um *background* elevado de 0,3 mg/kg; em estudos mais recentes, também foram reportados níveis acima dos valores orientadores estaduais para área agrícola (12 mg/kg). Recentemente, a FEAM determinou a remoção de todo o solo contaminado e deposição em aterro de resíduos perigosos. Este trabalho objetiva contribuir para o processo de gerenciamento e remediação da área contaminada, através de uma análise de risco com os dados disponíveis. Utilizou-se ferramenta para cálculo de risco e níveis seguros de contaminantes, disponibilizada pela USEPA. Foi observado risco insignificante para os cenários de uso restrito da área, e baixo para a ocupação típica da região; já para os trabalhadores da obra, percebeu-se a importância do planejamento e do uso de EPIs e do planejamento para reduzir os riscos. Como meta de remediação, determinou-se que o valor de 30 mg/kg é suficiente para atender a maior parte dos usos potenciais. A via de inalação foi a forma de ingresso predominante, e a falta de dados toxicológicos precisos foi a maior dificuldade para simulação do risco para o mercúrio. A ferramenta da USEPA apresentou potencial para ser aplicada em estudos preliminares de risco no Brasil, com cuidados adicionais na adoção de parâmetros específicos de campo.

Palavras-chave: Análise de risco ambiental, contaminação mercurial, gerenciamento de áreas contaminadas, toxicologia ambiental, ação corretiva baseada no risco.

ABSTRACT

The methodologies for human health risk assessment were initially promoted by the United States Environmental Protection Agency in 1989, seeking to contribute to the management of contaminated sites, impact evaluation and liabilities. It's based on the determination of a numerical index that relates the concentration of a contaminant of concern in a certain media (soil, water, sediments, biomass...) and its potential effects on human health, through the integration of toxicological and expositional data. Therefore, it auxiliates, in a prospective or retrospective way, in the determination of priority of resources application to the remediation of liabilities or in the analysis of the environmental viability of a certain enterprise, among other possibilities. Mercury, in this way, is one of the most hazardous metallic contaminants, showing exclusive and complex toxicological and physical-chemical properties. In the year of 2002, it was observed the surfacing of elemental mercury on the soil of a hill in Descoberto (MG, Brazil), leading to a series of environmental studies to determinate the origins, magnitude and nature of this contamination event, concerning the public and environmental agencies. The initial researches found a mean concentrations of 512 mg/kg, with a high background of 0,3 mg/kg in the vicinity; later studies also found higher concentrations than the legal limits to agricultural areas in the state (12 mg/kg). Recently, the environmental agency decided for the removal of all the contaminated soil and its deposition in an industrial landfill (for hazardous waste). This work aims to auxiliare in the process of assessment and remediation of the site, through a risk assessment study with the available data. It was used the free tool for risk and risk screening levels calculation provided in the USEPA website. It was observed non-significant risk for the restricted land use scenarios, and small risk for the typical occupation characteristics of the region; however, for the workers on the remediation it was perceived the importance of the correct usage of individual protection equipment and the planning of the working day for risk reduction. As site-target levels, it was set that the value of 30 mg/kg was enough to comply with a broad part of potential land uses. Inhalation was the main exposure pathway, and the lack of high reliable toxicological data was the biggest difficulty in the risk simulation for the mercury. USEPA's tools have shown potential for the application in preliminary studies of risk assessment in Brazil, still requiring attention in the usage of site-specific data.

Keywords: Human Health Risk Assessment, mercurial contamination, risk-based corrective action, contaminated sites management.

Sumário

Lista de Ilustrações	x
Lista de Tabelas, Quadros e Equações	xi
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xii
1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	5
3 Revisão Bibliográfica	6
3.1 Análise de Risco Toxicológico	6
3.2 A Metodologia RBCA e os Modelos de Transporte em Análise de Risco.....	18
3.3 O Mercúrio: Características e interações com o meio	22
3.4 O Caso de Contaminação Mercurial em Descoberto – MG	33
4 Material e Métodos.....	43
4.1 Área de Estudo.....	43
4.2 Definição do Modelo e Levantamento e Avaliação de Dados Secundários	49
4.3 Avaliação da Exposição.....	52
4.4 Quantificação dos Níveis de Risco	62
4.5 Determinação dos Níveis Aceitáveis com Base no Risco	63
5 Resultados e Discussão.....	66
6 Considerações Finais	76
7 Sugestões	81
REFERÊNCIAS	83

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Modelo conceitual esquemático para avaliação de exposição e análise de risco	8
Figura 2 – Caminhos de exposição previstos na metodologia RBCA.....	13
Figura 3 – Curva de dose-resposta típicas para compostos não carcinogênicos	15
Figura 4 – Curva de Dose-Resposta típica para efeitos carcinogênicos.....	16
Figura 5 – Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio	24
Figura 6 – Distribuição espacial das emissões globais de mercúrio, em g/km ²	25
Figura 7 – Emissões atmosféricas de mercúrio no Brasil, entre 1970 e 2005	26
Figura 8 – Balanço de massa do ciclo do mercúrio (em toneladas).	28
Figura 9 – Localização das áreas de garimpo de ouro no vale do Ribeirão da Grama.....	34
Figura 10 – Influência relativa das vias de exposição na análise de risco da CNEN (2006), de acordo com o cálculo das metas de remediação, considerando o receptor mais sensível (criança).	37
Figura 11 – Localização do município de Descoberto e da área com contaminação mercurial.	43
Figura 12 – Vista de satélite dos arredores da área contaminada	44
Figura 13 – Hidrografia da bacia do Ribeirão da Grama	45
Figura 14 – Carta de solos da Bacia do Ribeirão da Grama.....	47
Figura 15 – Carta de cobertura vegetal e uso do solo na bacia do Ribeirão da Grama	48
Figura 16 – Contribuição relativa de cada via de exposição para o risco	72

Lista de Tabelas, Quadros e Equações

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Índices de risco e SSTL na análise de risco da CNEN, por via e receptor (2006) .	36
Tabela 2 – Concentração de mercúrio total nos solos de Descoberto – MG.....	40
Tabela 3 – Risco e Metas de Remediação para Cada Cenário de Exposição	66
Tabela 4 - Níveis de risco em diferentes cenários de obras de remediação	70

Lista de Quadros

Quadro 1 - Parâmetros comumente utilizados em procedimentos de análise de risco ambiental	10
Quadro 2 – Principais geradores de resíduos sólidos contendo mercúrio no Brasil.....	27
Quadro 3 – Valores orientadores para o mercúrio no solo e águas subterrâneas, em âmbito nacional, em Minas Gerais e em São Paulo.....	33
Quadro 4 – Parâmetros toxicológicos para o mercúrio elementar.....	52
Quadro 5 – Cenários de exposição considerados para avaliação de risco toxicológico da contaminação mercurial em Descoberto - MG.....	54
Quadro 6 – Parâmetros para cálculos dos fatores de atenuação natural intermeio.....	58
Quadro 7 – Fatores de exposição para os diversos cenários.....	60
Quadro 8 – Metas de remediação para a área contaminada com mercúrio em Descoberto – MG, para diferentes abordagens	74

Lista de Equações

Equação 1 - Fator de emissão de particulados pela ação do vento.....	55
Equação 2 – Fator de Emissão de particulados a partir de obras de movimentação de terra ...	56
Equação 3 – Fator de volatilização – modelo de fonte finita	57
Equação 4 – Formulação geral para o cálculo da dose de ingresso.....	59
Equação 5 – Índice de risco para as vias de ingestão e contato dérmico	62
Equação 6 – Índice de risco para a via de inalação	62
Equação 7 – Formulação genérica para determinação dos níveis aceitáveis de exposição com base no risco	63
Equação 8 – Nível de <i>screening</i> pela via de ingestão, para solo contaminado	64
Equação 9 – Nível de <i>screening</i> pela via de contato dérmico, para solo contaminado.....	64
Equação 10 – Nível de <i>screening</i> pela via de inalação, para solo contaminado	65
Equação 11 – Nível de <i>screening</i> pela via de ingestão, para água de abastecimento contaminada.....	65
Equação 12 - Nível de <i>screening</i> pela via de contato dérmico, para água de abastecimento contaminada.....	65
Equação 13 - Nível de <i>screening</i> pela via de inalação, para água de abastecimento contaminada.....	65
Equação 14 – Nível de <i>screening</i> pela conjugação de todas as vias	65

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

ANA – Agência Nacional das Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

CEIVAP – Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

COC – Constituinte/composto/agente de interesse (“Constituent of Concern”).

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiental

COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental

COPASA – Companhia de Saneamento do Estado de Minas Gerais

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

EPA/USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
(*Environmental Protection Agency*)

FEAM – Fundação Estadual de Meio Ambiente

GSI – Groundwater Services Incorporation

Hg – Mercúrio

HQ – Quociente de Risco

IAEA – Agência Internacional de Energia Atômica

IARQ – Agência internacional de Pesquisa em Câncer

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IGAM – Instituto Mineiro de Gestão das Águas

IRIS – *Integrated Risk Information System*

ITRC – *Interstate Technology & Regulatory Council*

LOAEL – *Lowest Observed Adverse Effect Level*

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MPMG – Ministério Público de Minas Gerais

MRBR – Meta de Remediação com Base no Risco

MRL – Níveis de Risco Mínimos

MS – Ministério da Saúde

NOAEL – *No Observed Adverse Effect Level*

RfC – Concentração de Referência

PPRTV - Provision Peer Reviewed Toxicity Values

RBCA – Ação Corretiva com Base no Risco (*Risk-Based Corrective Action*)

RBEL – Nível de Exposição Aceitável com Base no Risco (*Risk Based Exposure Level*)

RBSL – *Risk Based Screening Level*

RfC – Concentração de Referência

RfD – Dose de Referência

SEMAD – Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável

SF – Fator de Inclinação (*Slope Factor*)

SST – *Site-Specific Target Level*

TDI – Ingresso Diário Tolerável

THQ – Meta de Quociente de Risco (*Target Hazard Quocient*)

TRI – *Toxics Release Inventory*

UNEP – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (*United Nations Environment Program*)

WHO – Organização Mundial de saúde (*World Health Organization*)

Θ_a – Teor de ar nos vazios do solo;

Θ_w – Teor de umidade volumétrico;

ρ – Massa específica aparente seca do solo;

ρ_b – Massa específica dos grãos do solo (*bulk density*);

A_s – Área Superficial;

ABS – Fração de absorção dermal;

AF – Fator de aderência;

AT – Tempo médio da exposição;

BW – Peso corporal do receptor;

C – Concentração de um contaminante no meio;

d_s – Profundidade da fonte;

E – Fator de Exposição;

ED – Duração da exposição;

EF – Frequência anual da exposição;

ET – Tempo diário da exposição;

F_d – Fator de dispersão;

foc – Fração de carbono orgânico;

GIABS ou ABS_{GI} – Fração de absorção no trato gastrointestinal

Hg - Mercúrio

Hg^0 – Mercúrio elementar;

Hg^{2+} - Mercúrio mercúrico;

Hg_2^{2+} - Mercúrio mercurioso;

I – Dose de Ingresso;

IRF – Taxa de ingestão de solo;

IR – Taxa de contato do receptor com o meio;

Kd – Coeficiente de distribuição;

Lt – Tempo de vida;

n – Porosidade total;

PEF – Fator de Emissão de Particulados;

Q/C - Razão inversa da concentração média de ar pelo fluxo de emissão no centro da fonte;

RBA – Fator de Biodisponibilidade Relativa;

SA – Área superficial da terra exposta ao meio;

T – Tempo;

U_m – Velocidade média do vento próximo à superfície;

U_t – Velocidade média do vento no limiar de sete metros;

V – Fração de cobertura vegetal;

VF – Fator de volatilização.

1 Introdução

A análise de risco toxicológico à saúde humana se constitui em uma metodologia moderna e tecnicamente defensável para a avaliação de impactos ambientais e o gerenciamento de áreas contaminadas. Ao permitir a comparação entre a presença real ou hipotética de determinado contaminante em um meio e os seus potenciais efeitos à saúde humana (CASTILHOS et al., 2005), na presença de um cenário viável de exposição, fornece uma ferramenta não só para a determinação do impacto dessa contaminação, como também para o estabelecimento de níveis seguros do contaminante protetivos à saúde humana, de acordo com as particularidades de cada caso (USEPA, 1989). Assim, possibilita tanto a priorização da importância e da alocação de recursos financeiros para o gerenciamento de múltiplos sítios contaminados quanto a racionalização e maior eficiência no uso desses recursos (CASTILHOS et al., 2005), o que é de extrema importância em um cenário de baixa disponibilidade de investimentos para a área, como é usual nas ciências que lidam com o meio ambiente. No caso da avaliação de impactos ambientais, permite a identificação da magnitude, da abrangência e dos efeitos de determinado impacto, fornecendo mais um critério para justificar a viabilidade de determinado empreendimento ou a sua incompatibilidade com os critérios socioambientais. Também apresenta como potencialidade o desenvolvimento de concentrações seguras específicos para cada situação, em detrimento dos valores orientadores gerais recomendados pela legislação nacional ou estadual, cujo emprego inevitavelmente despreza os efeitos mitigadores ou potencializadores que determinado cenário ambiental específico possa exercer sobre a contaminação.

Essa ferramenta já vem sendo empregada por diversos órgãos ambientais, como a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) e a Organização Mundial de Saúde (WHO). No Brasil, já foi utilizada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) na determinação de valores orientadores específicos e como ferramenta para o gerenciamento de áreas contaminadas. Uma metodologia comumente empregada e bastante consolidada é a “RBCA” (*Risk Based Corrective Action*, comumente pronunciada como “Rebeca”), desenvolvida pela USEPA e pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) na década de 90 para as áreas quimicamente contaminadas enquadradas no “Superfund”, principalmente por hidrocarbonetos, e que vem sofrendo diversas adaptações e melhoramento ao longo dos anos. Ela divide os estudos de risco em níveis ou estágios de complexidade crescente, de acordo com as necessidades de cada caso. Diversos *softwares* comerciais ou

gratuitos disponíveis no mercado fazem uso dessa metodologia, que também podem ser facilmente implementada em planilhas de cálculo eletrônico pelo usuário, em virtude de sua simplicidade matemática e ampla disponibilidade de bancos de dados. Com os devidos cuidados, são facilmente aplicáveis às condições específicas de outras localidades, já que permitem utilizar valores de campo para os parâmetros de transporte e exposição.

Dentre os contaminantes que podem afetar o meio ambiente, o mercúrio vem recebendo atenção especial de muitos órgãos ambientais, pelas suas características *sui generis*, alta toxicidade e ciclo biogeoquímico complexo, que afeta todos os compartimentos ambientais. Com baixo ponto de fusão, é o único metal líquido às condições normais de temperatura e pressão e, por possuir alta pressão de vapor, é facilmente volatilizado para a atmosfera. É emitido, principalmente, pelas atividades garimpeiras de ouro de depósitos secundários, indústria de cloro-álcalis e eletrônicos, termoelétricas a carvão e queimadas em florestas tropicais. No organismo humano, apresenta efeitos predominantes sobre o sistema nervoso, geralmente pela via de inalação, quando na forma metálica, ou de ingestão, quando inorgânica; já na sua forma orgânica (metil ou etil mercúrio), formada a partir da conversão biológica em sedimentos de águas superficiais, é facilmente absorvido pelo trato digestivo e apresenta o efeito de biomagnificação ao longo dos níveis tróficos. De todo o aporte de mercúrio na atmosfera, acredita-se que 30% é proveniente de atividades antrópicas, enquanto que 60% é proveniente da ressuspensão de partículas depositadas e queima de biomassa, dos quais grande parte se origina de emissões antrópicas anteriores, apresentando, por esse motivo, alta permanência no meio ambiente (UNEP, 2013). Estudos realizados por Lohman et al. (2008) estimaram uma emissão de 200.000 t de mercúrio desde 1890, dos quais 95% foram depositados no solo, 3% nos oceanos e 2% se mantiveram em suspensão (MMA, 2013). O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) também aponta que as concentrações de mercúrio nas camadas superiores do oceano dobraram no último século, enquanto que grande parte daquele transportado pelos rios fica retido em barragens e nos estuários.

A principal fonte de contaminação de mercúrio no Brasil e nos países em desenvolvimento é, certamente, a garimpagem de ouro. Devido às suas características, é utilizado, na sua forma elementar, no processo de amalgamação, em que o mercúrio se liga a outro metal, como ouro, prata ou chumbo, separando-o da ganga e permitindo, posteriormente, a sua recuperação através da aplicação de tratamento térmico e volatilização do mercúrio. Esse procedimento é

conhecido desde o período romano, e na atualidade é utilizado principalmente na mineração artesanal, de pequena escala (UNEP, 2013). Dessa forma, contamina diretamente a atmosfera e os rios e, após deposição, os solos e recursos hídricos. No Brasil, continua sendo praticado com bastante frequência nos garimpos existentes na região amazônica e, pela facilidade de deposição em sedimentos dos rios, seguida pela alquilação e ingestão através do consumo de peixes, vem afetando as comunidades da região (MMA, 2013). Estima-se que de 20 a 25% das emissões de mercúrio advêm dessa atividade (SILVA et al., 1995; apud MELAMED & BÔAS, 2002), e estudos realizados por Villas Bôas (1997) indicam que essa é a única alternativa viável para extração de ouro em depósitos secundários, como os da Amazônia (apud NASCIMENTO & CHASIN, 2001). Devido à capacidade da vegetação de reter o elemento, o desmatamento intensivo e as queimadas na Floresta Amazônica também vem preocupando especialistas nos órgãos ambientais nacionais e internacionais (UNEP, 2013).

Um caso de contaminação mercurial de grande relevância foi observado no município de Descoberto, na mesorregião da Zona da Mata, em Minas Gerais, a 297 km de Belo Horizonte. Após escavações realizadas em um terreno íngreme situado na Bacia do Ribeirão da Grama, principal rede hidrológica do município, observou-se o afloramento do metal em sua forma elementar, em quantidades notáveis. Estudos realizados pela Fundação Estadual de Meio Ambiente (FEAM), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e Centro de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), além de diversos outros pesquisadores independentes, apontaram para concentrações elevadas do elemento no solo local, acima dos valores de intervenção utilizados na época (CETESB), resultando na interdição de uma área de 8000 m², além da interrupção do abastecimento público de água nos municípios de Descoberto e São João Nepomuceno, que captava em um ponto pouco a jusante da área contaminada. Os estudos indicaram a origem da contaminação nas atividades minerárias de ouro desenvolvidas na bacia no século XIX, demonstrando ainda a possibilidade de outros focos de contaminação, com suspeita reforçada pelos altos teores de *background* encontrados ao longo do vale. Em 15 de Janeiro de 2014, o Ministério Público indiciou os órgãos ambientais (FEAM e SEMAD) através de uma ação civil pública, exigindo a tomada de atitude de contenção ou remediação. Atendendo a demanda, adotou-se como solução a remoção de todo o solo contaminado e a sua destinação a aterros de resíduos perigosos (classe I).

Esse caso de contaminação pode trazer diversas discussões, tanto em respeito à ocorrência e à persistência de passivos ambientais órfãos originados de eventos históricos anteriores às preocupações ambientais modernas e ao conhecimento científico adquirido desde então quanto às medidas de gerenciamento desses passivos. Dessa forma, pode-se especular a existência de muitas áreas contaminadas com características similares no Brasil, ainda não identificadas. A análise de risco ambiental é, portanto, uma ferramenta que pode trazer grandes contribuições ao gerenciamento dessas áreas, garantindo a melhor aplicação dos recursos destinados a essa finalidade.

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral contribuir para o gerenciamento e remediação da área contaminada com mercúrio no município de Descoberto, Minas Gerais, empregando metodologias baseadas no risco toxicológico à saúde humana, e contribuir para a disseminação de metodologias de análise de risco ambiental para a avaliação de impactos e o gerenciamento de passivos ambientais no Brasil. Como objetivos específicos, pode-se destacar:

- Realizar levantamento de métodos e informações conceituais sobre a análise de risco toxicológico à saúde humana e a sua aplicabilidade à realidade brasileira, bem como da natureza e das características do evento de contaminação mercurial em Descoberto, a partir de revisão bibliográfica;
- Atualizar a avaliação de risco toxicológico à saúde humana realizada pela CNEN em 2006, a partir dos novos dados obtidos em estudos posteriores na área contaminada em Descoberto;
- Estabelecer cenários de exposição e de uso potenciais, de forma a orientar os processos de gerenciamento e remediação da área contaminada;
- Determinar níveis conservadores de contaminação por mercúrio no solo da área em Descoberto que não resulte em risco à saúde humana, em função dos usos previstos para aquela, de forma a possibilitar melhor aplicação de recursos para a remediação;
- Verificar a adequabilidade e racionalidade da solução apresentada pelo órgão ambiental para remediação do problema, frente aos níveis de risco que o passivo apresenta e à meta de remediação;
- Contribuir para o planejamento da remediação através de dados de risco para os trabalhadores;
- Avaliar a aplicabilidade de uma ferramenta gratuita e de fácil utilização disponibilizada pela Agência de Proteção Americana à realidade brasileira, empregando dados reais de campo, e seu potencial de uso para análises de risco de nível “1” e determinação de níveis conservadores de contaminantes no solo protetivos à saúde humana;

3 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os principais tópicos conceituais cujo entendimento se fez necessário para o desenvolvimento deste trabalho, bem como uma análise dos estudos anteriores realizados na área contaminada de Descoberto. Em um primeiro momento, é detalhado o conceito de risco e as metodologias comumente empregadas para a realização de um estudo de análise de risco ambiental para proteção da saúde humana, com base nas propostas e manuais da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) e da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Em seguida, é apresentada uma análise da metodologia RBCA (*Risk-Based Corrective Action*), desenvolvida pela USEPA ao final da década de 80, e que se constitui em uma das técnicas mais completas de análise de risco toxicológico para agentes químicos. No próximo tópico são abordados os aspectos ambientais e toxicológicos do mercúrio, relacionando-os às suas características físico-químicas, formas de ocorrência, ciclo biogeoquímico, utilização nas atividades humanas e mecanismos de interação com os diversos compartimentos ambientais, bem como o panorama nacional e mundial do elemento no ambiente e os seus principais marcos regulatórios. Por fim, apresenta-se um resumo dos eventos relacionados à contaminação mercurial no município de Descoberto e das principais conclusões obtidas em estudos precedentes realizados na área.

3.1 Análise de Risco Toxicológico

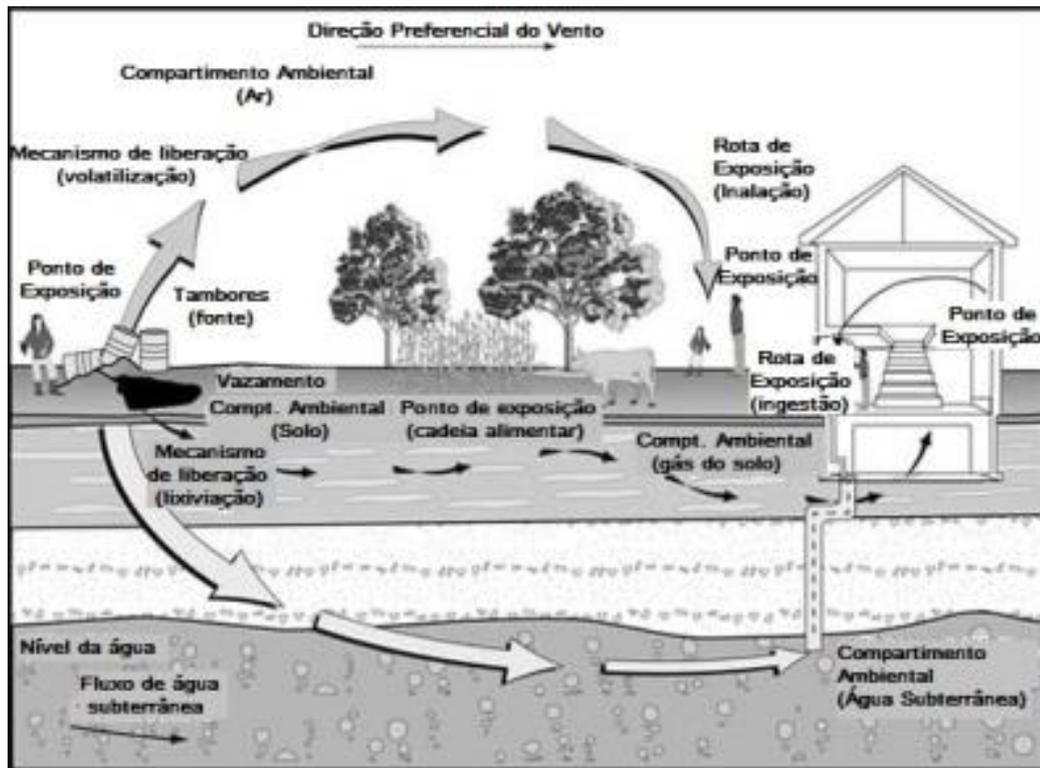
A metodologia de Análise de Risco Ambiental, conforme proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em 1989, pode ser definida como a estimativa de um índice numérico que permite relacionar os efeitos de determinado contaminante presente em um compartimento ambiental e o seu potencial de causar algum prejuízo à saúde humana (CASTILHOS et al., 2005), de forma a auxiliar o processo de tomada de decisão (USEPA, 1989). Outros bens ambientais e/ou materiais também podem ser considerados em algumas situações ou metodologias específicas, tais como os ecossistemas presentes na região (análise de risco ecológico) ou algum bem ou atividade social ou econômica. O principal objetivo desse processo diz respeito ao gerenciamento ambiental de áreas contaminadas, permitindo priorizar a alocação de recursos para aquelas que oferecem risco real à população exposta, estabelecer metas racionais de remediação ou de uso para a área e comparar os efeitos e riscos de diversas alternativas de remediação (USEPA, 1989; CASTILHOS et al., 2005).

Segundo Castilhos et al (2005), o risco pode ser definido como “a probabilidade de que uma substância produza algum efeito tóxico a algum ser vivo em específicas condições de uso”. Também pode ser conceituado como “o produto entre a probabilidade de receber a dose e a probabilidade de que essa cause algum efeito deletério sobre a saúde” (IAEA, 1999, apud Aguiar et al., 2007). Assim, para a existência do risco, é necessária a presença de um perigo (p.ex.: contaminante em determinado compartimento ambiental) e de cenários de exposição. Os fatores associados, por sua vez, são probabilísticos, e não determinísticos, de tal forma que resultados diferentes podem ser observados para cenários semelhantes.

A avaliação de risco toxicológico é realizada através da conjugação entre as informações sobre os níveis de contaminação, os possíveis mecanismos de transporte ao longo dos diversos meios e a caracterização toxicológica desses contaminantes (CETESB, 2006; GROUNDWATER SERVICES, 2000). Informações relevantes para diversos constituintes podem ser obtidas através de bancos de dados nacionais e internacionais, tais como os da CETESB, o IRIS (U.S. E.P.A. Integrated Risk Information System), o TRI (Toxics Releases Inventory) e da Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR).

Para a aplicação desta metodologia, torna-se fundamental a investigação e proposta de cenários de exposição atuais e potenciais, isto é, aqueles correspondentes a condições existentes e a possíveis condições futuras, respectivamente (GROUNDWATER SERVICES, 2000). Esses são constituídos pela presença de determinados contaminantes (denominados COCs, “Constituents of Concern”) em um compartimento ambiental, resultante de determinada fonte/evento de contaminação, pelos caminhos de exposição e pelos receptores localizados nos pontos de exposição (atuais ou hipotéticos) (CETESB, 2006; GROUNDWATER SERVICES, 2000). Os caminhos de exposição, por sua vez, podem ser caracterizados como um mecanismo pelo qual as populações são expostas ao agente químico, envolvendo o seu transporte a partir da fonte ou meio contaminado e culminando na via de ingresso (inalação, ingestão ou contato dérmico) (CASTILHOS et al, 2005). A figura 1 apresenta um exemplo típico de modelo conceitual para avaliação de exposição e análise de risco.

Figura 1 - Modelo conceitual esquemático para avaliação de exposição e análise de risco



Fonte: ATSDR, 2005. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/hac/phamanual/ch6.html>

Assim sendo, podem existir inúmeros cenários de exposição, variando com as características do meio, do contaminante e da população, o que caracteriza a singularidade de cada processo de análise de risco ambiental. Exemplos de fatores que exercem influência são as propriedades físico-químicas do solo, a geologia e topografia local, a densidade de drenagem da bacia hidrográfica, o nível da camada saturada e os tipos de aquíferos presentes, a fonte de contaminação, a toxicidade e os coeficientes de partição do contaminante no meio, as diferentes comunidades microbiológicas e de plantas e animais, o uso e ocupação do solo nas vizinhanças da área, as características da população exposta (como a presença de receptores sensíveis), fatores ambientais que inibem a toxicidade ou disponibilidade dos agentes químicos etc. (CETESB, 2006; CASTILHOS et al, 2005).

A USEPA (1989) sugere que a análise de risco seja realizada com as seguintes etapas: coleta e avaliação de dados, avaliação de exposição, avaliação de toxicidade, caracterização e quantificação do risco e gerenciamento do risco. O primeiro pode aplicar, a princípio, os dados gerados nas etapas de avaliação preliminar e confirmatória do procedimento de gerenciamento de áreas contaminadas (de acordo com a resolução CONAMA nº 420/2009), e,

a partir de então, realizar campanhas para levantamento de informações adicionais, visando caracterizar a área de estudo e identificar os agentes tóxicos envolvidos, para então estabelecer o modelo conceitual (CETESB, 2006; CASTILHOS et al, 2005). No segundo são estabelecidos os cenários de exposição, identificadas as concentrações e quantificada a dose de ingresso do agente químico de interesse para cada caminho de exposição (atuais e potenciais), de acordo com as características das populações expostas (CETESB, 2006). Na avaliação de toxicidade são coletadas as informações toxicológicas dos contaminantes envolvidos e determinados os tipos e magnitudes dos seus efeitos tóxicos, através de estudos de dose-resposta ou consulta de bases de dados, como o IRIS (CETESB, 2006; CASTILHOS et al, 2005). Na etapa de caracterização do risco, por sua vez, o risco é devidamente quantificado para cada caminho de exposição e cada constituinte de interesse (que podem ser cuidadosamente agrupados conforme efeitos similares), através da comparação das doses de ingresso com os dados toxicológicos (CETESB, 2006). Por fim, o gerenciamento do risco consiste na definição de metas de remediação baseadas no risco desejável, protetor à saúde humana, e na escolha da técnica a ser empregada para atingir esse fim, seguida pelo monitoramento, ou então na restrição e compatibilização de uso da área contaminada.

De acordo com o manual de gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB, o primeiro procedimento que deve ser adotado para o sucesso de uma análise de risco ambiental é o planejamento cuidadoso dos dados relevantes a serem coletados, em complemento daqueles levantados nos estudos preliminares e investigação detalhada, visando a (CETESB, 2006, cap. 9000, pg. 9):

- *“Caracterizar a distribuição da contaminação e suas concentrações nos meios físicos de interesse;*
- *Identificar e quantificar os parâmetros do meio físico que são fundamentais para o cálculo do risco;*
- *Qualificar a toxicidade dos compostos químicos contaminantes, que serão de interesse para o projeto;*
- *Identificar os caminhos e quantificar a exposição que ocorre associada aos contaminantes de interesse para a avaliação risco;*
- *Identificar as populações potencialmente expostas.”*

A etapa de coleta e avaliação de dados objetiva o levantamento de informações pertinentes para determinar os tipos de contaminantes presentes em cada compartimento ambiental da área de estudo, as características da fonte e sua distribuição espacial, as propriedades físico-

químicas do meio, o comportamento dos contaminantes nesses meios, as concentrações dos agentes químicos de interesse nas fontes de contaminação e nos pontos de exposição atuais e potenciais (através de levantamento de campo ou simulação com modelos matemáticos), as populações expostas, a presença de grupos sensíveis, os caminhos de exposição possíveis etc. Grande parte dessas informações pode ser obtida pela revisão dos dados disponíveis, gerados nas etapas anteriores da caracterização das áreas contaminadas, nas fichas técnicas de produtos manipulados na região e no histórico de atividades desenvolvidas (CETESB, 2006). Embora existam valores característicos disponíveis na literatura e nas normas regionais, nacionais e internacionais, os valores reais obtidos em campo são mais desejáveis para a minimização das incertezas, e a utilização dos primeiros deve ser acompanhada por uma análise de sensibilidade, quando for adotado modelo de simulação matemática (CETESB, 2006). Alguns parâmetros usuais em modelos são destacados no quadro 1, de autoria da CETESB. Também é importante a determinação de fatores naturais (climáticos, geológicos, hidrológicos, topográficos, biológicos etc.) e antrópicos (como o uso de ocupação do solo, com a localização das fontes e receptores) para o estabelecimento das condições de contorno, estimativa do transporte e construção dos cenários de exposição.

Quadro 1 - Parâmetros comumente utilizados em procedimentos de análise de risco ambiental

MODELO	PARÂMETROS NECESSÁRIOS
Característica da Fonte	Geometria, dimensões, condições físico-químicas, taxas de emissão, intensidade de emissão, localização.
Solo – Zona Insaturada	Granulometria, pH, potencial redox, fração de carbono orgânico, conteúdo de argila, densidade do solo, umidade, porosidade total e efetiva.
Águas Subterrâneas- Zona saturada	Cargas hidráulicas, condutividade hidráulica, espessura saturada, gradiente hidráulico, fração de carbono orgânico, pH, potencial redox.

Continua...

Quadro 1 - Parâmetros comumente utilizados em procedimentos de análise de risco ambiental
(...continuação)

MODELO	PARÂMETROS NECESSÁRIOS
Ar	Direção preferencial do vento, velocidade do vento, topografia, profundidade da contaminação, concentrações retidas no ar intersticial do solo.
Água Superficial	Dureza, pH, potencial redox, oxigênio dissolvido, salinidade, temperatura, sólidos totais em suspensão, taxa de fluxo, profundidade do rio, maré.
Contaminante	Coefficientes de partição entre meios.
Sedimento	Distribuição do tamanho de partículas, conteúdo orgânico, pH, condições de oxigenação e conteúdo de água.

Fonte: CETESB, 2006

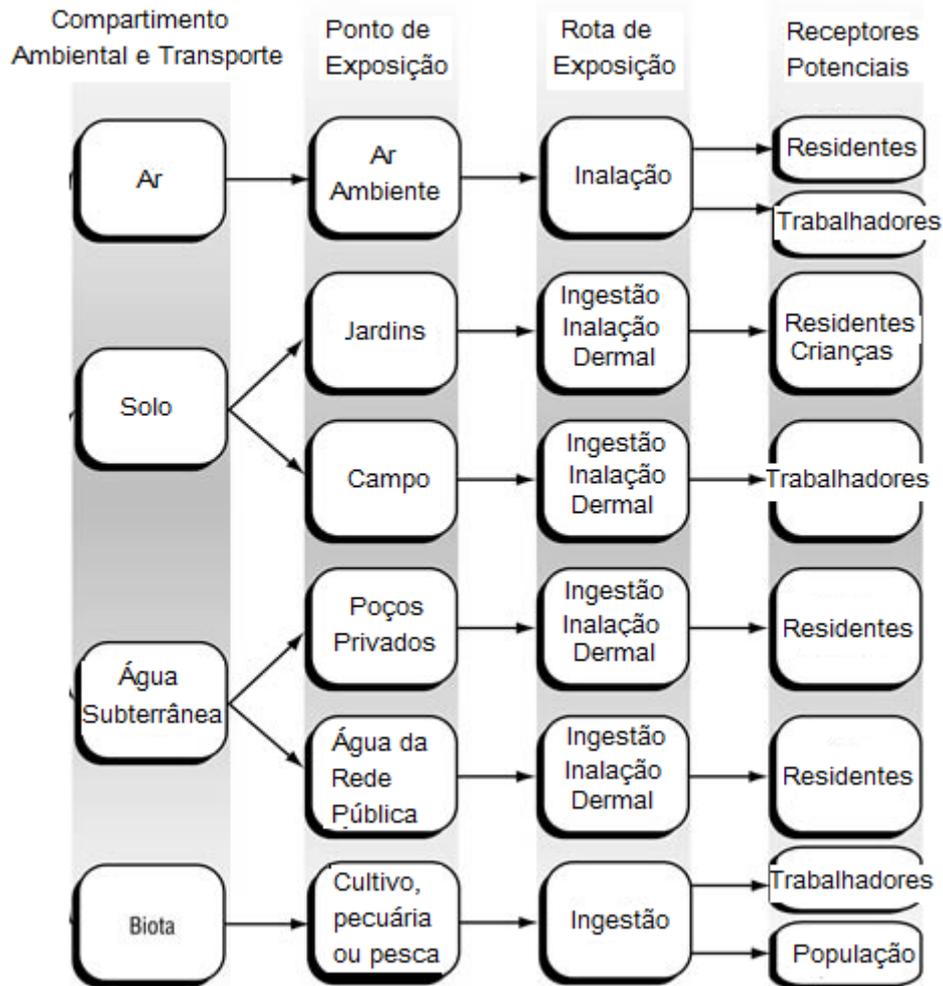
Ainda nessa fase, é importante estabelecer o modelo conceitual a ser adotado e prever os cenários de exposição atuais e potenciais, delimitando a área de interesse (nas suas frações contaminadas e que possam vir a ser contaminadas), os contaminantes a serem avaliados, os meios afetados e os caminhos de transporte (intermeio e intrameio, a partir dos quais se podem determinar os coeficientes de partição e de transporte lateral necessários para o modelo) (CETESB, 2006; GROUNDWATER SERVICES, 2000). A CETESB (2006) também aponta que a coleta de amostras para determinação das composições dos agentes químicos de interesse deve abranger todos os meios investigados, de acordo com o modelo conceitual da área, buscando ainda tomar pontos entre a fonte e o receptor e nas interfaces para a verificação do modelo de transporte.

A Agência de Proteção Ambiental Americana (1989) apresenta que a etapa de avaliação da exposição deva caracterizar o tipo e a magnitude da exposição humana aos constituintes de interesse (COC), resultando nos valores de dose de ingresso para cada caminho de exposição (CETESB, 2006). A primeira fase consiste na caracterização da exposição, que objetiva identificar qualitativamente as características que exercerão influência sobre o ingresso de contaminantes nas populações de dentro da área de interesse (CETESB, 2006, CASTILHOS et al, 2005). Para a determinação da última, a CETESB (2006) sugere um raio de 300 metros

adicionais ao da área contaminada, que pode ser aumentado de acordo com o tamanho dessa ou com a intensidade da contaminação. A partir daí, estabelece-se a relação entre a presença e os modos de utilização de águas superficiais e subterrâneas, as características litológicas, geológicas e climáticas, o uso do solo e a direção predominante dos ventos, a posição dos receptores, as atividades desenvolvidas e a densidade e frequência de ocupação, definindo os aspectos exposicionais (CETESB, 2006).

Já a segunda fase envolve o delineamento das vias de exposição, que envolve o trajeto do contaminante da fonte até o receptor em determinado ponto de exposição, através de um único mecanismo (CETESB, 2006, CASTILHOS et al, 2005). Para um mesmo evento de contaminação pode haver várias vias de exposição dentro da área de influência, tais como a ingestão e inalação de partículas de solo por parte de trabalhadores realizando alguma atividade próxima a fonte, volatilização de compostos do solo para a atmosfera e sua inalação por um transeunte, lixiviação do agente do solo para a água subterrânea e seu transporte até algum poço de abastecimento de determinada população, contato dérmico de um recreador com águas superficiais, dentre inúmeros outros. (CASTILHOS et al, 2005). Nessa etapa, devem ser identificadas as fontes de contaminação, bem como os meios impactados, os tipos de contaminantes gerados e os seus mecanismos de transporte e atenuação e, por fim, os pontos de exposição e vias de ingresso de acordo com as populações que ocupam e utilizam as áreas atualmente e potencialmente contaminadas. (CETESB, 2006; GROUNDWATER SERVICES, 2000). A figura 2, de autoria da Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), ilustra algumas vias de exposição e cenários possíveis envolvendo a combinação daqueles elementos.

Figura 2 – Caminhos de exposição previstos na metodologia RBCA.



Fonte: ATSDR, 2005

O resultado final da avaliação de exposição, com o uso das informações reunidas nas duas etapas anteriores, é o cálculo das doses de ingresso, através da estimativa das concentrações dos constituintes de interesse nos pontos de exposição e a quantificação da magnitude, frequência e duração da exposição (CETESB, 2006). O primeiro pode ser determinado com dados de monitoramento ambiental ou modelos de transporte de poluentes e atenuação natural, tendo aqueles resultados mais confiáveis e este mais fácil aplicação quando se trata de cenários potenciais ou quando não é possível realizar o monitoramento (CETESB, 2006). Os fatores de exposição, como as taxas de contato, duração, período e frequência da exposição e massa corporal podem ser determinados para as populações de interesse ou obtidos de valores típicos, disponibilizados pela USEPA ou pela CETESB. Através desses valores pode ser calculada a dose de ingresso, definida por Castilhos (2005) como a quantidade administrada

ou absorvida do contaminante, em peso da substância por unidade de peso do organismo por unidade de tempo.

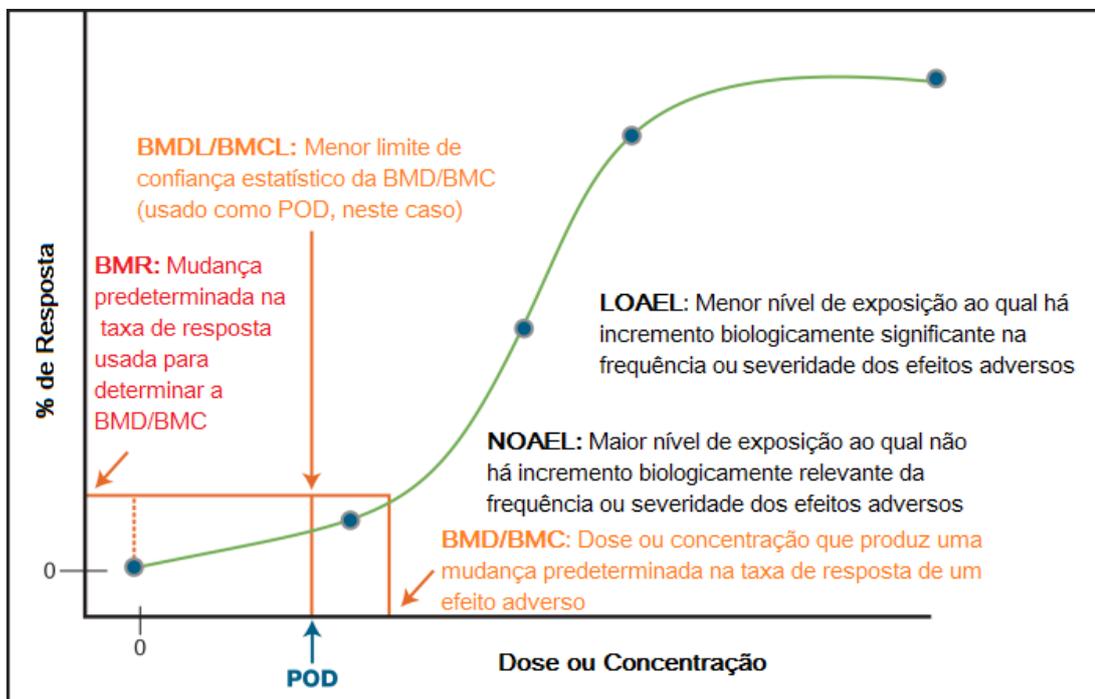
Antes da quantificação do risco é necessária também a caracterização toxicológica dos compostos de interesse, na etapa de Avaliação de Toxicidade. Nessa fase, procura-se identificar os efeitos tóxicos dos contaminantes sobre a saúde humana e estimar o aumento da probabilidade de ocorrência de efeitos adversos em função da exposição (CASTILHOS et al, 2005). Os métodos realizam a distinção entre os compostos cancerígenos e os não cancerígenos, adotando uma abordagem probabilística para aqueles e determinística para estes. A avaliação quantitativa do incremento de efeitos adversos com a dose é denominada de “estudos de dose-resposta”. Nos processos de análise de risco, geralmente essas informações são obtidas a partir de bases de dados como o IRIS, elaboradas pela Agência de Proteção Ambiental Americana, ou de valores de referência disponibilizados por órgãos ambientais regionais, como a CETESB (CASTILHOS et al, 2005).

Para os compostos não cancerígenos, a dose de referência (RfD) é o parâmetro comumente utilizado para avaliação quantitativa dos efeitos tóxicos, e é dividida em crônica, subcrônica ou aguda, dependendo da duração e intensidade da exposição (CASTILHOS et al, 2005). Esse valor é determinado considerando que existe um intervalo inicial a partir do qual o ingresso de determinada substância é tolerado pelo organismo, em virtude de efeitos fisiológicos protetores, e busca-se determinar o limite superior dessa faixa de tolerância, a partir do qual começam a se observar efeitos adversos, considerando as populações mais sensíveis, associado a um nível de confiança (CASTILHOS et al, 2005). Para a via de inalação, a IRIS costuma adotar a concentração de referência (RfC), definida como a concentração no ar que não resulta em risco. Embora esse estudo deva ser realizado preferencialmente em humanos, nem sempre isto é possível, pela dificuldade associada na obtenção de dados retrospectivos e realização de estudos com delineamento em coorte, o que torna necessária, muitas vezes, a extrapolação de dados de testes em animais. A USEPA (1989) recomenda que, nesses casos, o ser humano deve ser considerado tão sensível aos efeitos do composto quanto à espécie testada mais sensível (CASTILHOS et al, 2005). Assim, determina-se o mais baixo nível em que se observam efeitos adversos (LOAEL), e então o mais alto nível testado em que não se observaram efeitos tóxicos (NOAEL). Ambos dizem respeito aos efeitos crônicos, considerando que os demais efeitos ocorrem apenas em doses superiores (CASTILHOS et al, 2005). A figura 3, de autoria da USEPA, apresenta uma curva de dose-resposta típica para

compostos não cancerígenos. A dose de referência (RfD) é obtida através do NOAEL ou do LOAEL através da aplicação de fatores de incerteza (UF) e modificadores (FM), estabelecidos pela USEPA e apresentados por Castilhos et al. (2005, pg. 35-36) como:

- “Uma UF de 10 é usada levando-se em consideração a variação na população geral e intencionalmente para proteger as subpopulações sensíveis (por exemplo, crianças, idosos, etc.).
- Uma UF de 10 é usada quando há extrapolação de dados relativos a animais para humanos. Este fator leva em consideração a variabilidade interespecies, entre humanos e outros mamíferos.
- Uma UF de 10 é usada quando a NOAEL derivada de estudos subcrônicos é usada como base para uma DR crônica.
- Uma UF de 10 é usada quando a LOAEL é utilizada ao invés da NOAEL. Este fator leva em consideração as incertezas associadas com a extrapolação de LOAELs para NOAELs.
- Além dos fatores de incerteza listados acima, é também aplicado um fator modificador (FM). Um fator modificador, que pode variar de 0 até 10, é incluído para refletir uma avaliação profissional qualitativa de incertezas adicionais ao estudo crítico e às bases de todos os dados sobre o agente químico não explicitamente cobertos pelos fatores de incerteza. a sua ausência, o valor é 1”

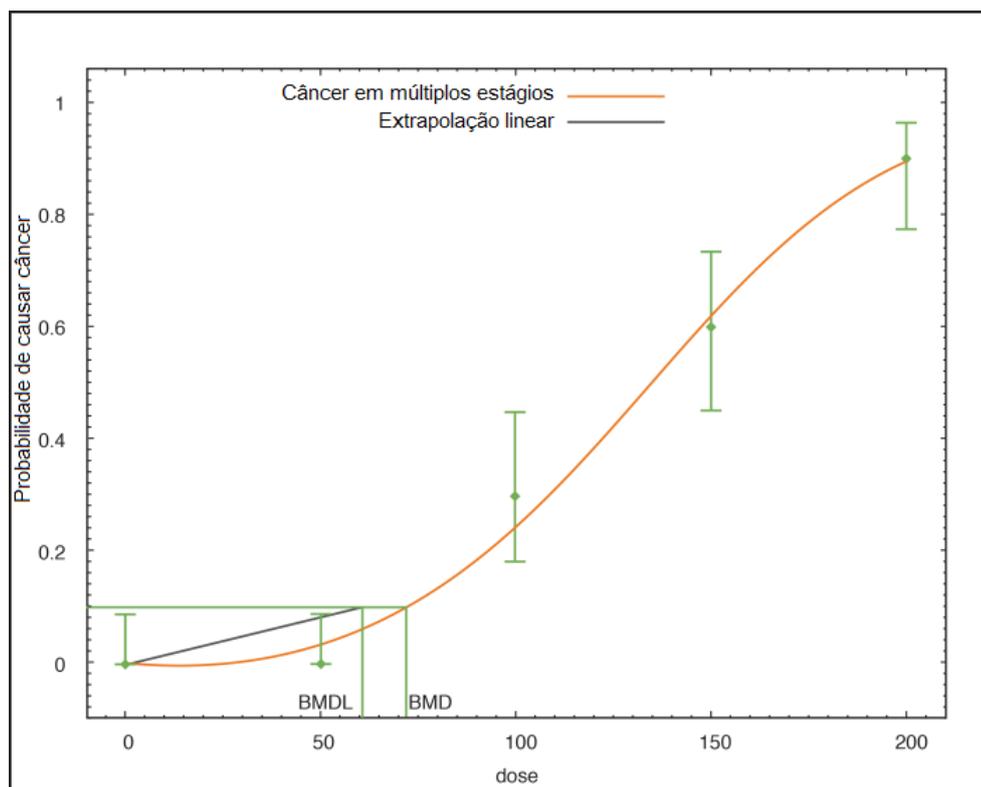
Figura 3 – Curva de dose-resposta típica para compostos não carcinogênicos



Fonte: USEPA, 2010; ITRC, 2015. Disponível em: <<http://www.itrcweb.org/risk-3/Content/Appendix%20B%20Toxicity%20assessment.htm>>.

Para efeitos carcinogênicos, utilizam-se comumente os fatores de inclinação e os pesos de evidência de efeito cancerígenos. Diferente do anterior, nesse tipo de efeito adota-se uma abordagem probabilística, já que se considera que qualquer dose de ingresso acarreta em um acréscimo na chance de um indivíduo desenvolver cânceres, por menor que seja (CASTILHOS et al, 2005). A USEPA classifica as substâncias cancerígenas em grupos de acordo com a evidência, sendo eles o A (cancerígeno em humanos), B1 (provável cancerígeno humano, com estudos limitados), B2 (cancerígeno em animais e sem evidências suficientes do efeito em humanos), C (possivelmente cancerígeno, dados insuficientes), D (possivelmente não cancerígeno) e E (com evidência de não apresentar efeito cancerígeno). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARQ) apresenta classificação similar, com os grupos 1 (carcinogênico para humanos), 2A (provável carcinogênico para humanos), 2B (possível carcinogênico em humanos) e 3 (provável não carcinogênico em humanos) Para os três primeiros grupos é determinado o fator de inclinação, calculado como o risco por unidade da dose administrada ao longo de toda a vida do indivíduo causar câncer no limite de 95% de confiança (CASTILHOS et al, 2005), a partir de uma extrapolação linear na faixa inferior à dose ou concentração que produz mudança determinada na taxa de resposta de um efeito adverso (BMD/BMC) (ITRC, 2015), conforme apresentado na figura 4.

Figura 4 – Curva de Dose-Resposta típica para efeitos carcinogênicos, em modelo com nível de 95% de confiança.



Fonte: ITRC, 2015. Disponível em: <<http://www.itrcweb.org/risk-3/Content/Appendix%20B%20Toxicity%20assessment.htm>>

Com as caracterizações da exposição e da toxicidade dos compostos de interesse, pode-se, então, quantificar o risco ambiental toxicológico para cada agente em cada caminho de exposição. Essa medida pode ser realizada a partir da comparação das doses de ingresso calculadas na primeira e os valores toxicológicos (dose de referência ou fator de inclinação, para efeitos não cancerígenos e cancerígenos, respectivamente) da segunda (CETESB, 2006, CASTILHOS et al, 2005). Segundo Castilhos et al. (2005), para que um trabalho de análise de risco seja considerado completo, é importante que a quantificação dos riscos venha acompanhada de sua interpretação e qualificação. Ou seja, é necessário também analisar os efeitos que a população e os usuários da área irão sofrer ao serem expostos ao nível de risco determinado e se há necessidade da tomada de atitudes protetoras da saúde humana, como técnicas de remediação ou restrição do uso da área, visando atingir níveis aceitáveis, além de averiguar se os resultados estão coerentes e quais as incertezas envolvidas.

Para os efeitos carcinogênicos, o risco pode ser considerado como o incremento da probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer ao longo de todo seu tempo de vida (CETESB, 2006), e, em virtude da segurança adotada na determinação do fator de inclinação, é geralmente uma superestimativa (CASTILHOS et al, 2005). Já para os compostos não cancerígenos, o risco fornece um valor numérico a partir da comparação do ingresso (da dose absorvida ou administrada) ao longo de um período de tempo com a dose de referência (RfD); quando o primeiro excede a segunda, o risco é maior que 1 e existe a chance de ocorrerem efeitos adversos sobre a população exposta (CETESB, 2006). De acordo com Castilhos (2005), o perigo não cresce linearmente com a aproximação da dose de ingresso com a dose de referência, devido à aplicação dos fatores de incerteza e às mudanças de inclinação nas curvas de dose-resposta, de forma diferente da qual ocorre com o risco.

Ainda segundo Castilhos (2005), a determinação de risco para diferentes compostos de interesse associados constitui uma grande fonte de incertezas para o processo de avaliação de risco toxicológico, ainda maior quando não se dispõe de informações a respeito dos efeitos combinados desses compostos (que pode ser aditivo, sinérgico, antagônico ou potencializador). No caso de efeitos aditivos, é permitida a soma simples dos níveis de risco para cada composto, obtendo um risco total; quando não se tem informação sobre o efeito combinado, geralmente se adota o efeito aditivo, o que, conforme a autora, pode subestimar o valor. Quando se tem múltiplas vias de exposição, os riscos individuais podem ser somados

quando esses caminhos afetam o mesmo receptor e os ingressos ocasionam efeitos comuns (CETESB, 2006).

Além da qualificação do risco, é fundamental identificar as incertezas inerentes ao processo adotado. Segundo a CETESB, o número de incertezas é indiretamente proporcional ao conhecimento dos cenários estudados, requerendo a aquisição de novos dados quando se torna necessário reduzi-las. De acordo com a agência, uma abordagem conservadora, com a aplicação de fatores de segurança, é importante para evitar a subestimativa dos riscos e a adoção de medidas incorretas que ameacem a saúde da população.

Em posse dos valores de risco devidamente qualificados é possível, então, adotar medidas de gerenciamento protetoras da saúde humana. Uma análise completa deve considerar os níveis de risco para cada modo de uso e ocupação cabível para a área investigada; uma forma de minimizar os efeitos da contaminação sobre os usuários, quando não se dispõe de recursos suficientes, é a restrição dos usos para somente aqueles que implicam níveis de risco aceitáveis. Já quando se tem maior disponibilidade de investimento, podem-se adotar técnicas de remediação (de engenharia ou atenuação natural) fundamentadas nas metas de remediação com base no risco, racionalizando assim a aplicação de recursos. Essas consistem na definição de níveis de presença de um contaminante nos compartimentos ambientais que resultem em valores de risco aceitáveis, protetores da saúde humana (CETESB, 2006; GROUNDWATER SERVICES, 2000). A USEPA propôs, na década de 90, uma metodologia tecnicamente defensável para a adoção de ações corretivas com base no risco, identificada pela sigla RBCA (*Risk-Based Corrective Action*), a ser abordada no próximo tópico.

3.2 A Metodologia RBCA e os Modelos de Transporte em Análise de Risco

A metodologia RBCA (acrônimo para *Risk-Based Corrective Action*, comumente pronunciado como “Rebecca”) foi proposta em guias da Agência de Proteção Ambiental Americana em 1995, inicialmente para hidrocarbonetos, e hoje se encontra regularizada pelas normas ASTM PS-104 de 1998 (*Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action*) e ASTM 204-01 de 2001 (*Guide for Risk Based Corrective Action at Chemical Release Sites*), além de diversos guias da USEPA. De acordo com a ASTM (1999), a metodologia trata de um processo de suporte a decisão para manejo e resposta a impactos resultantes do despejo de agentes químicos em uma área, visando à proteção da saúde humana e do meio ambiente. Ela propõe identificar fatores de risco aplicáveis às especificações de

cada área e subsidiar com celeridade a implementação de ações corretivas protetoras baseadas no risco (GROUNDWATER SERVICES, 2000). Essa ferramenta pode ser utilizada, segundo a USEPA, para identificar as vias de exposição e os receptores na área de interesse, categorizar as áreas contaminadas de acordo com o risco, identificar a urgência da adoção de medidas corretivas, permitir a utilização de metas técnica e economicamente eficientes para a remediação e determinar o nível de monitoramento necessário.

O processo é dividido em níveis de aumento gradual de complexidade (“*tiers*”), partindo de um nível mais simples, que fornece resultados mais conservadores, para os mais sofisticados, que requerem maior número de dados específicos da área (ASTM, 1999). As análises de nível 1 (*tier 1*) consistem na identificação qualitativa dos níveis de risco de uma área com base em parâmetros genéricos e considerando os receptores mais sensíveis, situados nos pontos de mais alto nível de contaminação, com vias de ingresso diretas (GROUNDWATER SERVICES, 2000; ASTM, 1999). Essa informação pode ser suficiente para identificar os sítios que requerem ações mais urgentes. Caso os riscos mensurados sejam superiores aos limites aceitáveis para a área e os recursos para aplicação imediata sejam limitados, pode-se então prosseguir para um nível de maior complexidade. No segundo (*tier 2*), começam a ser aplicados dados específicos para a área de interesse e modelos determinísticos de transporte intrameio de contaminantes, permitindo a estimativa de concentrações potenciais em pontos de exposição situados a maior distância da fonte, considerando ainda cenários de máxima exposição. As informações geradas já permitem adotar ações corretivas conservadoras com base no risco para situações atuais e potenciais. O último nível (*tier 3*) utiliza apenas valores específicos da área e modelos mais sofisticados, até mesmo probabilísticos, formulados para as condições de contorno reais (ASTM, 1999; GROUNDWATER SERVICES, 2000). Aplicável apenas em condições de maior disponibilidade de recursos, as análises nesse nível não são usuais para a maioria das localidades que aplicam a metodologia, estando restrito aos campos contaminados de maiores dimensões (ASTM, 1999).

O desenvolvimento da metodologia RBCA segue os pressupostos usuais dos modelos de avaliação de risco, como o levantamento de dados, avaliação da exposição, avaliação da toxicidade, caracterização de risco e estabelecimento de metas de remediação, fazendo uso de modelos de transporte e atenuação de contaminantes (GROUNDWATER SERVICES, 2000). Os modelos são, em geral, determinísticos e analíticos, aplicando princípios de dispersão lateral das plumas de contaminação e dos fatores de partição (ou de transferência intermeio)

(GROUNDWATER SERVICES, 2000). Dependendo do nível de análise, utilizam-se parâmetros gerais, globais ou regionais, disponíveis na literatura ou em bases de dados, ou específicos do sítio analisado, devendo ainda ser aplicada uma análise de sensibilidade para estabelecer os parâmetros que requerem levantamento de campo (GROUNDWATER SERVICES, 2000).

Um dos principais objetivos da metodologia RBCA é fornecer informações para suporte a decisão sobre o risco que uma determinada área quimicamente contaminada oferece a saúde humana e sobre a adoção de medidas corretivas (ASTM, 1998). Neste contexto se inserem as metas de remediação baseadas no risco, que são estimadas para cada constituinte de interesse a partir das vias de exposição mais relevantes, para os receptores mais sensíveis (GROUNDWATER SERVICES, 2000). Esses padrões representam níveis de concentração protetivos da saúde humana, e podem ser utilizados para comparação com os teores obtidos nos pontos de monitoramento, definindo assim a necessidade de investigações adicionais e/ou remediação (GROUNDWATER SERVICES, 2000). Em avaliações do nível “1” tais valores são denominados de Níveis Aceitáveis Baseados em Risco (RBSL, *Risk-Based Screening Levels*), obtidos a partir da aplicação dos fatores de atenuação natural intermeio sobre as doses administradas permitidas para exposição. Essas últimas são obtidas a partir da conjugação entre o ingresso esperado para cada caminho de exposição, o risco aceitável e as doses de referência ou fatores de inclinação. Em análises do nível 2, por sua vez, torna-se necessária a obtenção de alguns valores específicos da área investigada, para então se estabelecer as Metas Específicas Baseadas em Risco (SSTL, *Site-Specific Target Level*), calculadas através da aplicação dos fatores de dispersão e atenuação natural intrameio sobre os RBSL (GROUNDWATER SERVICES, 2000).

Os modelos matemáticos de transporte de contaminantes auxiliam na estimativa de concentrações de contaminantes de interesse em pontos de exposição potenciais ou quando não se dispõe de dados de monitoramento. Eles realizam a aplicação de fatores de atenuação natural, que podem variar com o constituinte de interesse, as características do meio e o nível de análise (1, 2 e 3). Esses podem ser divididos em fatores de transferência intermeio (NAF_{CM}) e fatores de transporte lateral (NAF_{LT}), os quais podem ser derivados de medidas de concentração nos pontos de monitoramento e na fonte ou de modelos analíticos/numéricos, capazes de realizar a sua estimativa a partir de alguns parâmetros específicos da área (GROUNDWATER SERVICES, 2000). No primeiro grupo pode ser destacado o fator de

volatilização do solo superficial (VF_{SS}), o fator de emissão de solo particulado (PEF), o fator de volatilização de solo subsuperficial (VF_{samb}), o fator de volatilização de solo subsuperficial para ambiente fechado (VF_{sesp}), o fator de volatilização de água subterrânea (VF_{wamb}), o fator de volatilização de água subterrânea para ambiente fechado (VF_{wesp}), o fator de partição para lixiviação do solo (K_{SW}), o fator opcional de atenuação do solo (SAM, que leva em conta efeitos como da sorção entre diferentes camadas de solo) e o fator de diluição de lixiviados na água subterrânea (LDF) (ASTM, 1999; GROUNDWATER SERVICES, 2000). Já os fatores de transporte lateral envolvem modelagem mais complexa, e dizem respeito aos efeitos de mistura, diluição e atenuação (biodegradação, sorção, hidrólise, precipitação, imobilização...) durante o trajeto espacial e temporal de um contaminante em um mesmo meio. Através de parâmetros como a velocidade de fluxo, os coeficientes de dispersão da Lei de Fick, os fatores de retardação, mistura e de decaimento, os gradientes, a condutividade hidráulica, as dimensões de área, profundidade, trajeto etc., obtidos no campo de estudo, pode-se calcular, por exemplo, os fatores de atenuação e diluição lateral em água subterrânea (DAF) e o fator de dispersão lateral no ar (ADF) (GROUNDWATER SERVICES, 2000).

Ainda em relação às técnicas de modelagem matemática na metodologia RBCA, pode-se considerar que, nos níveis 1 (*screening*) e 2, os modelos são, em geral, uni/bidimensionais, estacionários (com alguns sistemas de simulação temporal transiente), analíticos/semi-analíticos e determinísticos, fornecendo valores mais conservadores, e, portanto, menos representativos das condições reais. Já a nível 3 devem ser elaborados modelos tridimensionais, transientes, numéricos e probabilísticos (fornecendo os resultados baseados em variáveis aleatórias ou associados a probabilidades de atingir determinados valores), muitas vezes próprios para o cenário, que fornecem resultados mais realistas, porém necessitando de volume maior de dados de entrada específicos de campo (GROUNDWATER SERVICES, 2000). Essa divisão escalonada em níveis de complexidade crescente se constitui em uma metodologia amplamente utilizada para a simulação matemática de fenômenos ambientais que requerem uso extensivo de dados de monitoramento e alto custo, como o transporte de contaminantes na geosfera.

Um compêndio e descrição dos principais modelos de transporte (*fate and transport*) intermeio e intrameio sugeridos pela USEPA e pela ASTM e comumente empregados em estudos de contaminação do solo e em metodologias de avaliação de impactos e de risco ambiental associadas a esses eventos, como a RBCA, podem ser encontrados em publicações

dessas agências. Destacam-se os manuais da série “*Soil Screening Guidance*” da USEPA (1996), construídos para auxiliar no gerenciamento das áreas contaminadas do programa *Superfund*, e o guia “*RBCA Fate and Transport Models: Compendium and Selection Guidance*”, da ASTM (1999). Neles, encontram-se descrições de suas principais características, como as vias de transporte consideradas, abordagem matemática, número de dimensões, parâmetros de entrada e saída, aplicabilidade, hipóteses e simplificações adotadas.

3.3 O Mercúrio: Características e interações com o meio

O mercúrio é um metal de ocorrência natural na crosta terrestre, embora rara, existente na composição de diversos minerais, com concentrações mais significativas no cinábrio (sulfeto de mercúrio (II), HgS). Como elemento, encontra-se na família IIB da tabela periódica, com número atômico 80 e massa atômica de 200,59 u. Apresenta alta massa específica, de 13579 kg/m³, baixo ponto de fusão (-38°C) e ebulição (357°C), elevada pressão de vapor (0,246 Pa a 25°C) e constante de Henry de 0,32 (a 25 °C); assim, apresenta-se na forma líquida às CNTP e pode se volatilizar facilmente (MELAMED & BÔAS, 2002). Encontra-se, geralmente, na forma elementar (Hg⁰), inorgânica (Hg²⁺, Hg⁺ e HgS) e orgânica (associada a compostos de carbono, como no caso do metil mercúrio).

Os principais depósitos naturais de mercúrio são encontrados em regiões mineralizadas associadas a atividades vulcânicas, em rochas magmáticas intrusivas (FITZGERALD & LAMBOG, 2003; apud MMA, 2013). As minas de cinábrio, minério de sulfeto de mercúrio (II), de cor avermelhada, comumente associado ao mercúrio elementar e facilmente empregado na extração do metal (pureza de até 83%), encontram-se distribuídas predominantemente no leste europeu, Espanha, México, Chile, Argélia, China e Austrália, sem nenhuma ocorrência explorável identificada no Brasil (MMA, 2013). No entanto, segundo a UNEP, a principal fonte de mercúrio para as atividades humanas se encontra na recuperação de fontes industriais e reservas pré-existentes, em detrimento da exploração mineral.

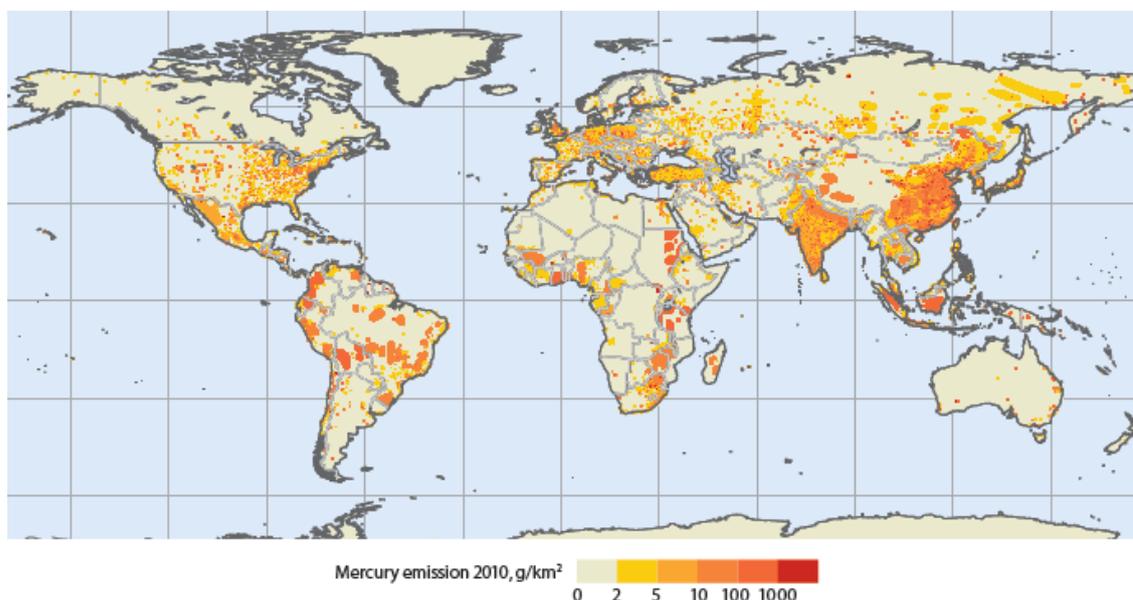
O ciclo biogeoquímico do mercúrio envolve as transformações do metal entre as formas elementar, inorgânicas e orgânicas e a sua transferência entre os compartimentos ambientais da geosfera, atmosfera, hidrosfera e biosfera. O elemento é encontrado naturalmente no manto terrestre, e é trazido à superfície a partir de fraturas geológicas profundas, como as que ocorrem em zonas de atividade vulcânica ou geotermal (ALEXANDRE, 2006). É, então,

emitido para a atmosfera por diversas fontes naturais e antrópicas, geralmente na forma oxidada (Hg^{2+}), ou então é oxidado a essa forma já no compartimento, por reação com ozônio e oxigênio. A partir daí, pode ser depositado nos solos ou em sedimentos em águas superficiais, através de precipitação seca ou úmida, onde geralmente é sorvido pela fase sólida. O mercúrio inorgânico depositado pode ser, ainda, convertido em metil-mercúrio pelo metabolismo de alguns micro-organismos, nas condições adequadas de temperatura, pH e potencial redox, que, por ser de mais fácil assimilação, pode ser ingerido e integrar a biomassa das comunidades biológicas, principalmente em ambientes aquáticos. Como o tempo de detenção dos compostos de mercúrio nos organismos é alto, é usual ocorrer a biomagnificação, em que a sua concentração e efeitos são intensificados nos níveis tróficos superiores (Mason et al., 1994; LACERDA & SALOMONS, 1998; LAMBORG & FITZGERALD, 2003; apud MMA, 2013). A figura 5 fornece uma representação esquemática do ciclo biogeoquímico do mercúrio, em que se destacam os mecanismos descritos anteriormente. As taxas nas quais se processam a transferência de mercúrio entre os compartimentos ambientais são governadas pela temperatura, pressão, umidade e gradiente de concentração (ALEXANDRE, 2006).

e o ar. Outras fontes emissoras de mercúrio são a queima de carvão vegetal em usinas termoeletricas ou em processos industriais, a indústria químico-petrolífera, a indústria de cimento e a aplicação agrícola em defensivos, particularmente pesticidas e fungicidas (MMA, 2013; UNEP, 2013).

O inventário de emissões globais de 2010 estimou as emissões de mercúrio por fontes antropogênicas em 1960 toneladas por ano, o que corresponde a 30% da entrada do elemento na atmosfera (UNEP, 2013). Estudos realizados por Lohman et al. (2008) estimam uma emissão de 200.000 t de mercúrio desde 1890, dos quais 95% foram depositados no solo, 3% nos oceanos e 2% se mantiveram em suspensão (apud MMA, 2013). A figura 6 apresenta a distribuição espacial das emissões de mercúrio no planeta para o ano de 2010. Observa-se que a principal contribuição é advinda da Ásia (50%), e, no Brasil, concentra-se na região sudeste/sul, com alguns focos na região centro-oeste e norte, onde é comum a ocorrência de desmatamento, queimadas e a garimpagem artesanal de ouro (UNEP, 2013). No entanto, devido à sua longa persistência no meio e tempos de detenção consideráveis na atmosfera, o mercúrio é considerado um poluente global, podendo ocasionar efeitos em regiões distantes das fontes emissoras (UNEP, 2013).

Figura 6 – Distribuição espacial das emissões globais de mercúrio, em g/km².

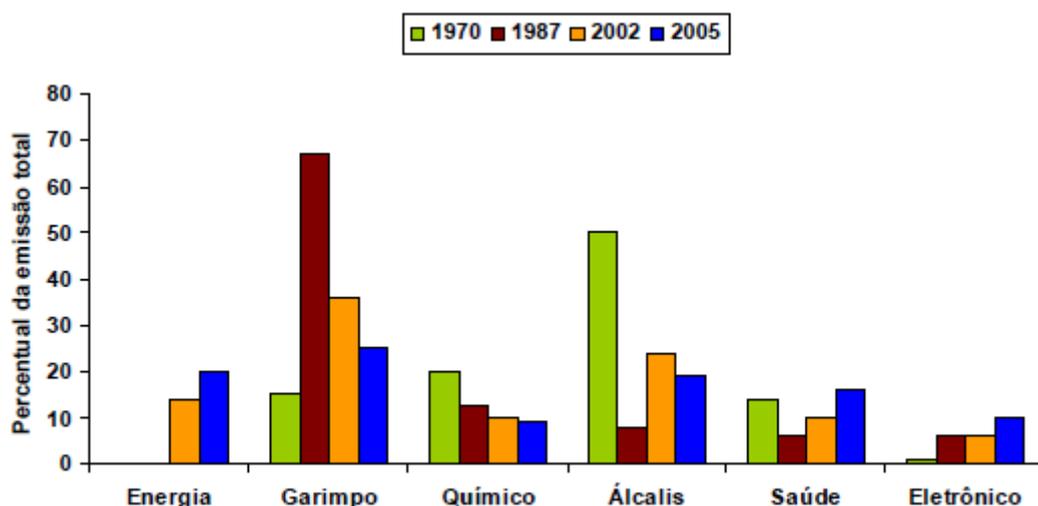


Fonte: UNEP, 2013.

De acordo com o relatório de diagnóstico preliminar de mercúrio publicado pelo MMA em 2013, o Brasil não é um produtor do metal, e é importador de mercúrio na forma metálica ou

em outros compostos, bem como de produtos contendo o elemento em sua constituição. O primeiro é importado principalmente pelas indústrias de cloro-álcali (47%) e de amálgamas dentários (43%). Em relação ao consumo, o relatório identifica predominância no processo de extração artesanal de ouro (24%), ocorrendo com mais intensidade na região amazônica, seguido pelas indústrias de PVC (21%), cloro-álcali (15%), baterias (13%), materiais odontológicos (8%), equipamentos de medição (7%), equipamentos eletroeletrônicos (7%) e sistemas de iluminação (4%) (MMA, 2013). Outra preocupação diz respeito às queimadas na região amazônica, que podem contribuir com até 7,5% das emissões nacionais (LACERDA, 1997; apud ALEXANDRE, 2006). A figura 7 apresenta a variação nas emissões de mercúrio para a atmosfera entre os principais setores no Brasil, em que se observa a predominância do setor de mineração e indústria de cloro-álcalis, com uma tendência de redução global ao longo das décadas (MMA, 2013), enquanto que no quadro 2 se identifica os principais geradores de resíduos sólidos contendo o elemento no país, com destaque para a forma na qual esses se apresentam.

Figura 7 – Emissões atmosféricas de mercúrio no Brasil, entre 1970 e 2005.



Fonte: Lacerda & Marins, 1997; Moreira & Pivetta, 1997; Lacerda, 1997a; b; 2003; apud MMA, 2013.

Quadro 2 – Principais geradores de resíduos sólidos contendo mercúrio no Brasil

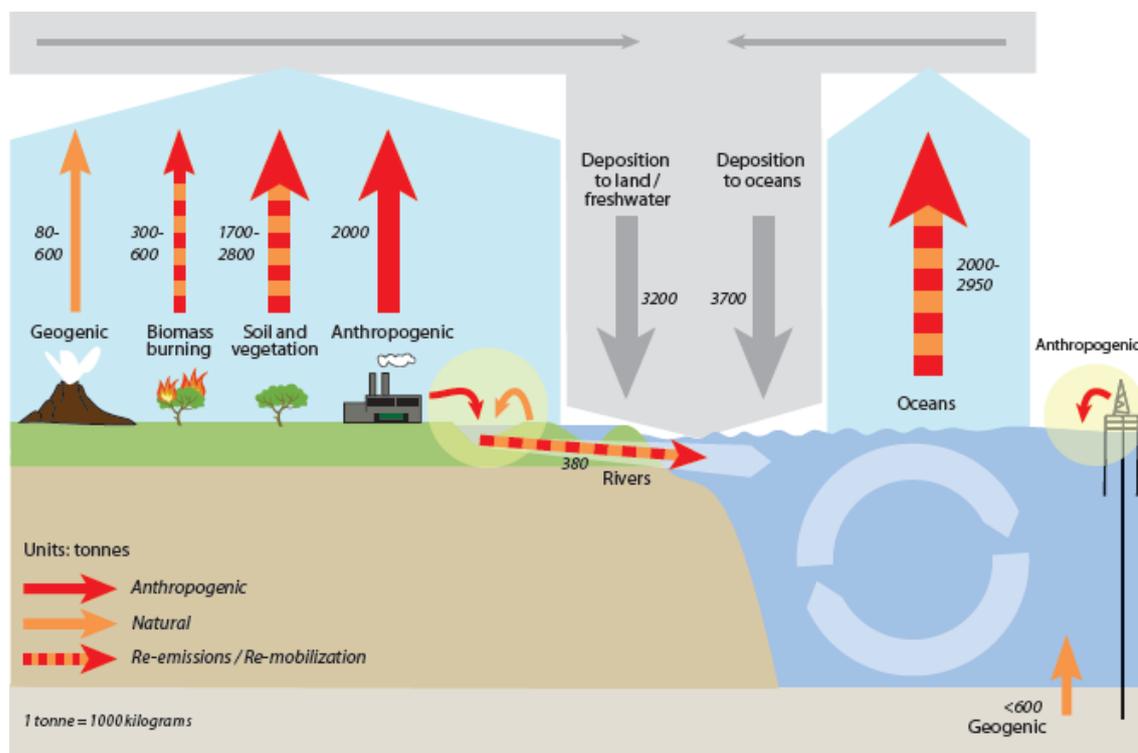
<i>Setores</i>	<i>Forma e característica do resíduo</i>
1. Mineração	Mercúrio elementar metálico associado a rejeitos de mineração de ouro (<i>mine tailings</i>) dispostos em solos, particularmente na região centro-oeste e norte do país. Baixo potencial de recuperação e/ou reciclagem
2. Petróleo & Gás	Mercúrio elementar metálico condensado no processo de fracionamento do óleo e gás natural, retido na planta e removido durante períodos de manutenção. Resíduos com grande potencial de reciclagem.
3. Geração de energia	Mercúrio inorgânico associado à cinza pesada e leve resultante de usinas termelétricas que utilizam carvão como combustível, restritas à região sul do país, embora pelo menos uma grande usina a carvão está prevista para operação na região nordeste. Resíduos com algum potencial de reciclagem.
4. Eletro-eletrônicos	Mercúrio inorgânico contido em baterias, lâmpadas e reles descartados. Mercúrio elementar resultante da fabricação destes produtos. Resíduos com grande potencial de reciclagem.
5. Saúde	Mercúrio elementar metálico presente em equipamentos de saúde, particularmente termômetros e medidos de pressão descartados. Resíduos com grande potencial de reciclagem.
6. Indústria Química	O setor emite Hg principalmente em efluentes para a atmosfera e águas. Entretanto, resíduos sólidos de algumas indústrias (e.g. álcalis) podem gerar resíduos com concentrações elevadas de Hg principalmente em sua forma elementar metálica.
7. Dragagem	Sedimentos contaminados, particularmente portuários contendo Hg. Baixo potencial de recuperação e/ou reciclagem. Dados indisponíveis para inclusão no presente documento.

Fonte: MMA, 2013.

Além das emissões antrópicas, o mercúrio é emitido por fontes naturais, como erupções vulcânicas e fontes geotermiais, com uma contribuição relativa de 10% das emissões (para um total 5500-8900 toneladas por ano), e também é constantemente reemitido para a atmosfera (60% das emissões totais), através da ressuspensão dos compostos depositados em solos e sedimentos de águas superficiais e pela queima de biomassa (UNEP, 2013). O relatório da UNEP aponta para a importância de não se considerar a remissão como fonte natural de mercúrio para a atmosfera, já que ocorre também sobre as partículas originadas de fontes antrópicas. Além disso, esse fenômeno apresenta grande influência sobre os efeitos da redução das concentrações de mercúrio na atmosfera com o tempo, que pode perdurar em altos níveis mesmo muito tempo após a redução das emissões primárias, indicando a longa persistência desses compostos no meio (UNEP, 2013). Já foi observada, também, emissão considerável do vapor a partir de solos ricos no elemento, com taxa magnificada pelo aumento da temperatura e reduzida por acumulação na cobertura vegetal (WHO, 1991; SCHLUTER,

2000; apud NASCIMENTO & CHASIN, 2001). A figura 8 apresenta o balanço de massa anual do ciclo do mercúrio entre os três compartimentos ambientais, estimado a partir de modelos matemáticos (UNEP, 2013).

Figura 8 – Balanço de massa do ciclo do mercúrio (em toneladas).



Fonte: UNEP, 2013.

Além da contaminação por mercúrio associada às emissões atmosféricas, o lançamento dos compostos inorgânicos e do próprio mercúrio elementar em corpos aquáticos vem chamando atenção dos órgãos de proteção e monitoramento ambiental, sendo observado um comportamento químico e destino diferente nesse meio (UNEP, 2013). O relatório da UNEP de 2013 indicou como principais fontes a extração de ouro artesanal de pequena e média escala (800 toneladas por ano), o emprego de compostos mercuriais em pesticidas e fungicidas na agricultura (2100 toneladas na década de 60) e o desmatamento (estimativa de 260 toneladas em 2010), além da remobilização de mercúrio depositado ou lixiviação de fontes geológicas expostas por mudanças no uso e ocupação do solo. O desmatamento na Amazônia foi apontado como uma das principais preocupações atuais dentro desse cenário. Nos meios aquáticos e solos úmidos (como de brejos, pântanos e mangues) o mercúrio pode estar em forma solúvel ou depositado em sedimentos, que é o ambiente mais favorável à formação de metil mercúrio. Esse, por sua vez, apresenta um tempo de detenção de

aproximadamente 11 anos até sofrer processos de desmetilação e alto potencial tóxico e bioacumulativo (UNEP, 2013). Os estudos indicam que a maior parte do mercúrio nas águas encontra-se na forma inorgânica particulada, com 30% na forma gasosa elementar e em concentrações de traço para as formas orgânicas, que podem atingir até 30% em casos mais graves (UNEP, 2013). Nos oceanos, estima-se que a concentração de mercúrio dobrou no último século em função das atividades humanas, com a maior parte proveniente da deposição; observou-se também que apenas uma pequena fração do elemento transportado pelos rios atinge o oceano de forma eficaz, e que 70% é reemitido para a atmosfera (UNEP, 2013). A permanência do mercúrio nos oceanos é de aproximadamente 30 anos para as camadas superiores e de séculos para as camadas mais profundas, nas quais pode ser constantemente ressuspensionado pelos efeitos das alterações térmicas e movimentações de massa de água. Outra preocupação diz respeito à acumulação em ambientes lênticos modificados pelo homem, como a montante de diques e barragens, estimada entre 400 e 1400 toneladas, que favorece os processos de metilação e, conseqüentemente, a contaminação da fauna (UNEP, 2013).

Já os solos podem ser contaminados por mercúrio com o lançamento direto, proveniente de atividades industriais, minerárias e de depósito inadequado de rejeitos ou pelo efeito da deposição atmosférica, além da mobilização das reservas geológicas por processos de intemperismo associados às mudanças no uso do solo. Geralmente, predominam os compostos inorgânicos e metálicos desse elemento, que são fortemente retidos pela fase sólida pelos processos de sorção, apresentando valores elevados para o coeficiente de partição (K_d) e, portanto, ocorrendo com grande tempo de detenção no meio (DURÃO, 2010; OLIVEIRA, 2014). No entanto, as transformações do mercúrio da forma metálica para iônica pode favorecer a sua lixiviação e contaminação de águas subterrâneas, elevando a sua mobilidade (MELAMED & BÔAS, 2002). Melamed & Bôas (2002) apontaram que a biodisponibilidade desses compostos é afetada pelo mecanismo de adsorção no solo, sendo reduzida quando submetidos à adsorção específica e suscetível a transformações bióticas e abióticas quando nas fases trocáveis. Assim como ocorre com os outros metais, a sua distribuição e as transformações ocorridas são afetadas por fatores como a profundidade dos perfis do solo, o pH, teor de matéria orgânica, grau de intemperismo, concentração de outros íons (como o Cl^-), potencial redox e drenagem (MELAMED & BÔAS, 2002; ALEXANDRE, 2006). A matéria orgânica, principalmente os ácidos húmicos e fúlvicos, são as principais responsáveis pela imobilização do mercúrio no solo, principalmente nas florestas tropicais (que apresentam

solos ácidos). Consequentemente, o desmatamento e o manejo inadequado do solo contribuem para a remobilização dos compostos de mercúrio (OLIVEIRA, 2014), sendo uma das principais preocupações por parte de alguns órgãos ambientais, ainda mais grave ao se considerar a intensa atividade minerária artesanal observada na região amazônica (UNEP, 2013). O mercúrio é adsorvido com maior intensidade em solo com pH próximo à neutralidade, e de forma ineficaz naqueles com pH inferior a 4; também apresenta potencial de formar complexos fortes com a matéria orgânica e com o íon sulfeto, afetando a sua mobilidade e potencial de metilação (MELAMED & BÔAS, 2002; DURÃO, 2010).

No organismo humano, o mercúrio elementar é pouco tóxico se administrado pela via de ingestão, e a USEPA (1995), através do sistema IRIS, não estimou, portanto, a dose de referência para essa via. Pela via de inalação, no entanto, o Hg^0 pode ser absorvido através dos alvéolos pulmonares e trazer efeitos nocivos ao organismo, como tremores, distúrbios de memória e outros problemas neurológicos (USEPA, 1995), além de bronquite química e fibrose pulmonar (MMA, 2013). Estima-se que 80% dos vapores de mercúrio inalados são absorvidos nos alvéolos e, desses, 75% são efetivamente retidos no organismo (NASCIMENTO & CHSIN, 2001). Assim, a concentração de referência (RfC) por inalação adotada pela USEPA é de $3E-4$ mg/m³ para o mercúrio elementar, definido a partir da determinação do menor nível de efeito adverso e aplicação de um fator de incerteza de 30, e avaliada como de confiabilidade média (USEPA, 1995). A agência também classificou o mercúrio elementar como não carcinogênico em humanos (grupo D), com evidências insuficientes em humanos e animais, já que os estudos comparados não conseguiram estabelecer nenhuma relação entre a inalação de vapor de mercúrio e o aparecimento de cânceres (USEPA, 1985). Já o mercúrio inorgânico, ao contrário, não apresenta absorção significativa se administrado pela via de inalação, possivelmente devido à retenção das partículas nas vias aéreas superiores; em contrapartida, é facilmente absorvido pela via de ingestão (de 1 a 38%, em estudos com micos), e alguns estudos em animais também apontaram ingresso significativo por absorção dérmica desses sais (WHO, 2003). Segundo o diagnóstico preliminar de mercúrio do MMA, no entanto, a USEPA aponta como seguras a ingestão de doses de até $2,41E-4$ mg/dia/kg de compostos de mercúrio inorgânico. Baseando-se em três estudos com a determinação dos LOAEL, a USEPA (1995) determinou dose de referência com alta confiabilidade de $3E-04$ mg/kg/dia para o cloreto de mercúrio II, com fator de incerteza de 1000, classificado no grupo C para efeitos carcinogênicos. A legislação trabalhista brasileira estabelece, ainda, limite de $0,04$ mg/m³ para exposições ocupacionais a

mercúrio inorgânico em jornadas de até 48 horas semanais, de acordo com a Norma Regulamentadora 15 da Portaria 3214/1978 do MTE (MMA, 2013).

Outros efeitos toxicológicos observados em casos de intoxicação por mercúrio, em geral, são a acrodínia (inflamações doloridas no tórax, nariz e extremidade do corpo com aparência rósea, associada a problemas neurológicos, taquicardia, hipertensão e fraqueza muscular), além de causar danos nos sistemas cardiovascular, gastrointestinal, renal e respiratório (NASCIMENTO & CHASIN, 2001). O efeito mais grave do mercúrio elementar concentra-se no sistema nervoso central, sendo observada alta taxa de degeneração celular em estudo com coelhos; também foi observada a ocorrência de mecanismos de resposta autoimune e comprometimento da fertilidade (WHO, 2003). O mercúrio orgânico (metil mercúrio), por sua vez, é a forma mais tóxica e nociva aos organismos, apresentando alta lipossolubilidade, que facilita a sua absorção pela via de ingestão e a sua bioacumulação no organismo (entra na constituição das membranas celulares ou enzimas e não é dissolvido e eliminado com facilidade pela água), com efeitos críticos sobre o sistema nervoso central e em gestantes. A via de ingresso do metil mercúrio se dá pela ingestão de água e alimentos contaminados (principalmente peixes e frutos do mar, com maior intensidade naqueles advindos dos níveis tróficos mais altos do ecossistema de origem), e é uma das principais vias de exposição dos seres humanos ao mercúrio (OLIVEIRA, 2014). Acredita-se, ainda, que outros compostos de mercúrio podem sofrer metilação dentro do organismo, implicando em efeitos negativos associados ao metil mercúrio (MPMG, 2014).

No Brasil, os primeiros marcos legais para regulamentação do mercúrio ocorreram na década de 70 por parte do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com o banimento de agrotóxicos contendo compostos orgânicos (alquilmercúrio) em 1975 (MMA, 2013). Há, também, diversas legislações ambientais que estabelecem limites para o metal nos diferentes compartimentos ambientais, no lançamento de efluentes e na destinação de produtos finais, além de diversas leis estaduais que regulamentam a sua aplicação em processos industriais (como nos complexos de cloro-álcali) e atividades minerárias e de garimpagem (MMA, 2013). O mercúrio é um dos contaminantes que mais preocupa os órgãos ambientais internacionais, com inúmeras iniciativas desenvolvidas nos Estados Unidos e na Europa, como o fechamento da maior mina de cinábrio (Almadén, Espanha), além de acordos intergovernamentais (iniciando no 25º Reunião do Conselho da UNEP) para estabelecer instrumentos jurídicos que visem a reduzir as emissões de mercúrio (MMA, 2013). No Brasil,

destacam-se as iniciativas do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), que vem desenvolvendo, desde a década de 90, diversas tecnologias para descontaminação de resíduos dos processos de amalgamação, além da implementação de capelas de maior eficiência no abatimento para os ourives, e do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE), que em 2004 instituiu o Programa Nacional do Mercúrio, voltado para a saúde ocupacional (MMA, 2013). Também foram realizados diversos estudos em relação ao panorama da garimpagem da Amazônia e, em 2013, o Ministério de Meio Ambiente (MMA) publicou o “Diagnóstico Preliminar sobre o Mercúrio no Brasil”, no âmbito dos acordos da UNEP.

Os padrões de concentração de mercúrio em águas superficiais, em âmbito nacional, são regidos pela resolução CONAMA 357/2005, que *“Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.”* Já os padrões para qualidade do solo e águas subterrâneas são apresentados na resolução CONAMA 420/2009, a qual *“Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”* Esta divide os limites em valores de referência de qualidade (VRQ), relacionada à concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, valor de prevenção (VP), que fornece o valor limite de determinada substância no solo, de tal forma que ele seja capaz de sustentar suas funções principais, e o valor de investigação (VI), acima do qual existem riscos potenciais consideráveis à saúde humana, variando para áreas agrícola, residencial e industrial. Em Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta COPAM /CERH nº 2, de 2010, é similar à resolução CONAMA 420/2009, com os mesmos valores orientadores. Em 2014, a CETESB lançou tabela atualizada com valores orientadores para solo no estado de São Paulo, baseados em análise de risco e muito mais restritivos. Os valores orientadores dessas normas encontram-se destacados no quadro 3.

Quadro 3 – Valores orientadores para o mercúrio no solo e águas subterrâneas, em âmbito nacional, em Minas Gerais e em São Paulo.

Agência	Solo (mg/kg de peso seco)					Águas Subterrâneas
	VRQ	VP	VI			VI
			Agrícola	Residencial	Industrial	
CONAMA COPAM	E	0,5	12	36	70	1
CETESB	0,05	0,5	1,2	0,9	7	1

Fonte: Resolução CONAMA 420/2009 e DN COPAM/CERH nº 2/2010, CETESB, 2016.

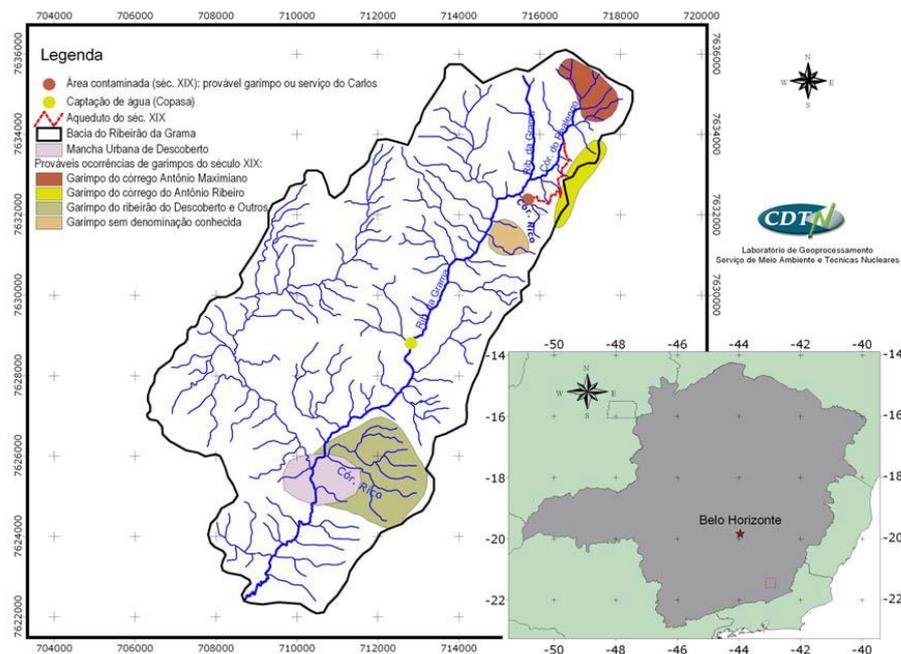
3.4 O Caso de Contaminação Mercurial em Descoberto – MG

O evento de contaminação estudado por este trabalho ocorreu no município de Descoberto, estado de Minas Gerais, situado a 52 quilômetros de Juiz de Fora e 297 quilômetros de Belo Horizonte. Em dezembro de 2002 foi observado, em uma propriedade rural do município, afloramento de mercúrio elementar líquido no solo após escavações realizadas em obra para uma estrada particular (DURÃO, 2010). Foram realizadas coletas do material por parte do proprietário e da prefeitura e análise pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA, que confirmaram a contaminação por mercúrio. A área se situava próximo ao curso d'água conhecido como Córrego Rico, na bacia do Ribeirão da Grama, a montante do ponto no qual se realizava a captação para abastecimento público das cidades de Descoberto e São João Nepomuceno, e algumas amostras de água analisadas indicaram a presença de mercúrio em concentrações superiores aos valores de referência para águas superficiais da resolução CONAMA 357/2005 (DURÃO, 2010). Esse fato gerou a interrupção imediata do fornecimento de água captada nos rios contaminados, com alteração do manancial para abastecimento. Ainda, segundo o Ministério Público de Minas Gerais (MPMG) (2014), viviam à época cerca de 300 pessoas nas vizinhanças da área, que também apresenta proximidade com a Reserva Biológica da Represa do Grama, de importância ecológica para a região. Além das ações da prefeitura de Descoberto e da COPASA, foram acionados órgãos ambientais estaduais e de pesquisa, como a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), o Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) e o Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), que

iniciaram uma série de pesquisas na área contaminada e região e decidiram pelo seu cercamento temporário e interrupção do abastecimento de água.

Através da análise de documentos históricos e entrevista com moradores, os pesquisadores da FEAM, CDTN e CPRM (2006) encontraram como possível fonte de contaminação a extração de ouro realizado no município no século XIX, com início 1824, a partir de cascalhos encontrados na encosta. Foi constatada a presença de quatro lavras no município no ano de 1885, uma delas na região contaminada, conforme apresentado na figura 9 (FEAM, CDTN e CPRM, 2006), onde os garimpeiros provavelmente empregaram os métodos de amalgamação. Em investigações de campo, observou-se a presença de estruturas remanescentes daquelas empregadas no processo, como um mundéu, para pré-concentração do material mais denso da lama aurífera, e “canoas”, sobre as quais se lançava a água com o mercúrio e o material, recolhendo o amálgama a jusante e procedendo com a destilação para extração do ouro (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). Estima-se que tenham sido explorados 1410 kg de ouro, com o emprego de cerca de 1000 kg de mercúrio (MPMG, 2014).

Figura 9 – Localização das áreas de garimpo de ouro no vale do Ribeirão da Grama



Logo no ano de 2003, a FEAM procedeu com a coleta de 190 amostras de diversas profundidades do solo. Fonte: FEAM, CDTN e CPRM (2006). O mercúrio, resultando que as concentrações mais elevadas ficaram restritas às porções mais superficiais do solo (0 a 20 cm), com valores entre 0,2 e 8896 mg/kg e mediana em 1,2 mg/kg (FEAM, CDTN e CPRM, 2006; DURÃO, 2010; OLIVEIRA, 2014). A partir da interpolação dos dados, considerou-se o

valor de 512 mg/kg como o mais representativo para a área contaminada, sendo esse superior a 92% dos dados analisados e com 25% da área com concentrações potencialmente maiores (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). Ainda, foi estimada uma área de 1300 m² com concentrações acima do valor de intervenção proposto pela CETESB à época (2,5 mg/kg) (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). Algumas amostras de profundidades superiores a 50 cm também indicaram contaminação em teores acima de 2,5 mg/kg, principalmente sobre as “canoas”, onde pode ter ocorrido deposição de terra ao longo do tempo (FEAM, CDTN e CPRM, 2006); entretanto, não foram encontradas concentrações superiores aos valores de intervenção para as águas subterrâneas, e a profundidade do lençol freático adjacente é superior a 4 metros, e, portanto protegido em comparação ao perfil da contaminação (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). Os valores mais elevados foram obtidos para a região das antigas “canoas”, de até 8825,8 mg/kg, com média em 980 mg/kg (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). Ainda, no trabalho da FEAM, CDTN e CPRM (2006), estabeleceu-se um *background* de 0,3 mg/kg e foi estimado um volume de 400 m³ de solo e cascalho contaminados por mercúrio em concentrações superiores a meta de remediação. Para sedimentos do córrego Rico, encontraram-se teores de 0,46 mg/kg, acima do “*background*” do córrego da grama (0,0607 mg/L), enquanto que nos peixes coletados os valores foram inferiores aos limites estabelecidos pela ANVISA (DURÃO, 2010). Em 2003, através da deliberação COPAM nº 127, de 27/08/2003, foi estabelecida a interdição de uma área de 8000 m² no local (MPMG, 2014). No início de 2004, foi instalado sistema de monitoramento das concentrações de mercúrio na Bacia do Ribeirão da Grama e caixas de sedimentação combinadas à barreira de retenção, a jusante da área contaminada, em relação à drenagem de águas pluviais, buscando evitar aporte de sedimentos ricos em mercúrio ao córrego (DURÃO, 2010).

Em análise de risco constante no relatório final do diagnóstico de contaminação mercurial em Descoberto, realizado em trabalho conjunto pela FEAM, CDTN e CPRM (2006), foi quantificado o risco para quatro receptores potenciais (adulto residente, criança residente, trabalhador da remediação e transeunte adulto), por diversas vias de exposição, como a ingestão de solo, água e vegetais contaminados, contato dérmico com solo e água superficial contaminada e inalação de ar contaminado. Os resultados principais estão apresentados na tabela 1, enquanto que a figura 10 ilustra a influência relativa de todas as vias de ingresso na análise daqueles pesquisadores, das quais a ingestão de vegetais contaminados foi a de maior contribuição. Apesar de essa via ajudar a definir metas de remediação para um uso completamente irrestrito, a atividade de horticultura não é e nem foi realizada na área-

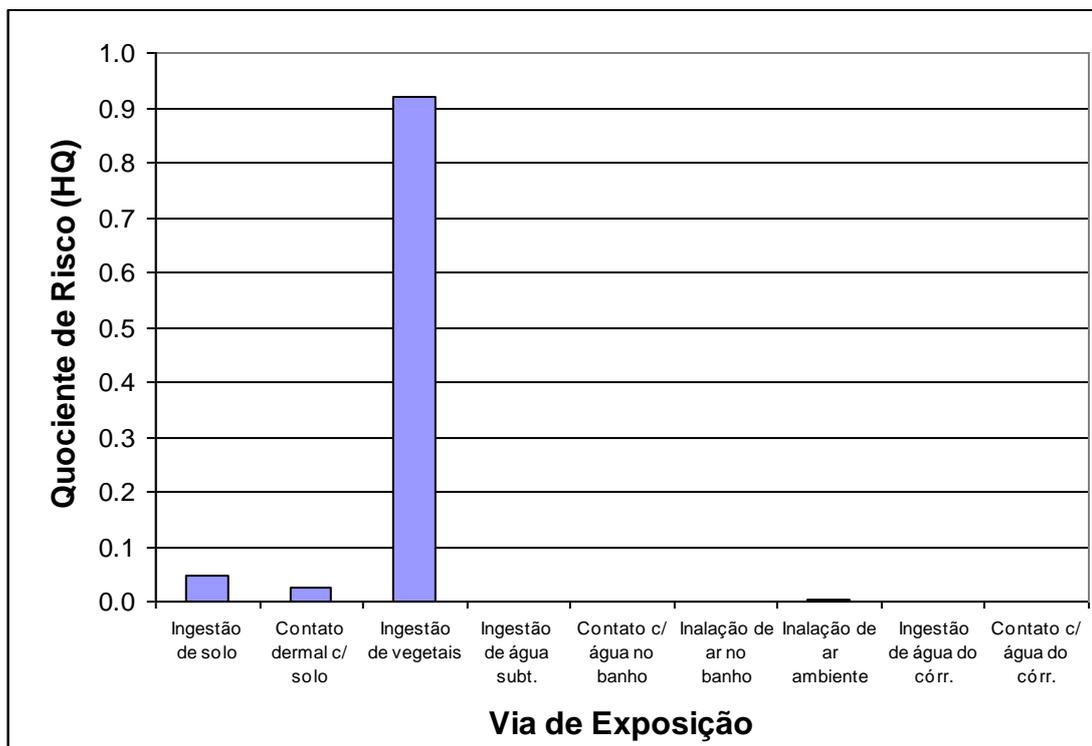
objetivo, de forma que se trata de uma abordagem conservadora. Os pesquisadores observaram que a única horta existente se localiza a 150 metros da área interdita, bastante próxima, embora não necessariamente afetada (FEAM, CDTN & CPRM, 2006). Assim, os níveis de mercúrio no solo seriam bem menores que o considerado, mais próximos do *background* local, já que nas periferias daquela os teores de mercúrio no solo já são bem abaixo da média e dos valores de intervenção. Da mesma forma, a encosta não é propícia para desenvolver essa atividade no futuro, por dois motivos principais: inexistência de produção agrícola em média/grande escala em toda a região e baixo potencial do local para o cultivo desse tipo de cultura. Todavia, foram realizados ensaios com leguminosas (“cará”) cultivadas naquela hora, resultando em níveis alarmantes de mercúrio, cuja origem deve ser investigada com maior detalhe. Ao se considerar a solução conferida para a área, é importante definir se esse uso será desejável ou não e adotar as medidas que o restrinjam ou compatibilizem, com níveis de contaminação aceitáveis (SSTL) em acordo. Aqueles pesquisadores ainda avaliaram o risco no contato recreativo com as águas do córrego vizinho, mas não encontraram valores significativos para nenhum dos receptores. Também foram calculadas as metas de remediação com base em risco, resultando em concentrações-meta de 1,5 mg/kg para os valores de referência do IRIS (para cloreto de mercúrio II) e de 10 mg/kg para o ingresso diário tolerável da CETESB.

Tabela 1 – Índices de risco e SSTL na análise de risco da CNEN, por via e receptor (2006).

	<i>Receptor</i>			
Risco	Criança residente	Adulto residente	Transeunte	Trabalhador (remediação)
Ingestão	2,3900	0,2990	1,44	0,4600
Dermal	1,2900	0,0993	-	0,1270
Inalação	0,0036	0,0007	0,0002	0,0011
Vegetais	45,30	15,10	-	-
Total	49,00	15,50	1,44	0,59
SSTL	10 mg/kg			

Fonte: FEAM, CDTN, CDTN (2006).

Figura 10 – Influência relativa das vias de exposição na análise de risco da CNEN (2006), de acordo com o cálculo das metas de remediação, considerando o receptor mais sensível (criança).



Fonte: FEAM, CDTN & CPRM, 2006.

A partir desses resultados observa-se que, na avaliação da CNEN, a via de ingestão de vegetais foi a que apresentou a maior importância para o risco total, de 20 a 50 vezes superior a das outras vias. Desse modo, teve impacto substancial na determinação da meta de remediação, que ficou próxima dos valores de intervenção agrícola da deliberação normativa COPAM 02/2010 (12 mg/kg), embora ainda superior aos da CETESB (2,5 mg/kg, à época, e 1,2 mg/kg, em 2016). Deve-se ter em mente que os valores normativos são baseados em cenários muito restritivos e, em geral, conservadores, enquanto que a análise de risco fornece resultados mais próximos das especificidades locais. Cabe lembrar, ainda, que o mercúrio na forma elementar (metálica) não é facilmente absorvido pelo trato digestivo (tanto diretamente quanto através de vegetais) (WHO, 2003) e que a dose de referência utilizada foi para compostos inorgânicos ionizados (de mais fácil absorção), de forma que a dose absorvida pode ser bem menor do que a administrada (considerada no estudo em questão) e que o risco real naquela via poderia ser mais baixo; porém, se esse se converter à forma ionizada, como já foi observado em pesquisas de Durão (2010) em Descoberto, ou mesmo orgânica, o risco pode ser considerável. Em relação à contribuição das demais vias de exposição, percebe-se que, diferente do esperado por revisão bibliográfica, o risco por inalação foi pouco expressivo, inferior ao de absorção cutânea e ingestão de solo, nesta ordem. A influência da

primeira via possivelmente foi pequena já que o risco através dela foi estimado a partir do quociente entre a concentração no ar, calculado a partir da aplicação de um fator de volatilização, e a concentração de referência da IRIS, além de um estudo mais aprofundado de dispersão lateral (intrameio), resultando em baixas concentrações no ar nos pontos de exposição. O ingresso por contato dérmico e por ingestão, por sua vez, possivelmente foram bastante superestimados, por utilizar a dose de ingresso administrada, além dos efeitos da utilização da dose de referência conservadora do ingresso diário tolerável (possivelmente mais aplicável para sais de mercúrio inorgânico) (CETESB, 2001). Neste trabalho, por sua vez, buscou-se aproximar da dose absorvida, a partir da adoção de valores mais baixos para os fatores de absorção cutânea e a biodisponibilidade relativa, além de ter empregado os valores mais baixos de concentração fornecidos nos estudos mais recentes na área contaminada, conforme se pode conferir no capítulo 4 (“Material e Métodos”). Discussão adicional acerca dos resultados deste trabalho e comparação com a análise de risco da CNEN está apresentada no capítulo 5 (“Resultados e Discussão”)

Outros estudos foram conduzidos por pesquisadores de universidades e centros de pesquisa brasileiros. Alexandre (2006) buscou avaliar o grau de contaminação em áreas possivelmente contaminadas ao longo dos cursos d’água da região, com ênfase na determinação dos teores de mercúrio em águas, sedimentos e solo ao longo do ano hidrológico. Para a água, em 14 das 41 amostras analisadas foram encontradas concentrações superiores aos padrões da Resolução CONAMA 357/2005 para rios de classe I (0,2 µg/L), e sete acima do limite para consumo humano do Ministério da Saúde (1 µg/L), com 2,8 µg/L no canal que realizava a captação para abastecimento público. Para sedimentos, a autora entendeu que todas as amostras apresentavam teores superiores aos valores aceitáveis, e para solos as concentrações ficaram entre 0,003 e 0,346 mg/kg, acima do valor de referência de qualidade e abaixo do valor de intervenção da CETESB e do *background* estabelecido pela FEAM (0,3 mg/kg).

Em testes de ecotoxicidade com minhocas *Eisenia Foetida* realizados por Ramos et al., foi constatada a bioacumulação de mercúrio nos indivíduos analisados, com mudança de coloração e teores de 0,176 a 0,391 mg/kg da biomassa, expostos a solos e com concentrações entre 0,274 e 0,747 mg/kg, mas sem mortalidade. Os autores sugeriram o emprego dessa espécie como bioindicadores de ambientes contaminados.

Durão (2010) realizou estudos para determinar a especiação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos da área contaminada de Descoberto, inclusive avaliando a volatilização do metal, o fracionamento químico, mobilidade, transformações e a sua lixiviação nos solos do local. Para as amostras de solo, encontrou faixa de concentração de 0,0371 – 161 mg/kg, e, para os solos sedimentados nos tanques de água pluvial, de 3,3 – 90 mg/kg, acima do valor orientador. A distribuição foi determinada como heterogênea, influenciada pelas atividades antrópicas e difusas realizadas na área no passado, com concentração mais significativa na camada superior de até 20 cm de profundidade, com exceção da área das canoas, e enriquecimento nas frações mais finas do solo, aproximando-se dos resultados da FEAM/CDTN/CPRM (2006). Os testes de lixiviação retornaram resultados inferiores aos valores de classificação do solo como resíduo perigoso (0,1 mg/L), contrastando com a solução adotada pela FEAM. Também determinou predominância de mercúrio na fração oxidada Hg^{2+} , fortemente adsorvido à fase sólida do solo, e a possibilidade de ocorrência de volatilização em temperatura ambiente, principalmente no verão, sugerindo a realização de análises para determinar a concentração que efetivamente é transferida para o meio atmosférico. Por fim, apontou as possíveis rotas de transporte do mercúrio na área contaminada, concluindo pela sua baixa mobilidade, mas fazendo ressalvas frente à inclinação elevada do terreno, que pode favorecer o carreamento de solo contaminado com mercúrio para os corpos hídricos receptores.

Oliveira (2014) avaliou as concentrações atuais de mercúrio na área de estudo, ao longo dos perfis de solo e nos sedimentos fluviais, nas estações seca e chuvosa. A autora encontrou teores entre 0,03 e 16,55 mg/kg no solo e entre 0,03 e 1,67 mg/kg nos sedimentos, com maior predominância na estação chuvosa, e concluiu que a contaminação foi mantida ao longo dos dez anos estudados, sem redução significativa. A tabela 2, adaptada da autora, fornece uma comparação entre as concentrações obtidas para os solos nos diferentes estudos realizados na área até então.

Tabela 2 – Concentração de mercúrio total nos solos de Descoberto – MG

Referência	Hg Total (mg/kg)	Local de Coleta	Continua... Valores de Intervenção
FEAM, CDTN, CPRM (2006)	0,2 a 8826		
Ramos, Castilhos, Egler (2007)	0,497 a 1,33	Área contaminada	12 mg/kg (DN COPAM/CERH n° 02/2010)
Durão (2010)	0,0371 a 161		
Oliveira (2014)	0,03 a 16,55		
Alexandre (2006)	0,003 a 0,34	Ribeirão do Grama	
Tinôco (2008)	0,33		2,5 mg/kg (CETESB, 2001)
Ramos, Castilhos, Egler (2007)	0,417	Local de referência na proximidade da área contaminada	1,2 mg/kg (CETESB, 2016)
Tinôco (2008)	0,26	Propriedade particular drenada pelo Córrego Rico	10 mg/kg (FEAM, CDTN & CPRM, 2006)
Tinôco (2008)	0,40 a 0,55	Calha do Ribeirão do Ronca	
Oliveira (2014)	0,03 a 0,17	A montante da área contaminada	

Fonte: FEAM, CDTN, CPRM (2006); Alexandre (2006); Ramos, Castilhos e Egler (2007); Tinôco (2008); Durão (2010); Oliveira (2014). Adaptado de Oliveira (2014).

A medida de gerenciamento adotada para a área contaminada durante o período de estudos e de discussão nos órgãos ambientais foi a de cercamento, além da implementação dos sistemas de decantação das águas de drenagem. Foi constatado, no entanto, ineficiência em manter o isolamento da área, com ruptura das cercas e invasão por parte do gado leiteiro criado na propriedade. Todavia, após ação civil pública do Ministério Público de Minas Gerais (MPMG) em 15/01/2014, a FEAM determinou a remoção de toda a camada de solo contaminado e a destinação para aterro de resíduos perigosos (classe I) operante, projetados como sistemas de impermeabilização e proteção para evitar o aporte e mobilização de contaminantes para o meio ambiente. Na ação civil pública movida pelo MPMG (2014, p.

43-45) foram demandados os seguintes critérios de interesse para este trabalho, em relação às medidas de gerenciamento e recuperação da área contaminada:

“4) Seja determinado que o projeto executivo apresente subsídios para a execução dos serviços, as especificações de materiais, métodos de execução, controles a serem implementados durante as obras, plano de saúde e segurança, plano de manutenção e monitoramento, diretrizes gerais de contratação das obras, estimativa de quantitativos e custos previstos, prevendo, ainda medidas institucionais referentes à restrição de acesso e sinalização do local, instituindo uma “Zona de Restrição de Uso”, observando-se que a área interdita pela FEAM por meio da Deliberação nº 127/2003, de 27/08/2003 equivalente a 8.000 m² (oito mil metros quadrados).

5) Quer na hipótese de confinamento, quer na hipótese de retirada integral do solo contaminado do local, que as medidas de engenharia (especialmente para as áreas de hotspots), adotem a filosofia aplicada para fechamento de mina, ou seja, a solução de engenharia utilizada deverá garantir estabilidade química (dimensão geoquímica) e estabilidade física (dimensão geotécnica), bem como a reabilitação da área afetada (onde for possível).

6) Caso os demandados optem pelo confinamento/blindagem - e não pela retirada do solo contaminado do local - que a estrutura empregada prime-se:

*pela **impermeabilidade**, procurando, na medida do possível, evitar a passagem de água e oxigênio (responsáveis pela disseminação do mercúrio no meio ambiente), devendo as medidas de engenharia almejam impedir a infiltração das águas que podem atingir os hotspots, especialmente aquelas à montante, atentando, ainda, que o fluxo das águas no interior do solo não se restringe à direção vertical, tendo também considerável componente na horizontal;*

*pela **grande durabilidade e alta resistência**, observando com tento que, mesmo para estruturas de concreto, a garantia de uma estrutura durável quanto aos agentes de deterioração, “não passa por uma medida isolada. São várias e passeiam desde a fase de concepção (arquitetura e estrutura), execução e escolha de materiais até a sua a forma de utilização a qual foi projetada”;*

*pela **segurança**;*

*pela **baixa ou nenhuma demanda de manutenção**.*

7) Caso os demandados optem pelo confinamento/blindagem - e não pela retirada do solo contaminado do local - que o projeto de intervenção esmere-se:

na indicação dos critérios de manutenção em longo prazo;

na indicação das ações de monitoramento ambiental;

na estimativa dos custos para manutenção e monitoramento ambiental;

no detalhamento das razões por que se escolheu determinado material (ex.: na hipótese de se optar por revestimento mineral de alta resistência química à base de cimento, como o sistema Penetron esclarecer seus prós e contras), a espessura, as especificações

técnicas, o modo como se dará a execução, os parâmetros de eficiência esperados, o sistema de drenagem etc.

na apresentação dos fundamentos e pesquisas científicas que amparam as propostas e soluções escolhidas.

*8) Que o projeto executivo seja integralmente implementado no prazo máximo de **2 (DOIS) anos**.*

*9) Que durante a execução do projeto sejam, **a cada 6 (SEIS) meses**, realizadas avaliações clínico-epidemiológicas, para a população de Descoberto, para investigar contaminação por mercúrio, apresentando-se relatórios.”*

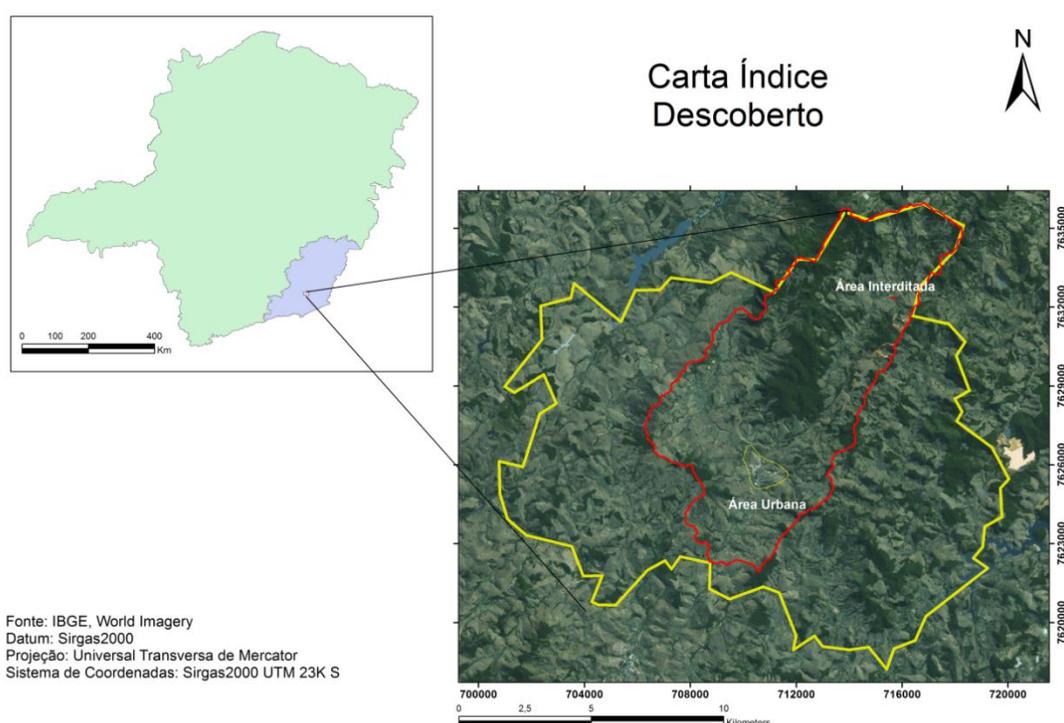
A partir dos critérios definidos pelo ministério público, a FEAM optou pela remoção de todo o solo contaminado e disposição em aterro de resíduos perigosos licenciado, a ser definido por licitação, de forma a evitar problemas futuros com a área e atender aos critérios impostos pelo Ministério Público (informação oral). Até a presente data, foi apresentado o projeto executivo, mas o serviço ainda não foi contratado e não teve início. Discussões mais aprofundadas a respeito das medidas de gerenciamento e remediação para a área serão apresentadas nos capítulos 5 (“Resultados e Discussão”) e 6 (“Considerações Finais”).

4 Material e Métodos

4.1 Área de Estudo

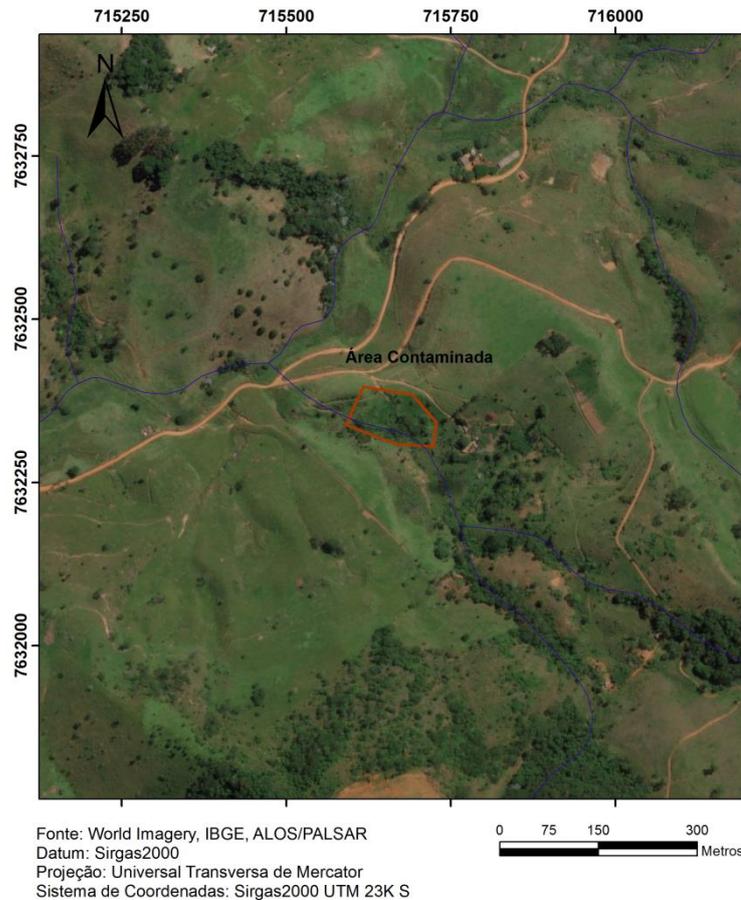
Para a análise de risco toxicológico da contaminação mercurial em Descoberto, foi adotada como área de estudo toda a região interdita pela FEAM e as suas redondezas imediatas, onde pode ocorrer exposição direta ou potencial. Em maior escala, poderia ser considerada toda a bacia do Ribeirão do Grama a jusante da área contaminada. A área interdita apresenta 8000 m², em terreno acidentado com altimetria entre 605 e 650 metros, enquanto que a área efetiva contaminada (concentrações de mercúrio superiores ao valor de intervenção) cobre cerca de 660 m² (FEAM, CDTN, CPRM, 2006). A figura 11 ilustra a localização do município de Descoberto no estado de Minas Gerais, além da posição da bacia e da área de interesse nos limites daquele, enquanto que a figura 12 apresenta uma visão de satélite das proximidades da área contaminada, com destaque para a proximidade do córrego e da propriedade rural. Estima-se, ainda, que possam existir outros focos de contaminação mercurial na região, em virtude dos altos valores encontrados em solos e sedimentos no vale do Ribeirão da Grama por diversos pesquisadores e da observância de outros pontos de garimpo no passado, embora eles não sejam considerados neste trabalho, por falta de dados.

Figura 11 – Localização do município de Descoberto e da área com contaminação mercurial.



Fonte: Elaboração Própria

Figura 12 – Vista de satélite dos arredores da área contaminada

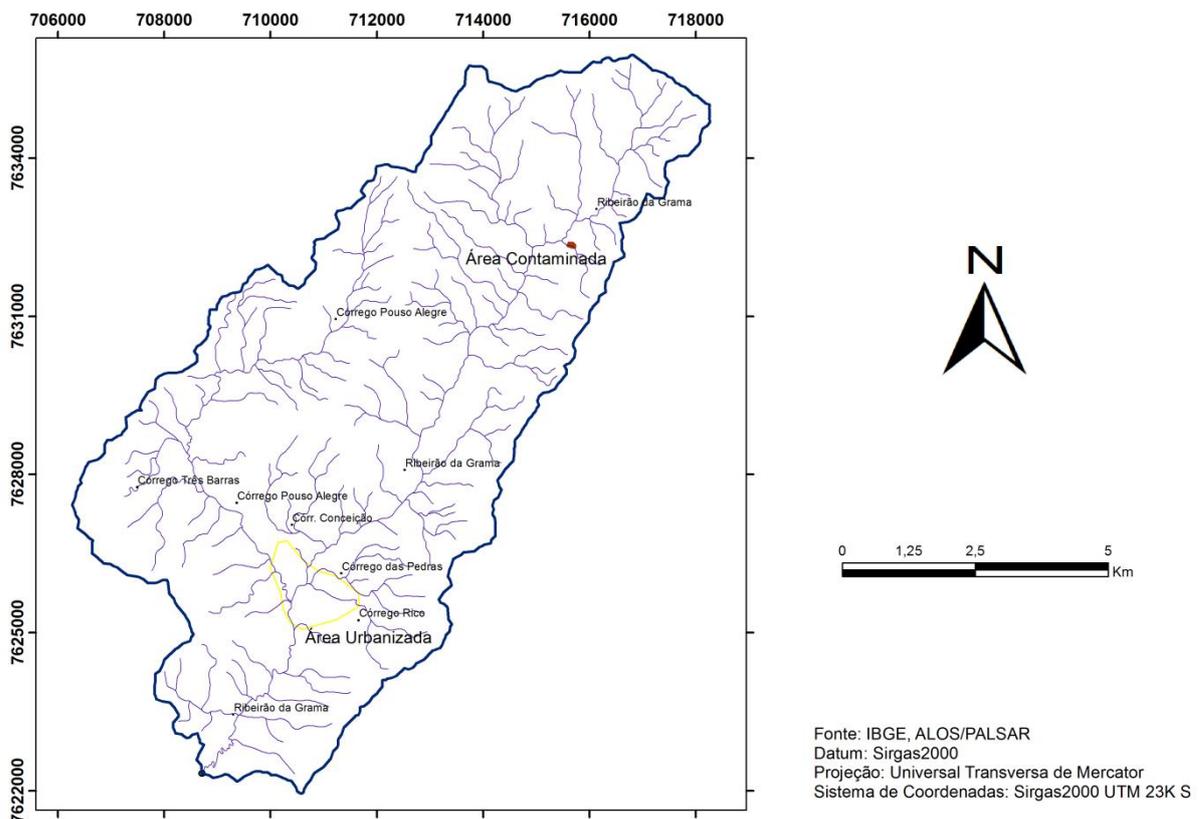


Fonte: Elaboração Própria

O Ribeirão da Grama é a rede hidrológica de maior relevância para o município e para o estudo em questão, já que recebe contribuição da área contaminada, atravessa a sede do município e era utilizado como manancial de abastecimento público. Apresenta uma extensão de 16 km, com área de contribuição de cerca de 95 km²; é afluente da margem esquerda do Rio Novo, que por sua vez é afluente da margem direita do Rio Pomba, um dos principais cursos d'água da Bacia do Paraíba do Sul. A encosta na qual se observou o afloramento de mercúrio é drenada por um pequeno curso d'água conhecido popularmente como Córrego Rico, afluente da margem esquerda do Ribeirão da Grama, com vazão estimada de 30 m³/hora (FEAM, CDTN, CPRM, 2006). A hidrografia pode ser observada na figura 13, em relação à área contaminada e à área urbana. As águas superficiais da bacia local são utilizadas para recreação, pesca, dessedentação de animais e irrigação artesanal, além de ter ocorrido abastecimento público das cidades de Descoberto e São João Nepomuceno a partir de um ponto de captação no Ribeirão da Grama a 5 km a jusante da área contaminada, no qual já se verificou teores de mercúrio acima dos valores considerados protetivos à saúde humana

(FEAM, CDTN e CPRM, 2006; OLIVEIRA, 2014). As comunidades rurais, por sua vez, utilizam águas de nascentes como solução individual de abastecimento, inclusive a família residente nas proximidades da área contaminada, que captava em um ponto a montante dessa (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). As águas subterrâneas, por sua vez, apresentam-se em um sistema aquífero composto, granular nas camadas superiores e fraturado a maiores profundidades, já na rocha matriz. O primeiro possui caráter livre, heterogêneo, anisotrópico e pouco espesso, a cerca de quatro metros de profundidade, enquanto que o último é anisotrópico e de nível variável, importante para o escoamento de base dos cursos d'água da região (FEAM, CDTN e CPRM, 2006).

Figura 13 – Hidrografia da bacia do Ribeirão da Grama



Fonte: Elaboração Própria

O clima local é típico do regime tropical de altitude, enquadrado na classe Cwa (clima temperado/subtropical úmido com verão quente e inverno seco) da classificação de Köppen-Geiger. A temperatura mínima média é observada no mês de julho, de 16,6°C, e a máxima média, de 23,5°C, em janeiro (OLIVEIRA, 2016). O índice médio pluviométrico, de acordo

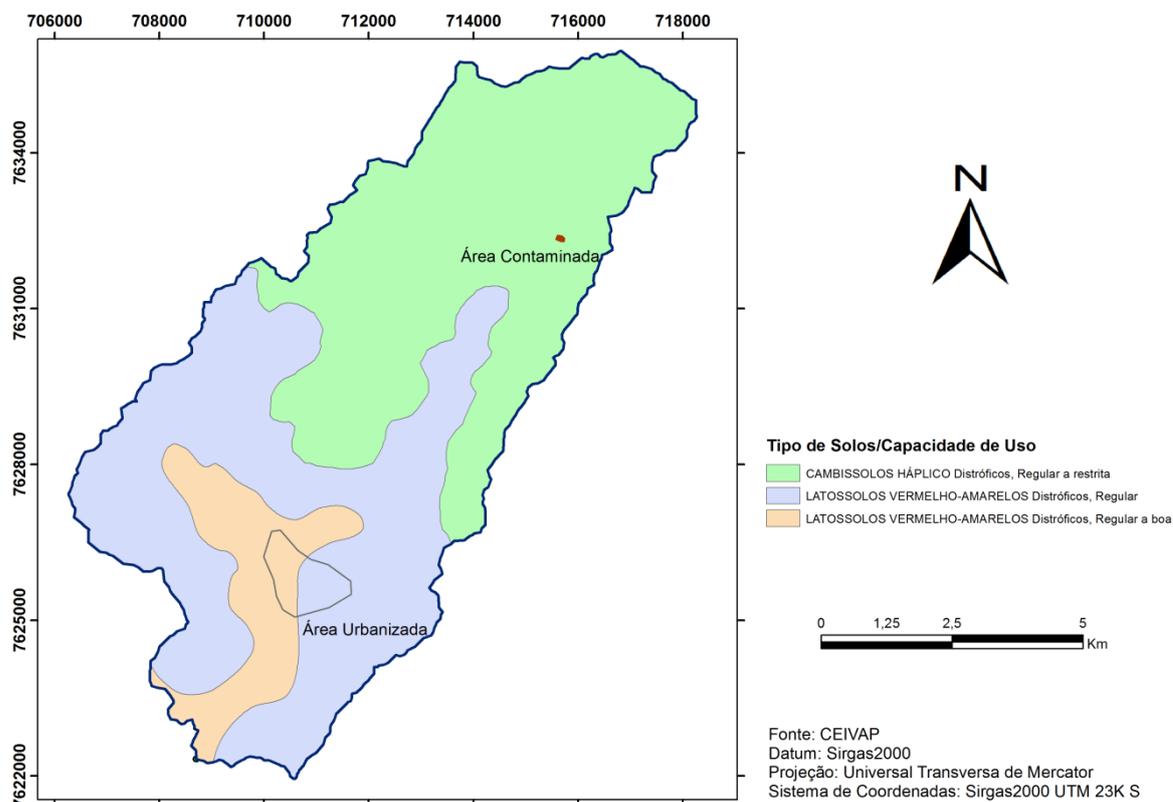
com a Assembleia Legislativa de Minas Gerais, é de 1581 mm, embora a série temporal dos dados pluviométricos da região não seja suficiente para o estabelecimento de uma normal (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). A precipitação concentra-se nos meses de dezembro, janeiro e fevereiro, que fornecem contribuição de até 50% da precipitação anual (SÃ JUNIOR, 2009; apud OLIVEIRA, 2014).

Quanto à geologia, a área de estudo e a bacia do Ribeirão da Grama encontram-se no domínio litológico da Magassequência de Andrelândia, de idade paleoproterozóica, composta por gnaisses granatíferos de composição mineralógica de plagioclásio, feldspato potássico, granada, quartzo e biotita (OLIVEIRA, 2014). Ocorre, ainda, interposição com rocha calcissilicáticas de espessura variável (OLIVEIRA, 2014). Dentro da área do município também se observa a presença do Complexo Juiz de Fora, composto por ortognaisses e metabasitos (OLIVEIRA, 2014). Na Bacia do Ribeirão da Grama também é comum a presença de blocos e matacões de rocha gnáissica na base e meia encosta dos morros (OLIVEIRA, 2014). Já a pedologia na área de estudo é marcada pela predominância de latossolos, principalmente vermelho distróficos e vermelho-amarelo distróficos, além de argissolos podzólicos vermelho-amarelo distróficos e cambissolos háplicos distróficos, com grande predominância de óxidos de ferro e alumínio (OLIVEIRA, 2014). Esses solos foram formados pelo intenso intemperismo químico sobre as formações gnáissicas, favorecido pela geomorfologia regional (OLIVEIRA, 2014). A figura 14 apresenta o mapa de solos para a região, a partir de dados do Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (CEIVAP), com referências à sua capacidade de uso. Durão (2010) observou a ocorrência dos minerais de aulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), goethita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}$), gibbsita ($\text{a-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2), mais predominantes, e magnetita (Fe_3O_4), moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), microlita (KAlSi_3O_8), calcita (CaCO_3) e hematita (Fe_2O_3), em quantidades minoritárias (< 10% m/m), com ausência de cinábrio. No relatório da FEAM, CDTN e CPRM (2006, p. 4-5 e 4-6), foi apresentado o seguinte perfil de solo:

- *“0 a 20 cm: solo argiloso marrom escuro a negro, muito rico em matéria orgânica e com a presença de sistema radicular das gramíneas que cobrem a área;*
- *20 a 50 cm: solo marrom claro a vermelho-castanho, argilo-arenoso, localmente com grânulos e seixos de quartzo e de rocha alterada;*
- *50 a 150 cm: solo residual de coloração marrom, argilo-arenoso e frequentemente com a presença de grânulos de quartzo dispersos;*

- *Acima de 150 cm: solo de alteração de gnaisse, amarelo-avermelhado com nódulos brancos característico de alteração de feldspato, argilo-arenoso.”*

Figura 14 – Carta de solos da Bacia do Ribeirão da Grama



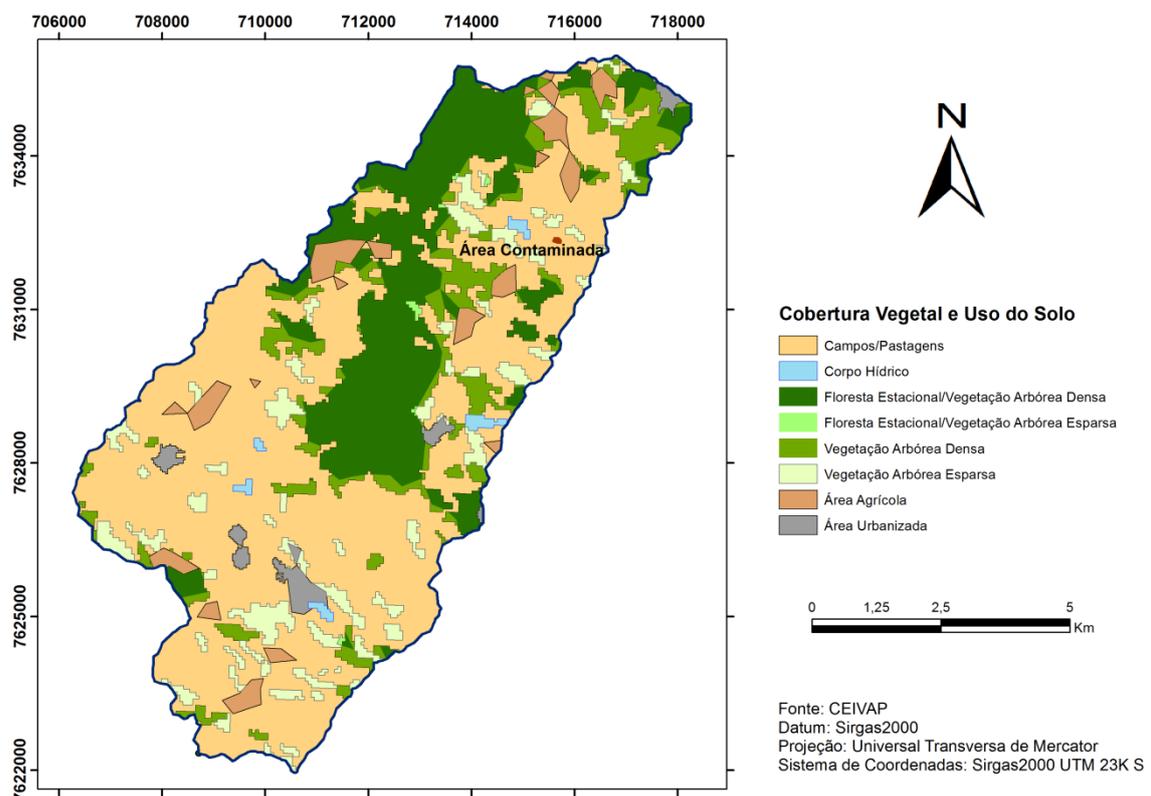
Fonte: Elaboração Própria

Ainda no trabalho de Durão (2010), foram avaliados parâmetros físico-químicos do solo da área contaminada; obtiveram-se teores entre 1,07 a 5,78% m/m de matéria orgânica, com distribuição heterogênea e predominância na fração granulométrica mais fina, de diâmetro nominal inferior a 0,063 mm. O pH variou entre 5,4 e 7,9, com média em 5,8, e o pH em KCl resultou em valores de ΔpH negativo, entre 0,8 e 3,7. O autor esclarece que esses resultados demonstram a afinidade do solo por cargas trocáveis catiônicas, como o mercúrio inorgânico (Hg^{2+}), com um bom potencial de adsorção e propiciando mobilidade reduzida para o contaminante.

A vegetação natural da região de Descoberto, como da Zona da Mata, pertence ao bioma da Mata Atlântica que, no passado, predominava em toda a região. O cultivo de café, até o início do século XX, e a sua posterior substituição pela pecuária de gado leiteiro em pastagens

abertas ou cultivo de cana, provocaram o desmatamento intensivo e a quase extinção da mata original, restrita às regiões regularizadas pelo Código Florestal e à Reserva Biológica da Represa da Grama. O bioma natural é classificado como Floresta Estacional Semidecidual, adaptada ao clima de estações secas com temperaturas baixas/amenas e chuvosas quentes (ALEXANDRE, 2006). Os solos da área são atualmente cobertos por gramínea braquiária, de caráter exótico à região (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). Em relação ao uso e ocupação do solo, pode-se destacar como atividade predominante a pecuária leiteira, com ocorrência difusa de avicultura e suinocultura de subsistência e agricultura familiar de milho, feijão, café, arroz, cana-de-açúcar, mandioca, batata e hortaliças; há, também significativa atividade minerária para extração de bauxita (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). A área contaminada apresentava como atividade exclusiva a pecuária bovina, e as águas do Córrego Rico eram utilizadas apenas para dessedentação dos animais (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). Não havia a presença de construção e núcleos populacionais próximos a ela, com exceção de uma propriedade rural familiar, cujo acesso se dava por estrada que atravessava a área, e também não ocorria a captação e utilização de água subterrânea através de poços; atualmente, encontra-se isolada (FEAM, CDTN e CPRM, 2006). A figura 15 exhibe a carta de cobertura vegetal e uso do solo para a bacia do Ribeirão da Grama, de acordo com dados da CEIVAP.

Figura 15 – Carta de cobertura vegetal e uso do solo na bacia do Ribeirão da Grama



Fonte: Elaboração Própria

4.2 Definição do Modelo e Levantamento e Avaliação de Dados Secundários

Um dos primeiros passos para a execução adequada de uma análise de risco é o estudo cuidadoso da metodologia a ser empregada e dos parâmetros de entrada necessários ao modelo. Em seguida, deve-se partir para o levantamento de dados secundários, baseando-se em estudos realizados anteriormente na área de objetivo, em acervo histórico e, na ausência de informações mais específicas, em obras da literatura técnica. Este procedimento evita a elevação de custos com a aquisição de dados de campo desnecessários ou já levantados por outros pesquisadores e permite o planejamento adequado para definição do modelo conceitual e para a geração de dados primários.

Como o estudo em questão objetiva a realizar uma análise de risco simples (nível 1-2) e de baixo custo, e como a área contaminada em Descoberto já foi intensivamente estudada por outros pesquisadores, no que diz respeito aos níveis de concentração mercurial e parâmetros que influenciam na sua interação com o solo, não foi realizado nenhum ensaio de campo ou análise laboratorial para a geração de dados primários. Os parâmetros foram obtidos a partir dos dados levantados nas publicações da FEAM, CNEN e CPRM (2002-2006), Alexandre (2006), Ramos, Castilhos & Egler (2007), Durão (2010) e Oliveira (2013), além de bases de dados da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

Existem, ainda, diversas metodologias para cálculos dos índices de risco e dos níveis de “*screening*” ou metas de remediação com base no risco. Conforme será apresentado nos tópicos 4.3, 4.4 e 4.5, pode-se observar que as equações utilizadas com esse fim são bastante simples, constituídas basicamente das operações aritméticas fundamentais sobre os parâmetros de exposição. Assim também o são as estimativas dos fatores de transporte intermeio (fator de volatilização, fator de emissão de partículas...), embora apresentem equacionamento mais complexo. Dessa forma, uma metodologia simples e possível é realizar as operações em planilhas de cálculo eletrônico. A USEPA também disponibiliza, em sua página virtual, calculadora de risco baseada na metodologia RBCA, voltada principalmente para definição de níveis de “*screening*” para as áreas do programa *Superfund*, com base de dados toxicológicos atualizados constantemente e de valores padrões ou de áreas representativas para os parâmetros do meio necessários, além de permitir a inserção de valores específicos de campo. Existem, ainda, vários *softwares* voltados para esse fim, como o *RBCA Toolkit for Chemical Releases (Groundwater Services INC)*, *Risk Workbench*

(*Scientific Software Group*), CSOIL 2000, SADA (*Spatial Analyst and Decision Assistance, University of Tennessee Research Corporation*) e a TRIM (*Total Risk Integrated Methodology, USEPA*), sendo os dois últimos com licença aberta, e muitos outros guias metodológicos, como os da USEPA e da Organização Mundial de Saúde (*WHO Human Health Risk Assessment Toolkit: Chemical Hazards*).

O presente estudo foi embasado nas metodologias original da USEPA (1989) e “RBCA”, fazendo uso da ferramenta USEPA *RSL Calculator* para cálculo dos índices de risco e níveis seguros de contaminantes, utilizando dados específicos de campo. Objetivou-se, também, analisar a aplicabilidade da metodologia desse *freeware* à realidade brasileira. Foram considerados quatro receptores potenciais: trabalhador na obra de remediação, adulto e criança residente na propriedade próxima à área contaminada, com a medida de restrição de uso promovida pela FEAM, adulto residente/trabalhador rural que poderia atuar na área em um cenário hipotético sem a restrição de uso e transeunte que circula pelas imediações. Mais detalhes acerca desses cenários são fornecidos no tópico 4.3.

Em relação aos dados de concentração na fonte, os estudos da FEAM, CDTN e CPRM realizados entre 2002 e 2004 encontraram teores variando entre 0,2 a 8826 mg/kg, com média em 980 mg/kg e considerando o valor de 512 mg/kg como o mais representativo. Nos anos seguintes, outros pesquisadores realizaram estudos de concentração na área; Durão (2010) encontrou concentrações na faixa de 0,0371 – 161 mg/kg para as amostras de solo coletadas, enquanto que Oliveira (2013) obteve valores entre 0,03 e 16,55 mg/kg. Assim, foram realizadas duas simulações para o risco aos trabalhadores da remediação, com abordagem conservadora, a favor da segurança: a primeira considerou a concentração de 512 mg/kg, enquanto que a segunda foi de 161 mg/kg. Para os residentes e transeuntes, pode-se considerar que não estarão expostos aos níveis mais elevados de mercúrio, por contato reduzido com a área contaminada; assim, foi calculado o risco para teores de 16,55 mg/kg e 0,3 mg/kg (*background*), enquanto que no cenário sem restrição de uso foi determinado o risco para 512 mg/kg e 161 mg/kg.

Os dados relativos aos fatores de exposição encontram-se destacados no tópico 4.3 (Avaliação da Exposição), assim como os fatores que influenciam no transporte intermeio (fator de volatilização e de emissão de particulados). Detalhes acerca da toxicidade do mercúrio, por sua vez, foram expostos no tópico 3.2 da revisão bibliográfica. A USEPA conta com uma

série de bases de dados toxicológicos para o composto, divididos em três níveis, nos quais se destacam a IRIS e o *Provisional Peer Reviewed Toxicity Values* (PPRTV), além de outras bases de outros órgãos (como os níveis de risco mínimos (MRL) da ATSDR). No caso do Brasil, alguns valores orientadores também foram propostos pela CETESB. Para este trabalho, optou-se por empregar apenas os dados da IRIS e da CETESB, nesta ordem, e, na sua ausência, da Organização Mundial de Saúde (OMS, ou WHO), se existir.

Para o mercúrio metálico, os estudos avaliados pela IRIS observaram efeitos adversos por via de inalação, com LOAEL de 0,025 mg/m³, resultando em concentrações de referência (RfC) de 3E-04 (0,0003) mg/m³, com fator de incerteza de 30 e modificador de 1 (USEPA, 1995). As pesquisas foram realizadas para cenários de exposição ocupacional, de forma que se espera refletir bem ou de forma conservadora a realidade do cenário em questão. Não foram avaliadas as doses de referência (RfD), para ingresso oral, por parte da agência, devido à baixa toxicidade do mercúrio metálico por essa via, já que apenas uma pequena fração do mercúrio (0,01%) é absorvida pelo trato gastrointestinal (WHO, 2003). No entanto, ao avaliar a especiação do mercúrio na área, Durão (2010) observou o predomínio de mercúrio oxidado na forma Hg²⁺ no solo, em função das características físico-químicas do meio, que, ao contrário, apresenta como principal via de ingresso a ingestão e pouca significância através da inalação, devido à retenção das partículas nas vias respiratórias superiores (WHO, 2003); apesar disso, o autor também constatou que essa forma se encontra fortemente ligada ao solo e apresenta baixa mobilidade e biodisponibilidade. A CETESB apresentou valores orientadores com base no risco para o mercúrio, com ingresso diário tolerável (TDI, via de ingestão, similar às RfD) de 6,1E-4 mg/kg/dia. O TDI é determinado a partir da concentração em cenários conservadores que resultem em um risco igual a um, para compostos não carcinogênicos, e de aumento máximo de um caso de câncer a cada 10000 pessoas, em caso contrário (CETESB, 2001). Esse valor é próximo da dose de referência do IRIS para mercúrio inorgânico (cloreto de mercúrio II), de 3,0E-04 mg/kg/dia, de forma que essa é outra consideração conservadora, já que esse composto é muito mais facilmente absorvido pela ingestão, comparado ao Hg⁰. Em relação à via de absorção por contato dérmico, já foi observado efeito de irritação na pele e mucosas, mas com ação limitada para compostos do metal na forma elementar, para o qual esta via contribui com 2,6% do ingresso total após exposição ao vapor de mercúrio (em comparação a 97,4% por inalação) (HURSH et al., 1989; apud WHO, 2003). O fator de absorção dermal, no entanto, não foi quantificado até o

momento (NASCIMENTO & CHASIN, 2001). Já para sais de mercúrio (forma inorgânica) foram observados efeitos tóxicos em animais após exposição dermal (WHO, 2003).

Os parâmetros toxicológicos e físico-químicos utilizados para essa análise de risco encontram-se resumidos no quadro 4. De forma a reduzir a influência da via de ingestão e contato dérmico na determinação do risco, tendo em vista que não apresentam importância significativa para o ingresso de mercúrio no organismo, segundo os estudos da toxicocinética, foram adotados fatores de biodisponibilidade e absorção dérmica reduzidos. Já para o fator de absorção gastrointestinal, adotou-se o valor unitário da CETESB, para a via cutânea, já que os efeitos de absorção já foram considerados no fator ABS; apesar do nome, esse fator diz respeito à eliminação do mercúrio absorvido pela via dermal pelo sistema digestivo.

Quadro 4 – Parâmetros toxicológicos para o mercúrio elementar

Parâmetro	Unidade	Valor	Fonte
Ingresso Diário Tolerável (TDI)	mg/kg/dia	6.10E-04	CETESB, 2001
Concentração de Referência	mg/m ³	3,00E-04	USEPA, 1995
Fator de absorção dermal (ABS _d)	-	0,1	Adotado, considerando o exposto em Nascimento & Chasin (2001), USEPA (2002), WHO (2003) e comparação com outros metais, com abordagem conservadora
Fator de absorção gastrointestinal (GIABS)	-	1	USEPA, 2002.
Fator de biodisponibilidade relativa	-	0,2	Adotado, a partir de considerações expostas em Melamed & Bôas (2002), WHO (2003) e Durão (2010).

4.3 Avaliação da Exposição

Foram considerados quatro cenários de exposição. O primeiro envolve o risco ao trabalhador que atuará na remediação da área, que constituirá na remoção de todo o volume de solo contaminado e destinação até o aterro de resíduos perigosos. Nessa obra, haveria três tipos principais de funcionários: o operador das máquinas de escavação/movimentação de terra, os fiscais e os motoristas de caminhão responsáveis por transportar o material recolhido; assim,

foi realizado cálculo do risco para o funcionário com maior exposição, que pode ser o operador ou fiscal, e considerado que os demais estarão submetidos ao mesmo risco crítico. Os mecanismos de transporte foram a volatilização de mercúrio para o ar e a emissão de partículas de solo, favorecida pelo revolvimento da terra, enquanto que as vias de ingresso serão por ingestão e inalação, principalmente, além de contato dérmico. Outro cenário foi a exposição dos residentes no sítio próximo à área contaminada, considerando um adulto e uma criança, expostos por ingestão e inalação de solo contaminado e vapores de mercúrio volatilizado, durante movimentação nas imediações da área e por efeito de proximidade da residência, em uma hipótese em que nenhuma obra de remediação será realizada e os critérios de restrição de uso impostos pela FEAM serão respeitados. Também foi verificado o risco por exposição contínua ao mercúrio presente no solo nas concentrações de *background* definidas para a área; embora não se espera risco por esse cenário, objetiva-se determinar os níveis de segurança para esse uso. Foi considerada, ainda, a exposição a um transeunte que circula nas proximidades da área, igualmente por inalação e ingestão, mas que não reside tão próximo a ela, apresentando assim menor frequência e duração. Por último, foi calculado o risco para o cenário hipotético em que nenhuma medida de remediação adicional será realizada e que a área seja utilizada em trabalhos de pecuária ou manutenção de pastagem (ou seja, sem restrição de uso), de acordo com o modelo de uso e ocupação do solo da região; este será útil, também, para o cálculo de metas de remediação que permitam a compatibilização com esse uso sem risco significativo. Esse trabalhador pode ser o próprio adulto residente ou um empregado ou locatário. Não foi considerado exposição através da água subterrânea, já que os estudos não encontraram concentrações significativas de mercúrios nestas e não foi observado seu uso na vizinhança. Adicionalmente, realizou-se análise preliminar de exposição através da água de consumo, quando essa era captada no Ribeirão da Grama, com os valores mais elevados encontrados, para residentes urbanos ao longo de toda a vida. Cabe ressaltar que se trata de uma avaliação muito conservadora, já que esse número pode ter ocorrido apenas nos períodos de chuva mais intensa, não refletindo as condições reais em uma escala temporal mais longa. O quadro 5 apresenta um resumo dos cenários de exposição descritos e adotados neste trabalho.

Quadro 5 – Cenários de exposição considerados para avaliação de risco toxicológico da contaminação mercurial em Descoberto - MG

Fonte:	Concentração na fonte	Receptor	Via de Exposição
Solo contaminado com mercúrio	512 mg/kg	Trabalhador da remediação	<ul style="list-style-type: none"> • Ingestão de solo contaminado (partículas) • Inalação de solo contaminado em ambiente aberto (partículas) • Inalação de vapores provenientes do solo contaminado em ambiente aberto; • Contato dermal com o solo contaminado;
	161 mg/kg		
	16,55 mg/kg	Residentes: criança e adulto	
	0,3 mg/kg		
	16,55 mg/kg	Transeunte	
	512 mg/kg	Trabalhador rural	
	161 mg/kg		
Água de abastecimento público contaminada	2,8 µg/L	Residentes: criança e adulto	<ul style="list-style-type: none"> • Ingestão de água; • Contato dérmico durante higienização; • Inalação de vapores provenientes da volatilização para o ambiente confinado.

Para calcular o risco associado às vias por inalação de vapores e particulado respirável foi necessário determinar os fatores de transporte intermeio. Existem diversos modelos para a estimativa desses fatores; alguns dos mais aplicados nas metodologias de análise de risco da USEPA foram apresentados em alguns guias técnicos publicados por esse órgão, como *Soil Screening Guidance* (USEPA, 1996) e *Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites* (USEPA, 2002). Embora inicialmente tenham sido propostos para problemas da América do Norte, podem ser facilmente extrapolados para outras regiões do mundo, em virtude de seu alto desenvolvimento teórico e conceitual, atentando para a seleção de coeficientes e parâmetros representativos das condições locais.

A emissão de partículas respiráveis (PM10) de solo para a atmosfera pode ser calculada pelo fator de emissão de particulados (PEF), que varia de acordo com o mecanismo atuante. No caso dos trabalhadores da remediação, a principal força motriz é a movimentação de terra durante a obra; para os demais receptores, a força do vento é o mecanismo dominante. As formulações matemáticas para cálculo desse fator, nos dois casos mencionados, estão apresentadas nos conjuntos de equações 1 e 2. Nelas, o termo “Q/C” representa a razão inversa da concentração média de ar pelo fluxo de emissão no centro da fonte, dependendo do tamanho da área e dos coeficientes A, B e C, relacionados aos parâmetros atmosféricos/climáticos; “V” é a fração de cobertura vegetal do terreno, “Um” a velocidade média anual do ar; “Ut” é o valor equivalente de limiar da velocidade do vento a sete metros de altitude; Fd é um fator de correção da dispersão; “Tt” o tempo da obra e “VKT” a soma dos quilômetros trafegados durante a exposição; os demais fatores da equação 2 dizem respeito às operações de escavação, aterramento, aragem e nivelamento do solo, como o número de vezes em que são realizadas, o comprimento das lâminas dos equipamentos, a área e a profundidade média de cada operação, a velocidade de execução etc. Mais detalhes acerca desses equações podem ser encontrados no documento *Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites* (USEPA, 2002).

Equação 1 - Fator de emissão de particulados pela ação do vento

$$PEF \left(\frac{m^3_{ar}}{kg_{solo}} \right) = \frac{Q}{C_{wind}} \left(\frac{\frac{g}{m^2s}}{\frac{kg}{m^3}} \right) * 3600 \frac{\left(\frac{s}{hora} \right)}{0,036 * (1 - V) * \left(\frac{Um \left(\frac{m}{s} \right)}{Ut \left(\frac{m}{s} \right)} \right)^3 * F(x)}$$

$$\frac{Q}{C_{vol}} \left(\frac{\frac{g}{m^2s}}{\frac{kg}{m^3}} \right) = A * \exp \left[\frac{(\ln(A_s) (acres) - B)^2}{C} \right]$$

$$F(x) = \begin{cases} 1,91207 - 0,0278085x + 0,48113 x^2 - 1,09871 x^3 + 0,335341 x^4, & x < 2 \\ 0,18 (8x^3 + 12x) e^{(-x^2)}, & x \geq 2 \end{cases}$$

Equação 2 – Fator de Emissão de particulados a partir de obras de movimentação de terra

$$PEF'_{sc} \left(\frac{m^3_{air}}{kg_{soil}} \right) = \frac{Q}{C_{sa}} \left(\frac{\left(\frac{g}{m^2 \cdot s} \right)}{\left(\frac{kg}{m^3} \right)} \right) \times \frac{1}{F_D} \times \frac{1}{\langle J_T' \rangle \left(\frac{g}{m^2 \cdot s} \right)}$$

where:

$$\frac{Q}{C_{sa}} \left(\frac{\left(\frac{g}{m^2 \cdot s} \right)}{\left(\frac{kg}{m^3} \right)} \right) = A \times \exp \left[\frac{(\ln A_c (\text{acre}) - B)^2}{C} \right]$$

$$\langle J_T' \rangle \left(\frac{g}{m^2 \cdot s} \right) = \frac{M_{wind}^{pc} (g) + M_{excav} (g) + M_{doz} (g) + M_{grade} (g) + M_{till} (g)}{A_{surf} (m^2) \times T_t (s)}$$

$$M_{wind}^{pc} (g) = 0.036 \times (1-V) \times \left(\frac{U_m \left(\frac{m}{s} \right)}{U_t \left(\frac{m}{s} \right)} \right)^3 \times F(x) \times A_{surf} (m^2) \times ED (\text{years}) \times 8760 \left(\frac{\text{hours}}{\text{year}} \right)$$

$$M_{excav} (g) = 0.35 \times 0.0016 \times \frac{\left(\frac{U_m \left(\frac{m}{s} \right)}{2.2} \right)^{1.3}}{\left(\frac{M_{m-excav} (\%)}{2} \right)^{1.4}} \times \rho_{soil} \left(\frac{Mg}{m^3} \right) \times A_{excav} (m^2) \times d_{excav} (m) \times N_{A-dump} \times 1000 \left(\frac{g}{kg} \right)$$

$$M_{doz} (g) = 0.75 \times \frac{0.45 \times s_{doz} (\%)^{1.5}}{(M_{m-doz} (\%))^{1.4}} \times \frac{\sum VKT_{doz} (km)}{S_{doz} \left(\frac{km}{hr} \right)} \times 1000 \left(\frac{g}{kg} \right)$$

$$M_{grade} (g) = 0.60 \times 0.0056 \times S_{grade} \left(\frac{km}{hour} \right)^{2.0} \times \sum VKT_{grade} (km) \times 1000 \left(\frac{g}{kg} \right)$$

and:

$$M_{till} (g) = 1.1 \times s_{till} (\%)^{0.6} \times A_{c-till} (\text{acres}) \times 4047 \left(\frac{m^2}{acre} \right) \times 10^{-4} \left(\frac{ha}{m^2} \right) \times 1000 \left(\frac{g}{kg} \right) \times N_{A-till}$$

where:

$$\sum VKT_{grade} (km) = A_{c-grade} (\text{acres}) \times 4047 \left(\frac{m^2}{acre} \right) \times \frac{1}{B_g (m)} \times \frac{1}{1000 \left(\frac{m}{km} \right)} \times N_{A-grade}$$

where:

$$\sum VKT_{doz} (km) = A_{c-doz} (\text{acres}) \times 4047 \left(\frac{m^2}{acre} \right) \times \frac{1}{B_g (m)} \times \frac{1}{1000 \left(\frac{m}{km} \right)} \times N_{A-doz}$$

$$T_t (7200000 s) = ED_{cw} (1 \text{ years}) \times EF_{cw} \left(\frac{250 \text{ days}}{\text{year}} \right) \times ET_{cw} \left(\frac{8 \text{ hours}}{\text{day}} \right) \times \left(\frac{3600 s}{\text{hour}} \right)$$

$$F_D (0.18584) = 0.1852 + (5.3537 / t_c) + (-9.6318 / t_c^2)$$

$$t_c (8400 \text{ hours}) = ED_{cw} (1 \text{ years}) \times EW_{cw} \left(\frac{50 \text{ weeks}}{\text{year}} \right) \times \left(\frac{7 \text{ days}}{\text{week}} \right) \times \left(\frac{24 \text{ hours}}{\text{day}} \right)$$

and:

$$\text{if } x < 2, F(x) = 1.91207 - 0.0278085 x + 0.48113 x^2 - 1.09871 x^3 + 0.335341 x^4$$

$$\text{if } x \geq 2, F(x) = 0.18 (8x^3 + 12x) e^{-x^2}$$

where:

$$x = 0.886 \times \left(\frac{U_t}{U_m} \right)$$

Fonte: USEPA (2002). Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide-june-2017>>. Acesso em: 28/10/2017.

Outro fator intermeio de importância para exposição em solo contaminado por mercúrio é o fator de volatilização, que pode ser determinado por dois modelos distintos, considerando

fonte infinita ou finita, sendo a última aplicável para os casos em que a profundidade da área contaminada possa ser estimada com precisão (USEPA, 2002). Para este estudo, será empregado o modelo de massa finita, apresentado na equação 3, já que o mercúrio se concentrou predominantemente nos 50 centímetros superiores da camada de solo. Nela, o termo “T” representa o tempo total de exposição, “ ρ_b ” a massa específica aparente seca do solo (*bulk density*) e “ d_s ” a profundidade média da fonte.

Equação 3 – Fator de volatilização – modelo de fonte finita

$$VF \left(\frac{m^3_{ar}}{kg_{solo}} \right) = \frac{Q}{C_{vol}} \left(\frac{\frac{g}{m^2s}}{\frac{kg}{m^3}} \right) * \frac{T (anos) * 3,15 * 10^7 \left(\frac{s}{ano} \right)}{\rho_b \left(\frac{mg}{m^3} \right) * d_s (m) * 10^6 \left(\frac{g}{mg} \right)}$$

$$\frac{Q}{C_{vol}} \left(\frac{\frac{g}{m^2s}}{\frac{kg}{m^3}} \right) = A * \exp \left[\frac{(\ln(A_s) (acres) - B)^2}{C} \right]$$

Fonte: USEPA (2002). Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide-june-2017#supporting>. Acesso em: 28/10/2017.

Os parâmetros de entrada para cálculos dos coeficientes de transporte intermeio são apresentados no quadro 6. Como os modelos foram definidos para áreas superiores a 0,5 acres (2023,43 m²) será utilizado este valor para fins de cálculo, ao invés da área real (660 m² ou 0,1631 acres) (USEPA, 2002). Avaliando a sensibilidade do parâmetro área na ferramenta da USEPA observou-se pouca variação no risco e níveis de *screening*/metas de remediação a partir de alterações dessa ordem de grandeza, exceto para os trabalhadores da obra de remediação, com os quais se optou por adotar o valor real. Essa consideração também é válida ao se considerar o tamanho total da área interdita (8000 m² ou 1,98 acres), cuja superfície adicional, embora com teores de mercúrio inferiores aos valores de orientação, ainda apresenta alguma massa do elemento. Os pesquisadores do CNEN (2006) encontraram valores de Kd de 888 L/kg mas, a favor da segurança, utilizou-se valor mais próximo da faixa inferior de variação desse parâmetro, utilizado como padrão na base de dados físico-químicos da USEPA.

Quadro 6 – Parâmetros para cálculos dos fatores de atenuação natural intermeio

Parâmetro	Unidade	Valor	Fonte
Área superficial contaminada (A_s)	Acres	0,1631/0,5	FEAM, CDTN & CPRM, 2006
Porosidade (n)	-	0,40	CETESB, 2001
Teor de umidade volumétrico (Θ_w)	-	0,20	CETESB, 2001
Teor de ar nos vazios (Θ_{air})	-	0,20	CETESB, 2001
Massa específica aparente seca (ρ_b)	mg/m ³	1,65	CETESB, 2001
Massa específica dos grãos de solo (ρ)	mg/m ³	2,65	CETESB, 2001
Fração de carbono orgânico (foc)	g/g	0,01	CETESB, 2001
Profundidade da fonte (d_s)	m	0,5	FEAM, CDTN & CPRM, 2006
A	-	15	USEPA, 2002 (Clima Cfa)
B	-	18	
C	-	204	
Tempo de exposição (T)	Segundos	Quadro 7	ED * EF * ET * segundos/hora
Cobertura Vegetal (V)	-	0 para remediação e 0,5 para os demais cenários	Adotado
Velocidade média anual do ar (U_m)	m/s	3,15	CEMIG, 2010
Velocidade do ar no limiar de 7 m (U_m)	m/s	4,15	CEMIG, 2010
Fator de dispersão (Fd)	-	0,185	USEPA, 2002
Coefficiente de Partição (Kd)	L/kg	52	Considerações pg. 51

Depois de identificar os cenários e os caminhos de exposição, torna-se necessário quantificar as doses de ingresso para cada via, usualmente em relação à dose administrada (CASTILHOS et al., 2005). Todavia, para as vias de ingestão e contato dérmico, buscou-se corrigi-las para a dose absorvida, de forma a evitar superestimação excessiva do risco por essas vias, garantindo a coerência com os princípios da toxicocinética. Para os cálculos daquela são utilizados os parâmetros exposicionais, divididos em três categorias: relacionados ao composto químico, ao período de exposição e às populações (CETESB, 2006). A formulação genérica para cálculo do ingresso é apresentada na equação 4, na qual “C” representa a concentração de contaminante no meio, “IR” a taxa de contato com o meio, “ED” a duração da exposição, “EF” a frequência de exposição, “BW” o peso corporal e “AT” o tempo médio de exposição (CETESB, 2006).

Equação 4 – Formulação geral para o cálculo da dose de ingresso

$$I \left[\frac{mg}{kg \cdot dia} \right] = C \left[\frac{mg}{kg} \text{ ou } \frac{mg}{L} \right] * \frac{IR \left[\frac{kg}{dia} \text{ ou } \frac{L}{dia} \right] * EF \left[\frac{dias}{ano} \right] * ED [anos]}{BW [kg] * AT [dias]}$$

As doses de ingresso foram calculadas implicitamente através da ferramenta empregada para execução deste trabalho, já na formulação do risco, como apresentado no tópico 4.4. Os fatores de exposição adotados estão detalhados no quadro 7, de acordo com cada tipo de receptor potencial. Foi considerado, de forma conservadora, que os residentes (adulto e criança) teriam contato com o meio contaminado em uma frequência média de 350 dias por ano, com período não superior a duas horas por dia, principalmente em função de deslocamento nas redondezas e proximidade da moradia com a fonte, expostos a uma concentração máxima de 16,55 mg/kg de solo. A mesma consideração foi feita para o transeunte, mas com uma duração menor (30 minutos por dia), considerando que apenas atravessa a vizinhança duas vezes por dia (ida e volta) em cinco dias por semana. Já para o trabalhador das obras de remediação foi adotada uma jornada de 6 horas por dia e 20 dias por mês, e um tempo estimado para o serviço de quatro meses (também de forma conservadora, ao longo de todo o período mais seco do ano). Em contrapartida, estará exposto a concentrações maiores, de até 512 mg/kg ou 161 mg/kg, em doses subcrônicas (foram utilizados, no entanto, o mesmo valor das doses e concentrações de referência crônicas, a favor da segurança). O trabalhador rural, no cenário em que nenhuma técnica de contenção, remediação ou restrição de uso foi aplicada sobre o solo, estará exposto a concentrações de

161 mg/kg e 16,55 mg/kg ao longo de 30 anos (pior cenário, considerando que se manterá na área durante a maior parte de seus anos de trabalho), com frequência de cinco dias por semana em duração de quatro horas por dia (20 h/semana, considerando a pequena dimensão da área contaminada frente às dimensões típicas de uma propriedade rural e a ausência de benfeitorias ou potencial de agricultura naquela). Para os residentes expostos à concentração de *background*, foi considerado frequência de 350 dias por ano (EF), durante 24 horas por dia (ET), para fins de comparação e determinação dos teores seguros de mercúrio no solo.

Quadro 7 – Fatores de exposição para os diversos cenários

Receptor	Fator de Exposição	Unidade	Valor	Fonte
Residente (Criança)	AF (fator de aderência)	mg/cm ²	0,2	USEPA, 2002
	BW (peso corporal)	kg	15	CETESB, 2006
	ED (duração da exposição)	anos	6	CETESB, 2006 USEPA, 1997
	EF (frequência da exposição)	dias/ano	350	USEPA, 1997
	ET (tempo de exposição)	horas/dias	2	Adotado
			24	
	LT (tempo de vida)	anos	75	IBGE, 2017
	IRS (taxa de ingestão de solo)	mg/dia	300	CETESB, 2006
SA (área superficial da pele exposta ao solo)	cm ² /dia	2373	USEPA, 2002	
Residente (Adulto)	AF (fator de aderência)	mg/cm ²	0,07	USEPA, 2002
	BW (peso corporal)	kg	60	CETESB, 2006
	ED (duração da exposição)	anos	58	CETESB, 2006
	EF (frequência da exposição)	dias/ano	350	USEPA, 1997
	ET (tempo de exposição)	horas/dias	2	Adotado
			24	
	LT (tempo de vida)	anos	75	IBGE, 2017
	IRS (taxa de ingestão de solo)	mg/dia	150	CETESB, 2006
SA (área superficial da pele)	cm ² /dia	6032	USEPA, 2002	
Transeunte (Criança e adulto)	AF (fator de aderência)	mg/cm ²	0,2 e 0,07	USEPA, 2002
	BW (peso corporal)	kg	15 e 60	CETESB, 2006
	ED (duração da exposição)	anos	6 e 30	Adotado
	EF (frequência da exposição)	dias/ano	260	5 dias/semana

Continua...

Quadro 7 - Fatores de exposição para os diversos cenários (continuação)

Receptor	Fator de Exposição	Unidade	Valor	Fonte
Transeunte (Criança e adulto)	ET (tempo de exposição)	horas/dias	0,5	Adotado
	LT (tempo de vida)	anos	75	IBGE, 2017
	IRS (taxa de ingestão de solo)	mg/dia	300 e 150	CETESB, 2006
	AS (área superficial da pele exposta ao solo)	cm ² /dia	6032	USEPA, 2002
Trabalhador (remediação)	AF (fator de aderência)	mg/cm ²	0,3	USEPA, 2002
	BW (peso corporal)	kg	60	CETESB, 2006
	ED (duração da exposição)	anos	1	Adotado
	EF (frequência da exposição)	dias/ano	80	20 dias/mês durante 4 meses
	AT (tempo de exposição)	dias	80	
	ET (tempo de exposição)	horas/dias	6	Jornada de 6 h diárias
	LT (tempo de vida)	anos	75	IBGE, 2017
	IRS (taxa de ingestão de solo)	mg/dia	330	USEPA, 2002
	AS (área superficial da pele exposta ao solo)	cm ² /dia	3527	USEPA, 2002
Trabalhador rural em cenário sem restrição de uso	AF (fator de aderência)	mg/cm ²	0,5	CETESB, 2001
	BW (peso corporal)	kg	60	CETESB, 2006
	ED (duração da exposição)	anos	30	Adotado
	EF (frequência da exposição)	dias/ano	260	5 dias/semana
	ET (tempo de exposição)	horas/dias	4	Adotado
	LT (tempo de vida)	anos	75	IBGE, 2017
	IRS (taxa de ingestão de solo)	mg/dia	200	Adotado
	AS (área superficial da pele exposta ao solo)	cm ² /dia	6032	USEPA, 2002
Água de abastecimento público (criança e adulto)	BW (peso corporal)	kg	15 e 60	CETESB, 2006
	ED (duração da exposição)	anos	6 e 58	CETESB, 2006
	EF (frequência da exposição)	dias/ano	350	USEPA, 1997
	ET (tempo de exposição)	horas/dias	24	USEPA, 2002
	LT (tempo de vida)	anos	75	IBGE, 2017
	IRW (taxa de ingestão de água)	L/dia	1 e 2	CETESB, 2006
	EV (evento de contato dermal)	horas/dia	0,54/0,71	USEPA, 2002

4.4 Quantificação dos Níveis de Risco

A partir dos dados toxicológicos do composto de interesse e das doses de ingresso para cada via do cenário de exposição pode-se calcular, então, os índices de risco (THQ). Esses são um dos principais produtos das metodologias de análise de risco toxicológico, permitindo comparar os efeitos da contaminação ao seu potencial de causar prejuízos à saúde dos receptores (reais ou potenciais).

Conforme apresentado no tópico 4.2, o mercúrio não é classificado como cancerígeno em humanos, recaindo no grupo D de peso de evidência, segundo avaliação do IRIS (USEPA, 1995). Dessa forma, foi calculado apenas o risco não carcinogênico, através da razão entre a dose de ingresso e a dose de referência (equação 5) (CETESB, 2006). Assim, quando o índice é superior à unidade, tem-se que o ingresso é superior ao limiar considerado seguro, e existe risco à saúde humana. Para as vias de inalação, o risco pode ser considerado como a razão entre a concentração no ar e a concentração de referência (equação 6), com interpretação similar.

Equação 5 – Índice de risco para as vias de ingestão e contato dérmico

$$THQ = \frac{I}{RfD}$$

Equação 6 – Índice de risco para a via de inalação

$$THQ = \frac{Ca}{RfC}$$

Após o cálculo e a avaliação do índice de risco em cada via de exposição, é importante sumarizar os resultados para cada cenário, geralmente somando-se os valores individuais de cada via que resulte em efeitos nos mesmos sistemas do organismo (CETESB, 2006; USEPA, 2017). Enquanto que para a maioria dos cenários analisados se buscou determinar o risco de exposição crônica, cabe ressaltar que para os trabalhadores da remediação a exposição subcrônica é a mais representativa, em virtude do período curto de contato com o meio contaminado. Embora se espere que nesse tipo de exposição os efeitos negativos se manifestem em doses mais elevadas que a crônica, é mais usual adotar conservadoramente a mesma dose ou concentração de referência, devido à falta de dados confiáveis e a favor da segurança, superestimando assim os resultados.

Os índices de risco foram calculados através da ferramenta utilizada, conforme descrito no tópico 4.1. No *freeware USEPA's RSL Calculator*, o parâmetro é oferecido como informação adicional à determinação dos “RBSL”, através de inserção dos teores atuais ou hipotéticos de contaminação nos compartimentos ambientais afetados.

4.5 Determinação dos Níveis Aceitáveis com Base no Risco

Após a verificação da existência de risco em um meio contaminado, é necessária a adoção de medidas que visem a reduzi-lo a níveis aceitáveis para o cenário de uso e ocupação pretendido para a área. No caso do emprego de técnicas de remediação, a determinação de concentrações aceitáveis do contaminante no meio após a sua execução, com base em um risco desejável (inferior à unidade, para compostos não carcinogênicos), isto é, as metas de remediação com base no risco (ou “SSTL”), permite racionalizar a aplicação de recursos por meio tecnicamente defensável. Assim, evita o surgimento de custos elevados que inviabilizem a obra e permite a proteção adequada da saúde humana, além possibilitar o gerenciamento de um maior número de problemas. A equação 7 apresenta a formulação matemática genérica para a determinação dos níveis de exposição aceitáveis, no caso de compostos não cancerígenos, em que E representa a taxa de exposição (relacionada à aplicação dos fatores de exposição descritos no tópico 4.3) e RBEL é o nível de risco aceitável para a exposição (GROUNDWATER SERVICES INC., 2000; CETESB, 2006).

Equação 7 – Formulação genérica para determinação dos níveis aceitáveis de exposição com base no risco

$$RBEL = \frac{THQ * RfD}{E}$$

Como o nível de exposição difere da concentração efetiva no meio, pode-se considerar que as metas de remediação podem ser superiores ao primeiro, devido à atenuação natural associada ao caminho de transporte e exposição. De acordo com norma ASTM RBCA Standard (apud Groundwater Services Inc., 2000), os padrões de remediação variam de acordo com o nível (*tier*) do modelo de análise de risco adotado; no nível 1, tem-se os níveis de *screening* baseados no risco (RBSL, ou simplesmente SL), obtidos a partir da aplicação dos fatores de atenuação natural de transporte intermeio sobre os RBEL; já no nível 2, tem-se as metas de remediação baseadas em risco propriamente ditas (ou *Site-Specific Target Level*, SSTL), com a aplicação dos fatores de atenuação do transporte lateral (intrameio), e de maior

aplicabilidade. Como o mercúrio é um metal pelo qual o solo apresenta alta afinidade para sorção (valores de coeficiente de distribuição “Kd” elevados) e encontra-se bastante estabilizado na área de Descoberto, espera-se pouco ou nenhum transporte lateral, exceto na atmosfera imediata a esta, e pode-se estimar com segurança que o valor do “SSTL” se aproxima do “RBSL”, sendo ainda uma assunção conservadora.

A calculadora da USEPA foi proposta, principalmente, para os níveis de “screening” com base no risco, mas, a partir da aplicação de parâmetros específicos de campo e analisando a influência dos fatores de atenuação do transporte lateral (podendo refleti-la, por exemplo, nos níveis de risco desejável), pode ser aplicada para o cálculo das metas de remediação, quando não se dispõe de recursos suficientes para utilizar ferramentas de análise mais sofisticadas (USEPA, 2017).

Foram calculados os níveis aceitáveis de contaminação para um risco máximo de “1” para os diversos cenários de exposição considerados, e adotado o menor valor como proposta de meta de remediação. A USEPA (2002) sugere uma série de equações específicas para o cálculo dos níveis de *screening* para cada via de ingresso, por receptor, explicitadas nas equações 8-13; o nível de contaminação que resulta no risco desejado (igual à unidade), por todas as vias simultaneamente, é calculado como na equação 14. Invertendo essas equações em função do risco (“THQ”, renomeado “HQ”, e considerando o RBSL como concentração no meio), têm-se as expressões completas para cálculo do índice de risco, utilizadas pela calculadora.

Equação 8 – Nível de *screening* pela via de ingestão, para solo contaminado

$$RBSL_{ING} = \frac{THQ * AT (dias) * BW (kg)}{EF \left(\frac{dias}{ano}\right) * ED (anos) * \frac{RBA}{RfD \left(\frac{mg}{kg.dia}\right)} * IRS \left(\frac{mg}{dia}\right) * 10^{-6} kg/mg}$$

Equação 9 – Nível de *screening* pela via de contato dérmico, para solo contaminado

$RBSL_{DER}$

$$= \frac{THQ * AT (dias) * BW (kg)}{EF \left(\frac{dias}{ano}\right) * ED (anos) * \frac{1}{RfD \left(\frac{mg}{kg.dia}\right)} * SA \left(\frac{cm^2}{dia}\right) * AF \left(\frac{Mg}{cm^2}\right) * ABS * 10^{-6} kg/mg}$$

Equação 10 – Nível de *screening* pela via de inalação, para solo contaminado

$$RBSL_{INH} = \frac{THQ * AT (dias)}{EF \left(\frac{dias}{ano}\right) * ED (anos) * ET \left(\frac{horas}{dias}\right) * \left(\frac{1}{24} \frac{horas}{dia}\right) * \frac{1}{RfC \left(\frac{mg}{m^3}\right)} * \left(\frac{1}{VF} + \frac{1}{PEF}\right)}$$

Equação 11 – Nível de *screening* pela via de ingestão, para água de abastecimento contaminada

$$RBSL_{ING} = \frac{THQ * AT (dias) * BW (kg)}{EF \left(\frac{dias}{ano}\right) * ED (anos) * \frac{RBA}{RfD \left(\frac{mg}{kg.dia}\right)} * IRW \left(\frac{L}{dia}\right) * 10^{-6} kg/mg}$$

Equação 12 - Nível de *screening* pela via de contato dérmico, para água de abastecimento contaminada

$$RBSL_{DER} = \frac{THQ * AT (dias) * BW (kg)}{EF \left(\frac{dias}{ano}\right) * ED (anos) * \frac{1}{RfD \left(\frac{mg}{kg.dia}\right)} * SA \left(\frac{cm^2}{dia}\right) * EV \left(\frac{eventos}{dias}\right) * ABS * 10^{-6} kg/m^2}$$

Equação 13 - Nível de *screening* pela via de inalação, para água de abastecimento contaminada

$$RBSL_{INH} = \frac{THQ * AT (dias)}{EF \left(\frac{dias}{ano}\right) * ED (anos) * ET \left(\frac{horas}{dias}\right) * \left(\frac{1}{24} \frac{horas}{dia}\right) * \frac{1}{RfC \left(\frac{mg}{m^3}\right)} * K(0,5 \frac{L}{m^3})}$$

Equação 14 – Nível de *screening* pela conjugação de todas as vias

$$RBSL_{Total} = \frac{1}{\frac{1}{RBSL_{ING}} + \frac{1}{RBSL_{INH}} + \frac{1}{RBSL_{DER}}}$$

5 Resultados e Discussão

Os índices de risco não carcinogênico calculados neste trabalho encontram-se apresentados na tabela 3, assim como a concentração máxima de mercúrio que não resultaria em risco para cada cenário considerado. Observa-se que não há risco significativo nos cenários de uso restrito da área contaminada, mesmo no caso em que nenhuma alternativa de remediação é efetuada, com valores de 0,21 para a criança residente, 0,05 para o adulto residente, 0,03 para um transeunte adulto e 0,15 para criança transeunte, todos bastante inferiores à unidade.

Tabela 3 – Risco e Metas de Remediação para Cada Cenário de Exposição

Receptor	Concentração (mg/kg)	<i>Risco</i>				RBSL/MRBR (mg/kg)
		Ingestão	Contato Dérmico	Inalação	Total	
Criança	16,55	0,1040	0,0823	0,0247	0,2110	78,4
Residente	0,3	0,0019	0,0015	0,0054	0,0088	34,3
Adulto	16,55	0,0098	0,0137	0,0247	0,0482	343
Residente	0,3	0,0002	0,0002	0,0054	0,0058	51,7
Transeunte (Criança)	16,55	0,0773	0,0611	0,0074	0,1460	113
Transeunte (Adulto)	16,55	0,0097	0,0136	0,0074	0,0306	540
Trabalhador rural	512 161	0,399 0,125	0,422 0,133	2,19 0,688	3,01 0,946	170
Trabalhador (Remediação)	512 161	0,659 0,207	1,060 0,332	274 86,3	276 86,8	1,85
Água (Criança)	2,8 µg/L	0,293	0,001	4,47	4,77	0,587 µg/L
Água (Adulto)	2,8 µg/L	0,147	0,001	4,47	4,62	0,606 µg/L

Verifica-se também que, se fosse permitido o uso da área para atividades pecuárias ou qualquer outra forma de trabalho ou recreação em campo, só haveria risco para um trabalhador caso exposto a concentrações de mercúrio acima de 170 mg/kg. Nesse cenário, foi observado um índice risco de 3 para a concentração média de 512 mg/kg, encontrada nos estudos da FEAM, CDTN e CPRM, justificando a medida de restrição de uso e acesso, mas de 0,95 para o maior teor do contaminante obtido nos estudos posteriores na área (161 mg/kg, em Durão (2010)). Imagina-se que, no desenvolvimento daquele tipo de atividade, o trabalhador (ou algum recreador) não estaria exposto o tempo todo aos teores mais elevados (os quais se encontram sobre os resquícios das “canoas”), de forma que o segundo cenário poderia ser o mais realista. Deve-se ter em mente, ainda, que para o cálculo desses valores foram adotados parâmetros e considerações conservadoras, que resultam em valores superestimados, a favor da segurança, de forma que o limite de risco ($HQ = 1$) real pode ocorrer apenas para valores mais elevados. Mesmo se o uso fosse irrestrito, não se esperaria uma exposição tão alta como a considerada para o desenvolvimento deste trabalho, já que não se justificaria a permanência por tanto tempo dentro de uma área pequena e de pouca importância.

No entanto, observa-se que para a criança residente em condições de *background*, cenário no qual foi considerada exposição permanente e contínua ao meio contaminado, o teor máximo de mercúrio no solo que não resulta em risco seria de 34,3 mg/kg, enquanto que para o adulto seria de 51,7 mg/kg. Dessa forma, o uso residencial jamais poderia ser permitido nas condições atuais; felizmente, a região não está localizada em área potencial para esse tipo de uso. Percebe-se, também, que se esses níveis de contaminação ocorressem em área com ocupação residencial, haveria a possibilidade do surgimento de problemas muito mais graves do que os encontrados, servindo como alerta para os riscos de ocupação de áreas potencialmente contaminadas sem a realização de estudos ambientais. O resultado de RBSL para esse cenário está de acordo com os valores orientadores de intervenção da deliberação normativa COPAM/CERH 02/2010 para uso residencial, de 36 mg/kg, com diferença justificável frente à ordem de grandeza esperada para as incertezas, e buscando proteger o receptor mais sensível (criança). Em contrapartida, está bastante superior ao da CETESB (2014) (0,9 mg/kg), que pode ser avaliado como muito conservador. Porém, sabe-se que as interações do contaminante com o meio e os caminhos de transporte e de exposição variam em cada caso, sendo importante considerar o mais restritivo para a construção dos valores orientadores generalistas da legislação. Através dessa comparação, pode-se perceber a

potencialidade de se aplicar técnicas de avaliação baseada no risco para a obtenção dos limites de contaminação mais realistas para as especificidades de cada cenário. Cabe ressaltar que o uso da área em questão não é residencial, mas agrícola, embora não seja cultivado esse tipo de produtos, predominando a pecuária leiteira.

Apesar de os teores de *background* de mercúrio na bacia do Ribeirão da Grama (0,3 mg/kg) serem superiores aos valores usuais para a região como um todo, indicando a possível ocorrência de algum espalhamento da contaminação, foi confirmado que esses não resultam em risco significativo em qualquer cenário de ocupação. Em relação aos níveis seguros de concentração de mercúrio para esse solo, pode-se considerar que esse cenário é o mais restritivo, já que os residentes ficariam expostos continuamente ao meio. Desse modo, pode-se supor que o “RBSL” de 34,3 mg/kg (para criança residente) é o mais adequado; assim, a favor da segurança, é justificável adotar o valor de 30 mg/kg como meta de remediação na área contaminada, de forma a possibilitar a maior parte dos usos potenciais que não envolvam o consumo de produtos agrícolas cultivados nesse solo (embora a via de ingestão de mercúrio elementar seja considerada de baixo risco, não se conhece bem os mecanismos das transformações que o contaminante pode sofrer na biomassa vegetal ou no organismo humano). Observa-se, ainda, que esse valor é bem inferior aos necessários para os cenários reais de uso e exposição que ocorrem na região. Para o adulto e criança residente na vizinhança, com a interdição da área contaminada, as concentrações de 343 e 78,4 mg/kg, respectivamente, seriam satisfatórios; para os transeuntes, só existiria risco acima de 113 e 540 mg/kg, para criança e adulto, enquanto que para o uso pouco restrito da área (atividade pecuária, por exemplo), o valor de 170 mg/kg já seria aceitável. Assim, a meta de remediação de 30 mg/kg, mesmo superior ao valor de intervenção em área agrícola (12 mg/kg) da DN COPAM/CERH nº 02/2010, permite a melhor aplicação dos recursos, a compatibilização com um grande número de usos possíveis em uma longa projeção temporal e a máxima proteção da saúde humana, razoável para a medida adotada pela FEAM (remoção do solo contaminado). Ressalta-se, novamente, que não é realizada nenhuma atividade de produção agrícola na área, de forma que o risco é substancialmente menor do que nesse tipo de cenário de uso e ocupação, sendo essa a principal contribuinte para esse valor da legislação.

Já para o trabalhador da remediação (operador do maquinário ou fiscal) exposto diretamente ao meio, isto é, sem a utilização de EPI (hipótese conservadora em desconformidade com a legislação de segurança no trabalho), foi constatado que há risco considerável, principalmente

pela inalação de partículas e vapores do solo. Tanto para o cenário com concentrações médias de 512 mg/kg (FEAM, CDTN & CPRM) quanto para o de teores de 161 mg/kg (DURÃO, 2010) o risco encontrado foi bastante alto, com potencial de efeitos subcrônicos; essa situação poderia ocorrer em qualquer situação similar com concentração superior a 1,85 mg/kg. A partir desses resultados, verifica-se a importância substancial da obrigatoriedade e controle da utilização de EPIs. Também foi percebida a necessidade de se realizar simulações adicionais para diferentes cenários de serviço. Considerando hipoteticamente que o ingresso pela via de ingestão e contato dérmico não resulte em risco, e que os EPIs permitem reduzir o ingresso a 1% (adotado arbitrariamente), ainda haveria risco para concentrações de 512 mg/kg, e alguma segurança no outro caso (risco de 0,87). Observa-se, no entanto, que o trabalhador não estará exposto a esses níveis de concentração durante a maior parte do serviço, já que eles só são encontrados em pequenas áreas, geralmente próximos às estruturas das antigas “canoas”; assim, o risco real pode ser bem menor que o calculado, de forma que há segurança com o uso adequado dos equipamentos de proteção. Também foram considerados os mesmos valores para a dose de referência crônica e subcrônica; sabe-se, no entanto, que o ingresso necessário para causar os efeitos na segunda é maior, de forma que os índices de risco podem ser significativamente majorados ao se considerar o efeito crônico. A tabela 3 apresenta os critérios e resultados para uma série de cenários de exposição ocupacional, considerando alterações na duração/frequência dos serviços (proporcionada, por exemplo, por sistemas de rotatividade de funcionários) e nas doses de ingresso esperadas (pelo efeito dos EPIs), enquanto que os demais parâmetros foram mantidos constantes. O “cenário 1” é o mesmo utilizado na tabela 4, enquanto que o “cenário 2” considera uma redução pela metade na taxa de serviço e apenas um turno (4h); os cenários “3” e “4”, por sua vez, consideram a mesma jornada de serviço dos dois anteriores (respectivamente), mas com a utilização de EPIs com eficiência total na retenção de particulados respiráveis e vapores de mercúrio.

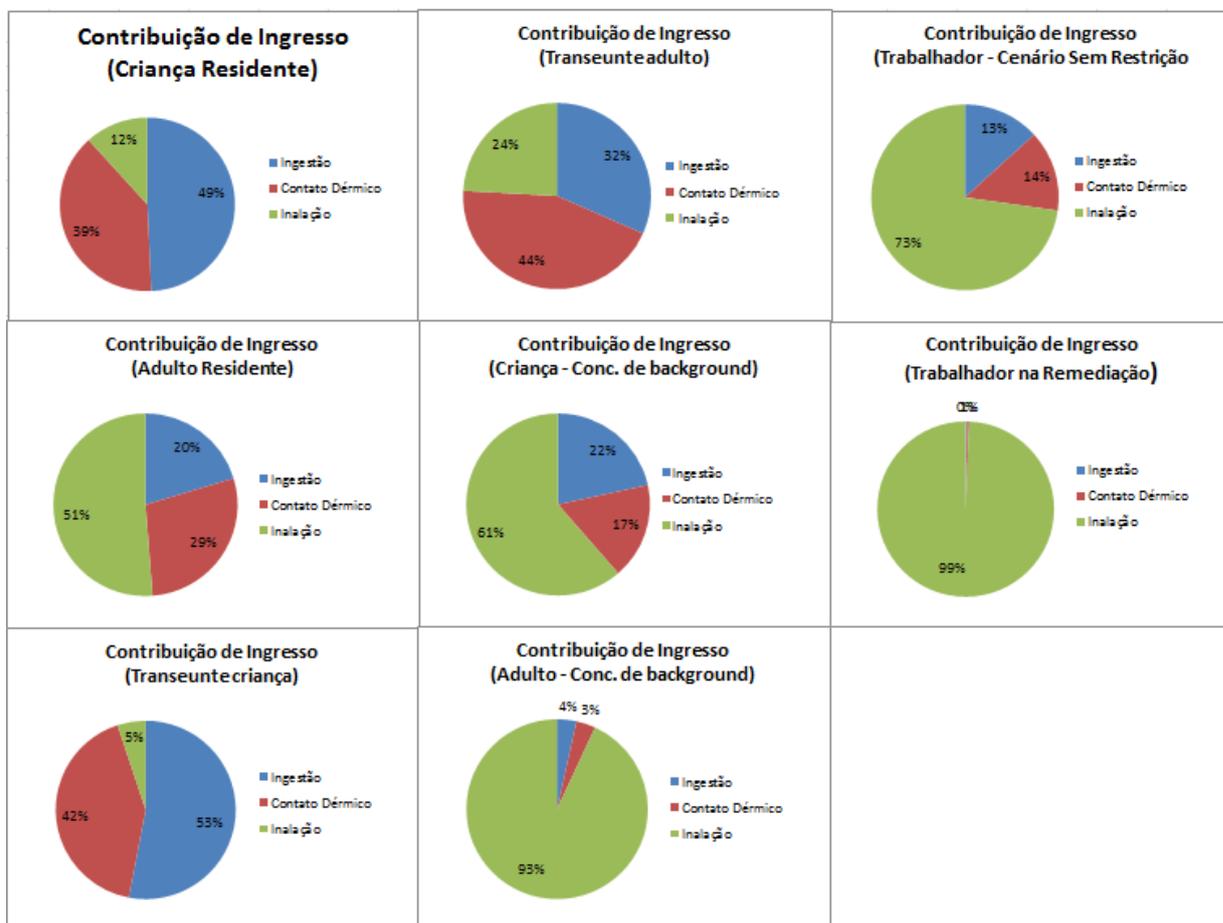
Tabela 4 - Níveis de risco em diferentes cenários de obras de remediação

	Dias de serviço	Horas /dia	Uso de EPIs (retenção)	Concentração no solo	Risco	RBSL (mg/kg)
Cenário 1 (original)	80	6	NÃO	512 mg/kg	342	1,85
				161 mg/kg	86,8	
Cenário 2	160	4	NÃO	512 mg/kg	92,7	5,52
				161 mg/kg	29,1	
Cenário 3	80	6	SIM (100%)	512 mg/kg	1,72	298
				161 mg/kg	0,54	
Cenário 4	160	4	SIM (100%)	512 mg/kg	1,72	298
				161 mg/kg	0,54	

Percebe-se que se as obras se prolongarem por um período maior de tempo, com o mesmo número de operações, o risco reduz, já que as doses de ingresso por dia de serviço serão menores, afastando-se das doses de referência para exposição subcrônica. No cenário 2, com o dobro do tempo de serviço, os riscos foram substancialmente mais baixos, da ordem de um terço a um quarto do cenário 1, embora ainda em valores consideráveis. Realizando a mesma consideração de que o EPI permitiria reduzir o ingresso por inalação a 1% e desconsiderando as outras vias, não haveria risco significativo mesmo para a hipótese de concentração mais elevada. Essa constatação reforça a importância do uso de EPIs e de um planejamento cuidadoso do tempo de obra. Em relação ao cenário 3 e 4, verifica-se que, mesmo com o uso de EPI, ao se considerar as duas outras vias de exposição (que não variaram ao longo dos quatro cenários), ainda se atinge um risco significativo para concentrações de 512 mg/kg de mercúrio no solo; no entanto, a via de contato dérmico e de ingestão não são de importância para a absorção do mercúrio, de forma que esse valor pode ser considerado uma superestimativa grosseira. Também se percebe que, com o uso rigoroso de EPIs que permitam reduzir quase todo o ingresso potencial de mercúrio pela via de inalação, o regime de trabalho não teria importância, já que a variação dos parâmetros frequência de exposição e tempo médio seria da mesma ordem de grandeza e os efeitos do tempo de exposição nos fatores de transferência intermeio seriam mitigados, podendo adotar a alternativa mais rápida.

A figura 16 exibe a contribuição relativa de cada via no cálculo do ingresso, em cada cenário. Pode-se observar que, em concordância com os conhecimentos da toxicologia, a via de inalação foi o caminho de ingresso predominante nos cenários de maior exposição (trabalhador na área contaminada sem restrição, trabalhador da remediação e residentes no cenário de *background* (expostos continuamente ao meio potencialmente contaminado)) e também para o adulto residente, em ordem de grandeza bastante superior às vias de ingestão e contato dérmico. No entanto, as vias de ingestão e contato dérmico foram significativas nos cenários de baixa exposição (criança e transeuntes com restrição de uso), sendo a primeira predominante para as crianças. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que quando o tempo de exposição é pequeno, há pouco ingresso pela via de inalação, uma vez que esse parâmetro influencia nos fatores de volatilização e de emissão de particulados, enquanto que pelas vias de ingestão e absorção cutânea não se observa influência tão sensível do parâmetro “tempo de exposição”, já que a taxa de contato com o meio se dá pelos termos de “taxa de ingestão de solo” e “superfície de pele exposta/fator de aderência”, com ordem de grandeza similar ao longo de todos os cenários, e que o aumento da frequência de exposição (EF) é da mesma ordem que o do tempo médio de exposição (AT). Apesar de aqueles valores serem razoáveis frente à dose administrada, sabe-se que, por essas duas vias, o mercúrio elementar não é facilmente absorvido pelo organismo, e que, de acordo com os estudos de toxicocinética para esse “COC”, são de pouca significância para a análise de risco toxicológico (WHO, 2003; NASCIMENTO & CHASIN, 2001). A importância dessas vias para o risco total já foi bastante reduzida a partir dos fatores adotados (ABS e RBA), em comparação ao risco calculado se esses apresentassem valor de unidade, mas, como esses valores foram selecionados a partir de abordagem ainda conservadora, os resultados apresentaram uma magnitude superestimada. O ingresso diário tolerável, definido pela CETESB, também pode ser um valor superestimado e conservador, obtido a partir de dados insuficientes, e majorando o risco por essas vias. Dessa forma, pode-se supor que o risco real em qualquer cenário é ainda menor do que o calculado. Considerando apenas a via de inalação, a meta de remediação com base no risco poderia aumentar para 55 mg/kg; no entanto, recomenda-se o valor de 30 mg/kg a favor da segurança, já que não se sabe determinar com precisão as taxas de absorção e a influência das vias de ingestão e, principalmente, contato dérmico, além da possibilidade de ocorrer transferência entre as fases.

Figura 16 – Contribuição relativa de cada via de exposição para o risco



Assim, as incertezas existentes nessa análise de risco estão associadas, basicamente, aos cenários de exposição, às taxas de transferência dos contaminantes entre os diferentes compartimentos ambientais e aos dados toxicológicos. A primeira diz respeito à dificuldade em controlar e prever todos os cenários potenciais de ocupação e à adoção dos parâmetros de exposição, selecionados a partir de recomendações de órgãos ambientais que utilizam metodologias de risco (CETESB e USEPA) e que geralmente adotam considerações conservadoras (como a utilização de receptores mais sensíveis, em estado de subnutrição (peso corporal de 60kg), por exemplo). Já a segunda envolve as limitações em se estimar a fração dos contaminantes que está suscetível ao transporte/migração, tendo em vista que uma parte considerável do mercúrio pode se encontrar fortemente ligado à fase sólida do solo, bem como da estimativa de valores representativos para as especificidades do cenário em questão, uma vez que os princípios do modelo foram desenvolvidos para outros compostos (como hidrocarbonetos e orgânicos voláteis) e que alguns parâmetros de entrada ou de calibração não foram definidos para o local. A última, por sua vez, foi a fonte predominante de incertezas neste trabalho, já que os dados toxicológicos do mercúrio são, muitas vezes, limitados,

resultando em superestimativa do risco por ingestão e contato dérmico. Além da dificuldade em se determinar a dose absorvida eficaz, também foi necessário utilizar valores de confiabilidade média para a concentração de referência (USEPA, 1995) e baixa/média para a dose de referência (TDI) (CETESB, 2001).

Embora tenha sido adotada uma abordagem diferente, esta análise de risco visa a complementar e atualizar aquela realizada pelo CNEN durante os estudos de diagnóstico ambiental da área contaminada (FEAM, CDTN & CPRM, 2006). Essa considerou cenários de exposição similares, mas com uso restrito da área em relação à ocupação e uma via por ingestão de vegetais cultivados nas imediações da área contaminada, adotando como critério conservador a concentração média daquela. Apesar de essa via ajudar a definir metas de remediação para um uso completamente irrestrito, a atividade de horticultura não é e nem foi realizada na área-objetivo, de forma que se trata de uma abordagem muito conservadora. Os pesquisadores observaram que a única horta existente se localiza a 150 metros da área contaminada (FEAM, CDTN & CPRM, 2006), e, assim, os níveis de mercúrio no solo seriam bem menores que o considerado, mais próximos do *background* local. Da mesma forma, a encosta não é propícia para desenvolver essa atividade no futuro, por dois motivos principais: inexistência de produção agrícola em média/grande escala em toda a região e baixo potencial do local para o cultivo desse tipo de cultura. Assim, associado à baixa absorção do mercúrio elementar por ingestão e a dificuldade em se modelar a conversão entre as fases, essa via não foi considerada neste trabalho. No entanto, ao se considerar a solução conferida para a área, é importante avaliar se esse uso será desejável ou não e adotar as medidas que o restrinjam ou compatibilizem, com níveis de contaminação aceitáveis (RBSL ou SSTL) em acordo. Os resultados e algumas considerações são apresentados no tópico 3.4 da revisão bibliográfica. Observa-se que, na avaliação da CNEN, a meta de remediação (10 mg/kg) foi três vezes menor do que a definida neste trabalho (30 mg/kg) e mais próxima dos valores de intervenção agrícola da deliberação normativa COPAM 02/2010 (12 mg/kg), embora ainda superior aos da CETESB/2014 (1,2 mg/kg), em grande parte devido à contribuição da via de ingestão de vegetais. Também se percebe que, em claro contraste, naquela avaliação não houve ingresso significativo pela via de inalação, predominante neste trabalho.

Neste contexto, percebe-se que os dois estudos de análise de risco realizados nesta área (CNEN (2006) e o presente trabalho) são complementares e demonstra que, devido ao grande número de incertezas associados a esse cenário (condições de contorno complexas e falta de

dados toxicológico para o composto de interesse, por exemplo), mesmo abordagens não muito diferentes podem implicar em resultados bastante diversos. Constata-se, também, a importância da avaliação dos resultados e das incertezas ao final de um estudo neste campo, já que muitas vezes se lida com falta de dados de monitoramento ambiental e sistemas probabilísticos.

Assim, pode-se chegar a três diferentes níveis desejáveis de concentração de mercúrio no solo, para fins de remediação e proteção à saúde humana, de acordo com o critério empregado, apresentados no quadro 8. As metas baseadas em risco podem ser consideradas mais representativas das especificidades do cenário em questão, enquanto que o valor orientador da resolução estadual é suficiente para regularização legal; embora este possa ser insuficiente, geralmente apresenta tendência mais provável a superestimar os efeitos. Uma MRBR menos restritiva, mas tecnicamente justificável, poderia permitir melhor aplicação de recursos com a remediação e a devida proteção à saúde humana. Ressalta-se que esses valores definem apenas níveis relativamente seguros que não resultam em efeitos tóxicos sobre os seres humanos, mas as outras funções ecológicas/físicas do solo podem ser afetadas. Para garanti-las, seria mais aplicável o valor de prevenção da DN COPAM 02/2010, de 0,5 mg/kg, ou a execução de um estudo de análise de risco ecológico para obtenção de um valor mais representativo. Contudo, a região da área contaminada já se encontra impactada e degradada pelo modelo de uso e ocupação instalado historicamente, abrange uma área superficial pequena e, como os recursos econômicos destinados ao gerenciamento de áreas contaminadas geralmente são escassos/limitados, a proteção à saúde humana é o fim mais justificável, nesse cenário específico. Além disso, para a solução adotada, aquelas funções não são de importância, já que o solo será removido e isolado do ambiente em aterro classe I.

Quadro 8 – Metas de remediação para a área contaminada com mercúrio em Descoberto – MG, para diferentes abordagens

Fonte	MRBR	Observações
DN COPAM/CERH 02/2010	12 mg/kg	Valor orientador de intervenção em cenário agrícola, genérico e conservador;
CNEN (2006)	10 mg/kg	Considerando pequeno consumo de vegetais rasteiros/tubérculos cultivados na área.
Este trabalho	30 mg/kg	Uso irrestrito, desaconselhando o cultivo de vegetais rasteiros e tubérculos ou que possam acumular mercúrio na biomassa.

Em análises realizadas nas águas do Ribeirão da Grama foram encontrados poucos indícios de contaminação por mercúrio em níveis prejudiciais à saúde; no entanto, algumas amostras retornaram concentrações acima do valor de orientação do Ministério da Saúde, inclusive algumas coletadas próximas ao antigo ponto de captação para abastecimento público, antes da interrupção (FEAM, CDTN & CPRM, 2006; ALEXANDRE, 2006). Apenas para fins de *screening*, foi realizada uma simulação de risco na ferramenta da USEPA empregada neste trabalho, com a água de abastecimento como meio, criança e adulto residentes como receptores, vias de ingresso por ingestão, inalação e contato dérmico, parâmetros de exposição genéricos e as mesmas doses e concentrações de referência adotadas para o solo. Para uma concentração de 2,8 µg/L (ALEXANDRE, 2006), obteve-se um risco total de 4,77 para a criança e 4,66 para o adulto, dos quais 4,47 era apenas pela via de inalação, possivelmente superestimada, já que se considerou volatilização constante ao longo de todo o tempo médio de exposição. Como RBSL, foi encontrado 0,6 µg/L, inferior ao valor orientador de 1 µg/L da Portaria 2914 do MS, o qual possivelmente é mais confiável. Esses valores, além de serem resultados de uma análise preliminar e simplificada, não devem ser somados aos resultados de risco calculados nesse trabalho, já que os receptores são diferentes (os residentes vizinhos à área contaminada utilizam solução individual a partir de nascente a montante dessa (FEAM, CDTN & CPRM, 2006)). Assim, conclui-se que a medida de interrupção do abastecimento foi adequada e que, para reabilitação do manancial a esse fim, devem ser realizados estudos ambientais e monitoramento minucioso das concentrações de mercúrio nas suas águas, de forma a confirmar a eficácia das medidas de contenção/remediação e a ausência de risco aos consumidores

6 Considerações Finais

Durante a execução desta análise de risco, foi constatado que a falta de dados toxicológicos completos e atualizados em relação aos compostos de mercúrio, associada à dificuldade em se modelar as características específicas extraordinárias dos compostos desse elemento, comprometem a avaliação dos dados de entrada e, por consequência, a confiabilidade dos resultados. As relações matemáticas que permitem o cálculo dos fatores de volatilização, por exemplo, foram desenvolvidas para hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis (USEPA, 1996; USEPA, 2002), que possuem outros mecanismos de interação com o solo, tornando necessário realizar/conferir estudos de validação para se aplicar ao metal. Existem algumas relações alternativas que levam em conta a concentração de saturação no solo, considerando que o restante da massa acima dessa concentração tende a se volatilizar (USEPA, 2002); no entanto, esse parâmetro é de difícil mensuração, e existem outras vias de transporte que o mercúrio pode seguir, como a lixiviação (USEPA, 2002). Por ser fortemente retido no solo, mas ser suscetível a diversas transformações entre as diferentes fases que possuem vias de transporte e exposição diferentes, também é difícil estimar a sua biodisponibilidade, além da sua variação ao longo do tempo. Ainda mais sensíveis são os parâmetros relacionados à toxicidade e toxicocinética do mercúrio, dos quais se carece de muitas informações, como o fator de absorção cutânea e doses de referência que considerem outros efeitos menos estudados desses compostos, além de não levar em conta as transformações dentro do organismo (Nascimento & Chasin, 2001). De fato, encontra-se na literatura conclusões similares, como exposto por Nascimento & Chasin (2001):

“SILBERG, DEVINE (2000) (...) comentam que, de fato, existem falhas nos conhecimentos atuais sobre o mercúrio, que limitam as avaliações de risco, pois os estudos mecanísticos da toxicidade do Hg e do metil mercúrio são baseados em dados de exposição subaguda e de efeitos citotóxicos, e que pouca atenção é dada aos outros efeitos do Hg que não os neurotóxicos. A possibilidade de que a imunotoxicidade induzida pelo mercúrio possa ser um problema de saúde não foi considerada nos estudos de avaliação de risco. De acordo com os autores, a imunotoxicologia é ainda uma ciência relativamente nova, não existindo métodos desenvolvidos de avaliação de risco que levem em consideração os efeitos

imunológicos. Assim, concluem que, em decorrência destas falhas de conhecimento sobre o Hg, é prudente que se observem medidas para minimizar as descargas ambientais do metal e, por conseguinte, a exposição a esses compostos”.

As metodologias de análise de risco toxicológico (assim como as de risco ecológico) são, no entanto, consolidadas e tecnicamente defensáveis, apresentando resultados favoráveis e auxiliando muito o gerenciamento de áreas contaminadas e a avaliação de impactos. Desde a sua proposta inicial, vem sendo gradativamente sugerida e empregada por diversos órgãos ambientais, como a USEPA, WHO, UNEP, CETESB e agências europeias. Através de uma série de procedimentos comuns e critérios similares, podem ser aplicadas às mais diversas situações e cenários, em diferentes níveis de complexidade, observando sempre as especificidades de cada caso. É, ainda, uma tecnologia recente e que apresenta vasto potencial de estudo e desenvolvimento, permitindo também melhorar o conhecimento de diversos fenômenos, interações e aspectos ambientais.

Neste contexto, a ferramenta disponibilizada pela USEPA e aplicada neste trabalho (*RSL Calculator*) foi suficiente para o nível de abordagem e complexidade do problema, utilizando relações consolidadas para cálculo do risco e dos RBSL e permitindo boa aproximação com as condições específicas dos cenários estudados, através da modificação dos parâmetros de entrada (exposicionais, de transporte e toxicológicos) para valores de campo. Também possibilita a construção de um bom número de cenários de exposição e apresenta uma base de dados toxicológicos/físico-químicos extensa e constantemente atualizada. Os resultados ficaram de acordo com o esperado, a partir da revisão bibliográfica, e as incertezas encontradas transcendem a ferramenta utilizada. Assim, foi observado um bom potencial para emprego em procedimentos mais simples de análise de risco (de *tier 1* e, em alguns casos, de *tier 2*, como neste trabalho), ideal para a obtenção de informações preliminares e de *screening* a respeito do risco de determinado evento de contaminação química do meio ambiente e das concentrações seguras. No entanto, em cenários mais complexos ou que requerem simulação avançada de transporte lateral intermeio do *COC* para estimativa da exposição em pontos potenciais, torna-se necessário o emprego de ferramentas mais robustas, ou a sua conciliação com outros procedimentos que visem a atender essas limitações (por exemplo, estudos de transporte para estimativa da concentração em determinado ponto de exposição potencial, seguido pelo emprego desta na calculadora de risco). Por fim, seria ideal a elaboração de

ferramenta/software similar com metodologia e base de dados adaptada e específica às condições nacionais/estaduais, permitindo a redução de incertezas; a CETESB desenvolveu planilhas de cálculo eletrônico com base de dados genérica para o estado de São Paulo, e com opção de inserir valores de campo. Na sua ausência ou para usuários menos avançados de metodologias de risco, no entanto, a utilização minuciosa da calculadora da USEPA com parâmetros específicos ou programação em planilhas de cálculo eletrônico já é suficiente para uma série de aplicações de análise de risco no âmbito nacional.

Tendo em vista todas estas considerações, pode-se supor que a solução adotada pela FEAM para gerenciamento e remediação desta área, isto é, a remoção de toda a camada de solo contaminado e deposição em aterro de resíduos perigosos, está a favor da segurança, frente ao perigo associado a esses compostos e a falta de conhecimentos que permitam mensurar de forma confiável os níveis de risco. A deposição em aterro classe I soluciona a questão da área na qual seria depositado esse material sem trazer riscos mais elevados ao ambiente e à saúde humana. Apesar de que os ensaios de lixiviação realizados por Durão (2010) não classificaram esse solo como resíduo perigoso, seria incoerente dispô-lo em alguma outra região que não recebeu preparação rigorosa. Já o tratamento desse solo para remoção do contaminante, que por um lado permitiria redução do volume de resíduo a ser disposto ou o reaproveitamento do mercúrio em aplicações industriais, resultaria em custos elevados com os quais o estado possivelmente não pode arcar, ainda mais em períodos de recessão econômica como os vividos durante a época desta ação. Além disso, também se observa alta retenção do contaminante pela fase sólida (DURÃO, 2010), o que elevaria os custos a valores ainda maiores, e uma massa total de mercúrio que poderia apresentar pouco retorno financeiro, ainda mais pela tendência de redução das aplicações desse elemento no mercado global (UNEP, 2013; MMA, 2014). No entanto, os custos de disposição em aterros classe I também são substanciais.

Diversos estudos, como o de Durão (2010), vem apontando pela baixa mobilidade do contaminante no meio natural e percebe-se, ainda, que o uso do terreno é limitado; dessa forma, as obras de movimentação de terra podem resultar na ressuspensão/remobilização do elemento no meio, favorecendo novos cenários de exposição, aumentando os riscos (como confirmado nos resultados deste trabalho) e possibilitando novo evento de contaminação (impacto também observado para o caso de tratamento *ex situ*). A restrição de uso e acesso, por si só, associada à decantação da água de drenagem, já permite eliminar o risco em todos

os cenários de ocupação previstos (resultando em índices de 0,21 para criança residente e 0,15 para alguma criança que tramite pelas vizinhanças), se efetuada adequadamente e com durabilidade. Assim, pode-se ponderar se a adoção dessas medidas não seriam suficientes ou mesmo mais racionais enquanto não surgem outras soluções, embora estejam em desacordo com as demandas da ação civil pública movida pelo MPMG, já que requer manutenção e não foi concebida entre as alternativas. Em contrapartida, os níveis de concentração de mercúrio encontrado nas áreas do Ribeirão da Grama fora da encosta contaminada encontram-se acima dos valores usuais de *background*, como se observa nos estudos da FEAM/CDTN/CPRM (2006), Alexandre (2006), Ramos, Castilhos, Egler (2007), Tinôco (2008) e Oliveira (2014), o que indica a provável ocorrência de um efeito de mobilização no passado. No entanto, a ressuspensão associada às obras pode contribuir para agravar esse cenário, além de reduzir a efetividade da medida. Uma alternativa factível seria a alcalinização do solo e a cobertura com camada vegetal adequada, preferencialmente com potencial de acumulação de metais na biomassa, que evita a reemissão de vapores e particulados, reduzindo o espalhamento e exposição, e permite a retirada gradual da massa contaminante (NASCIMENTO & CHASIN, 2001); todavia, essa biomassa não deve ser direcionada ao consumo humano/animal (embora a ingestão de mercúrio metálico não apresente risco, se essa for a forma predominante) ou incinerada ao ar livre, devendo ser devidamente tratada ou nem mesmo removida da região. Seria importante, também, continuar ou aumentar medidas de monitoramento ambiental, principalmente nas águas superficiais e sedimentos do córrego vizinho e do Ribeirão da Grama, para certificar a imobilização do contaminante, e manter os sistemas de retenção/decantação de águas pluviais. Porém, essa solução poderia ir contra algumas das demandas do MPMG, por necessitar de manutenção e não impermeabilizar o solo o suficiente. Cabe avaliar, ainda, a necessidade desses critérios, considerando a mobilidade reduzida do mercúrio na área.

Sugere-se como medidas mitigadoras, caso se opte pela primeira alternativa (remoção do solo), a adoção de técnicas de abatimento da emissão de poeira e vapores, como o humedecimento do solo e/ou emprego de pulverizadores de água ou aspirador, o controle rigoroso da utilização de equipamentos de proteção individual por parte dos trabalhadores e fornecer exame médico aos empregados expostos ao término do serviço.

Por último, também é importante atentar para o risco ambiental do transporte do solo com mercúrio até o aterro de resíduos perigosos selecionado para recebê-lo. Se for realizado de

maneira incorreta, pode expor o motorista do caminhão ou a população das cidades vizinhas, através de vazamento acidentais, além de inserir o contaminante no ecossistema local. No entanto, esse risco tende a ser pequeno frente ao grande volume de solo com baixa presença do metal que será extraído e aos efeitos da atenuação natural. Por critério de segurança, sugere-se que o transporte seja realizado em caminhão com caçamba fechada e devidamente isolada. Deve ser dada atenção, ainda, ao mecanismo de deposição desse material no aterro, para evitar a suspensão de partículas e o aumento das taxas de volatilização do mercúrio elementar, e, novamente, o emprego de equipamentos de proteção individual por parte dos trabalhadores, como exigido por lei.

7 Sugestões

Considerando a baixa ocupação nas vizinhanças da encosta contaminada com mercúrio e o baixo risco que apresenta para a população e receptores potenciais, sugere-se realizar uma avaliação mais profunda das medidas de gerenciamento e das técnicas de remediação cabíveis para a área, considerando dados de custo, eficácia e necessidade de manutenção. A restrição de uso ou a adoção de técnicas para contribuir com a imobilização do metal no solo pode ser suficiente para eliminar os riscos, buscando sempre manter a proteção dos recursos hídricos. As metas de remediação propostas nesse trabalho (de 10, 12 ou 30 mg (Hg) /kg) podem auxiliar no planejamento, ao possibilitar a remoção de um volume reduzido de solo, apenas nas áreas de maior concentração, e proporcionando, assim, redução de custos e aumento da vida útil do aterro de destino. A análise o mapa de distribuição de concentrações permite o cálculo desse volume e locação das obras, devendo se atentar para os usos futuros desejados, definido a partir de análise do custo benefício. Recomenda-se, ainda, que o monitoramento ambiental na área e nas vizinhanças seja continuado independente da medida adotada, principalmente sobre os recursos hídricos, para confirmar a sua eficácia ou permitir a tomada de ações corretivas imediatas. Da mesma forma, é importante garantir a estabilidade geotécnica e geoquímica da área, durante e após a remediação, como é recomendável tecnicamente e como foi sugerido pelo Ministério Público.

Também se sugere o planejamento e controle cuidadoso da obra de remoção de solo contaminado (assim como da logística de transporte e deposição no aterro), se essa for a solução adotada, com jornada de trabalho gradativa e uso compulsivo de EPIs, tanto com as funções de proteção mecânica comuns para obras de movimentação de terra quanto para retenção de gases e partículas respiráveis, de forma a evitar riscos ocupacionais para os trabalhadores.

Outra recomendação importante é realizar um estudo detalhado da especiação do mercúrio na área, buscando determinar os teores de mercúrio inorgânico na forma iônica e os compostos presentes (como cloreto de mercúrio II). Se constatada a presença elevada desses compostos, deve ser realizada análise de risco específica, buscando estudar, também, os efeitos combinados com a forma elementar e o risco total. Como, durante a análise de risco da CNEN (2006), foram encontradas concentrações elevadas de mercúrio em leguminosas cultivadas fora da área interditada, sugere-se que sejam realizados estudos na vizinhança para determinar a origem dessa contaminação, e a necessidade de medidas adicionais.

A ferramenta de calculadora de risco da USEPA apresenta um bom potencial para aplicações simples e de baixo custo em análise de risco em situações menos complexas, com vias de exposição bem delimitadas e pouco transporte lateral intrameio, podendo ser utilizada em estudos de risco preliminares e de *screening* mesmo no cenário nacional/estadual, desde que se utilize a alternativa de parâmetros específicos de campo, quando não se dispõe de ferramentas mais robustas. Sugere-se que sejam realizados estudos futuros para a proposta de metodologias de avaliação de risco plenamente adaptadas às condições e limitações nacionais/estaduais, para a elaboração de bases de dados regionais e para o desenvolvimento de *softwares* ou planilhas eletrônicas para esse fim, como as da CETESB. Como a análise de risco é uma ferramenta que fornece informações de grande relevância tanto para a avaliação de impactos ambientais como para o gerenciamento de áreas contaminadas, recomenda-se que seu uso seja cada vez mais difundido no país, de forma a favorecer o gerenciamento integrado dos passivos existentes no território nacional e proteger a saúde dos seres humanos e a funcionalidade dos ecossistemas.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. A.; SOARES, P. S. M.; MELO, P. F. F. F.; ALVIM, A. C. M. Análise de risco aplicada à gestão de rejeitos: uma revisão aplicada aos depósitos de rejeito próximos à superfície. *Série Gestão e Planejamento Ambiental*, nº 6, CETEM/MCT, 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Chapter 6: Exposure Evaluation: Evaluating Exposure Pathways. In: *Public Health Assessment Guidance Manual*. Atlanta, Georgia. Atlanta: US Department of Health and Human Services. 2005. Disponível em: < <https://www.atsdr.cdc.gov/hac/phamanual/ch6.html>> Acesso em: 22/11/2017.

ALEXANDRE, S. C. Avaliação de Área Contaminada por Mercúrio Total em Descoberto – Minas Gerais. Dissertação de mestrado. Viçosa, UFV, 2005.

ALOS/PALSAR: imagem de satélite (radar). JAXA/METI. Acessado através de ASF DAAC Alaska Satellite Facility. Disponível em: < <http://www.asf.alaska.edu/>> Acesso em: Setembro de 2017

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *RBCA Fate and Transport Models: Compendium and Selection Guidance*. West Conshohocken, ASTM, 1999.

BRASIL, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. D.O.U., nº 53, p. 58-63, Brasília, 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. D. O. U., nº 429, p. 81-84, Brasília, 2009.

CASTILHOS, Z. C.; CASTRO, A. M.; RAMOS, A. S.; LIMA, C. A.; RODRIGUES, A. P. C. Avaliação de Risco à Saúde Humana: conceitos e metodologia. *Série Estudos e Documentos*. CETEM/MCT, 2005.

COMITÊ PARA INTEGRAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL (CEIVAP). Classificação de Solos da Bacia do Rio Paraíba do Sul – COHIDRO. In: Sistema de Informações Geográficas e Geoambientais da Bacia do Rio Paraíba do Sul. Escala 1: 1000000.

COMITÊ PARA INTEGRAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL (CEIVAP). Cobertura Vegetal e Uso da Terra – COHIDRO. In: Sistema de Informações Geográficas e Geoambientais da Bacia do Rio Paraíba do Sul. Escala 1: 250000.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB; 2001.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Avaliação de risco à Saúde Humana. In: Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. CETESB, 2006.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Decisão de diretoria nº 045/2014/e/c/i, de 20 de fevereiro de 2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências. Diário Oficial do Estado de São Paulo, nº 124, p. 53, 21/02/2014.

COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS (CEMIG). Atlas Eólico: Minas Gerais. Belo Horizonte, Cemig, 84 p., 2010.

DURÃO JÚNIOR, W. A. Especiação, Quantificação, Distribuição e Transporte de Mercúrio em Solos Contaminados do Município de Descoberto, Minas Gerais. Tese de doutorado. Belo Horizonte, UFMG, 2010.

FEAM, CDTN e CPRM - Fundação Estadual do Meio Ambiente; Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Diagnóstico da contaminação ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002. Belo Horizonte, 2005.

FEAM, CDTN e CPRM - Fundação Estadual do Meio Ambiente; Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Capítulo 4: Análise de Risco. In: Diagnóstico da contaminação ambiental em Descoberto, Minas Gerais, em decorrência do afloramento de mercúrio em dezembro de 2002 – Relatório Final. Belo Horizonte, 2006.

Fitzgerald, W.F. & Lamborg, C.H. *Geochemistry of Mercury in the Environment*. Amsterdam, Elsevier Ltd., 2003.

GROUNDWATER SERVICES, INC (GSI). *RBCA Tool Kit for Chemical Releases: Software Guidance Manual*. Houston, GSI, 2000.

HURSH, J. B.; CLARKSON, T. W.; MILES, E. F.; GOLDSMITH, L.A. Percutaneous absorption of mercury vapor by man. *Archives of Environmental Health*, 44, p. 120–127, 1989.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENC (IAEA). *Safety assessment for near surface disposal of radioactive waste*. Safety Guide No. WS-G-1.1, IAEA, Vienna, 1999b.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). Appendix B. *Toxicity Assessment Overview*. In: *Decision Making at Contaminated Sites: Issues and Options in Human Health Risk Assessment*. RISK-3. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Risk Assessment Team, 2015.

INSTITUO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Expectativa de vida da população (2017)*. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/sociais/populacao.html> Acesso em: Outubro de 2017.

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

LACERDA, L.D. Contaminação por mercúrio no Brasil: Indústria vs garimpo. *Química Nova* 20: 196-199. 1997^a.

LACERDA, L.D. Evolution of mercury contamination in Brazil. *Water, Air & Soil Pollution* 97: 247-255. 1997^b.

LACERDA, L.D. & MARINS, R.V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration* 58: 223-229, 1997

LOHMAN, K., SEIGNEUR, C., GUSTIN, M. & LINDBERG, S. Sensitivity of the global atmospheric cycle of mercury to emissions. *Applied Geochemistry* 23, 454-466, 2008.

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

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS). Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, Ministério da Saúde, 2011. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html Acesso em: 22/11/2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Diagnóstico Preliminar sobre o Mercúrio no Brasil. Brasília, MMA, 2013.

MINISTÉRIO PÚBLICO DE MINAS GERAIS (MPMG). Inquérito Civil nº MPMG-0629.03.000001-8. Ação Civil Pública – Contaminação por Mercúrio em Descoberto. MPMG, 2014.

MELAMED, R., VILLAS BÔAS, R. C. Mecanismos de Interação Físico-Química e Mobilidade do Mercúrio em Solos, Sedimentos e Rejeitos de Garimpo de Ouro. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2005. Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas.. D. E. – “Minas Gerais”, Belo Horizonte, 2005.

MOREIRA, J.C. & PIVETTA, M. Human and environmental contamination by mercury from industrial uses in Brazil. *Water Air Soil Pollution* 97: 241-246, 1997.

NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos. In: Série Cadernos de Referência ambiental, v. 1. Salvador, Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001.

OLIVEIRA, G. A. Avaliação dos níveis atuais de mercúrio total em área contaminada no município de Descoberto – MG. Dissertação de mestrado. Juiz de Fora, UFJF, 2014.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (UNEP). Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland, 2013.

RAMOS, A. S.; CASTILHOS, Z. C.; EGLER, S. G. Avaliação ecotoxicológica de solo contaminado por mercúrio metálico utilizando o oligoqueta *Eisenia foetida*. In: XIV Jornada de Iniciação Científica. Rio de Janeiro, CETEM, 2007.

SCHLUTER, K. Review: evaporation of Hg from soils. Na integration and synthesis of current knowledge. Environ. Geology, v.39, p.249-271, 2000.

SILBERG, E.K.; DEVINE, P.L. Mercury – we are studying the right endpoints and mechanisms? Fuel Processing Tech., v. 65-66, p. 35-42, 2000.

SILVA, A.P., ALBUQUERQUE, G.S. & BARRETO, M.L. The “garimpo” problem in the Amazon region. In: Chemistry of the Amazon. Biodiversity, Natural Products and the Environmental Issues. American Chem. Soc. Symposium Series, p. 281-294, 1995.

TINÔCO, A. A. P. Avaliação de Contaminação por Mercúrio em Descoberto – MG. Dissertação de mestrado. Viçosa, UFV, 2008.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/540/1-89/003. Washington, D.C. Dezembro, 1989.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Mercury, elemental (CASRN 7439-97-6). In: Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, D.C., USEPA, 1995. Disponível em: <

https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=370> Acesso em: 22/11/2017.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Mercuric chloride (CASRN 7487-94-7). In: Integrated Risk Information System (IRIS). Washington, D.C., USEPA, 1995. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0692_summary.pdf#nameddest=rfd> Acesso em: 06/12/2017.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Soil screening guidance: Technical background document. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA/540/R-95/128. Washington, D.C. Maio, 1996.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency, 2002.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Overview of IRIS Human Health Effect Reference and Risk Values. Reading Packet HBA 202. Basics of Human Health Risk Assessment (HBA) Course Series. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency, 2010.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Regional Screening Levels (RSLs) - User's Guide (June 2017). Washington, D.C, United States Environmental Protection Agency, 2017. Disponível em: <<https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide-june-2017>> Acesso em: 22/11/2017.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). RSL Calculator.). Washington, D.C, United States Environmental Protection Agency, 2017. Disponível em: <https://epa-prgs.ornl.gov/cgi-bin/chemicals/csl_search> Acesso em: 22/11/2017.

VILLAS BÔAS, R.C. The problem in the Amazon due to gold extration. J. Geochem. Exploration, v. 58, p. 217-222, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Inorganic Mercury. Environmental Health Criteria, n. 118, 168 p., Geneva, 1991

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects. Concise International Chemical Assessment Document 50. Geneva, WHO, 2003.