

Avaliação de risco à saúde humana por contaminação natural de arsênio nas águas subterrâneas e nos solos da área urbana de Ouro Preto (MG)

Evaluation of risk to human health by natural arsenic contamination in groundwater and soils from the urban area of Ouro Preto (MG)

José Augusto Costa Gonçalves¹ e Jorge Carvalho de Lena²

¹Departamento de Geologia, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo - UFES, Alto Universitário s/n, Caixa Postal 16, CEP 29500-000, Alegre, ES, BR (jose.goncalves@ufes.br)

²Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP, Ouro Preto, MG, BR (jorge.carvalho@degeo.ufop.br)

Recebido em 16 de julho de 2012; aceito em 02 de abril de 2013

Resumo

Na avaliação da exposição humana à contaminação natural por arsênio (As) das águas subterrâneas e solos na área urbana da cidade de Ouro Preto, MG), nos bairros Piedade, Taquaral, Padre Faria, Alto da Cruz, Antônio Dias e Barra, foram estimados, para as crianças e adultos residentes nesses locais: (i) os valores das doses de ingestão diárias (DID) de As; (ii) os valores para os quocientes de risco (QRs) e (iii) o incremento da probabilidade de se desenvolver câncer ao longo da vida (RC), com teores médios de As encontrados nas águas subterrâneas, variando entre 10 e 77 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e, nos solos, de 332,75 e 656 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Palavras-chave: Ouro Preto; Arsênio; Avaliação de risco; Solo contaminado; Água subterrânea.

Abstract

This study was performed so as to make an assessment of human exposure to natural contamination by arsenic (As) in groundwaters and soils in the urban area of Ouro Preto, MG), Brazil, specifically in the Piedade, Taquaral, Padre Faria, Alto da Cruz, Antônio Dias, and Barra neighborhoods. In this study, the following items were estimated for the children and adult residents in these locations: (i) the values of daily ingested doses (DID) of As; (ii) the values for risk quotients (QRs) and (iii) the increase of the probability of developing cancer throughout life (RC), with mean content of As found in groundwaters varying from 10 to 77 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and, in the soils, from 332.75 to 656 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Keywords: Ouro Preto; Arsenic; Risk assessment; Contaminated soil; Groundwater.

INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais relevantes nas esferas internacional e nacional é a existência de áreas contaminadas, em função da sua complexidade e, principalmente, devido às implicações sobre a saúde da população. Para que uma área seja caracterizada e definida como contaminada, deve-se tomar como base a ocorrência de substâncias em concentrações que possam causar riscos de efeitos relevantes à saúde humana, denominadas de Valores de Intervenção CETESB (2001). Uma importante recomendação da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2001) salienta que todos os países deveriam implementar um sistema de cadastramento para áreas contaminadas, dentro de um programa de gerenciamento ambiental, privilegiando as políticas públicas de controle e monitoramento de todas as atividades em geral que possam provocar impactos à saúde humana.

Para a criação de um eficiente Sistema de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, a CETESB propõe que se estude, de maneira detalhada, a etapa de Avaliação do Risco, que está integrada a esse sistema, como também a determinação dos valores de intervenção para definição de uma área como sendo contaminada. No contexto das áreas contaminadas, a avaliação de risco pode ser entendida como um processo para identificar e avaliar os riscos reais e potenciais que a alteração da qualidade do solo e/ou de água pode causar à saúde humana e a outros organismos vivos (CETESB, 1999). Dessa forma, a tendência internacional — e brasileira, ainda de forma lenta — é a utilização da Avaliação do Risco (AR) à saúde humana, para o estabelecimento das metas cabíveis, com base no cenário e vias ou rotas de exposição específica das áreas contaminadas.

Na década de 1980, a agência ambiental dos Estados Unidos – *Environmental Protection Agency* (U.S.EPA) propôs uma metodologia para se determinar o risco e, conseqüentemente, as metas de remediação para os cenários americanos com exposição humana a substâncias tóxicas. A metodologia permite calcular a dose de ingresso que atinge o ser humano por meio de diferentes vias, tendo por base os parâmetros de exposição específicos do cenário em estudo.

O documento base de avaliação do risco é intitulado *Risk Assessment Guidance for Superfund, Part A, Human Health Evaluation Manual* (U.S.EPA, 1989), emitido pela agência ambiental. Esse documento foi posteriormente complementado por meio de outras publicações, tais como: *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part B* (U.S.EPA, 1991a), *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part C, Risk Evaluation of Remedial Alternatives Interim* (U.S.EPA, 1991b), *Supplement to Part A: Community Involvement in Superfund Risk Assessments* (U.S.EPA, 1999), *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part D, Standardized Planning, Reporting and*

Review of Superfund Risk Assessment Interim, September 2001 (U.S.EPA, 2001b), *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment Final* (U.S.EPA, 2001a).

A AR é o processo de estimativa da probabilidade de ocorrência de um determinado acontecimento e da provável magnitude de efeitos adversos (em termos de segurança, saúde e ecologia), durante um determinado período de tempo. A AR é uma ferramenta utilizada para estimar o perigo à saúde humana e ao meio ambiente — considerados bens a proteger — que certas substâncias podem causar em determinadas situações, como também para tomar decisões, elaborar programas de remediação e avaliar áreas contaminadas (LaGrega, Buckingham, Evans, 1994).

Na AR, o principal objetivo é a identificação e a quantificação dos riscos à saúde humana, decorrentes de uma área contaminada, uma vez que a saúde humana e a segurança da população têm prioridade sobre os bens a proteger expostos.

Considera-se risco à saúde a existência de elementos tóxicos no ambiente, potencializada pela quantidade total do elemento, sua toxicidade e biodisponibilidade (Brown, Foster, Ostergren, 1999).

Quanto ao arsênio (As), a principal rota de exposição de humanos é o consumo de águas contaminadas e a ingestão involuntária de solos por adultos e crianças que têm contato frequente com o solo, em regiões com a presença de teores elevados do elemento (Cohen et al., 1998; Rodríguez et al., 1999; Hemond e Solo-Gabriele, 2004; Kwon et al., 2004). As rotas de exposição ao As via inalação e absorção dérmica, se comparadas com a ingestão, são consideradas insignificantes (Know et al., 2004; De Miguel et al., 2007).

GEOLOGIA

A área de estudo está inserida regionalmente na porção sudeste do Quadrilátero Ferrífero, o qual compreende uma área de 7.200 km², localizada na porção centro-sul do Estado de Minas Gerais.

A constituição geológica da cidade de Ouro Preto, MG, compreende um conjunto de rochas metassedimentares e metavulcânicas pertencentes aos Supergrupos Minas e Rio das Velhas (Alkmin e Marshak, 1998; Figura 1).

A seção estratigráfica da área de estudo é formada pelas seguintes unidades, da base para o topo: metapelítica sericítica; quartzítica; metapelítica carbonosa; ferrífera bandada e carbonática dolomítica.

Tais unidades correspondem, respectivamente, ao Grupo Nova Lima, Formação Moeda, Formação Batatal, Formação Cauê e Formação Gandarela, Formação Cercadinho, Grupo Sabará e Coberturas Lateríticas, de acordo com

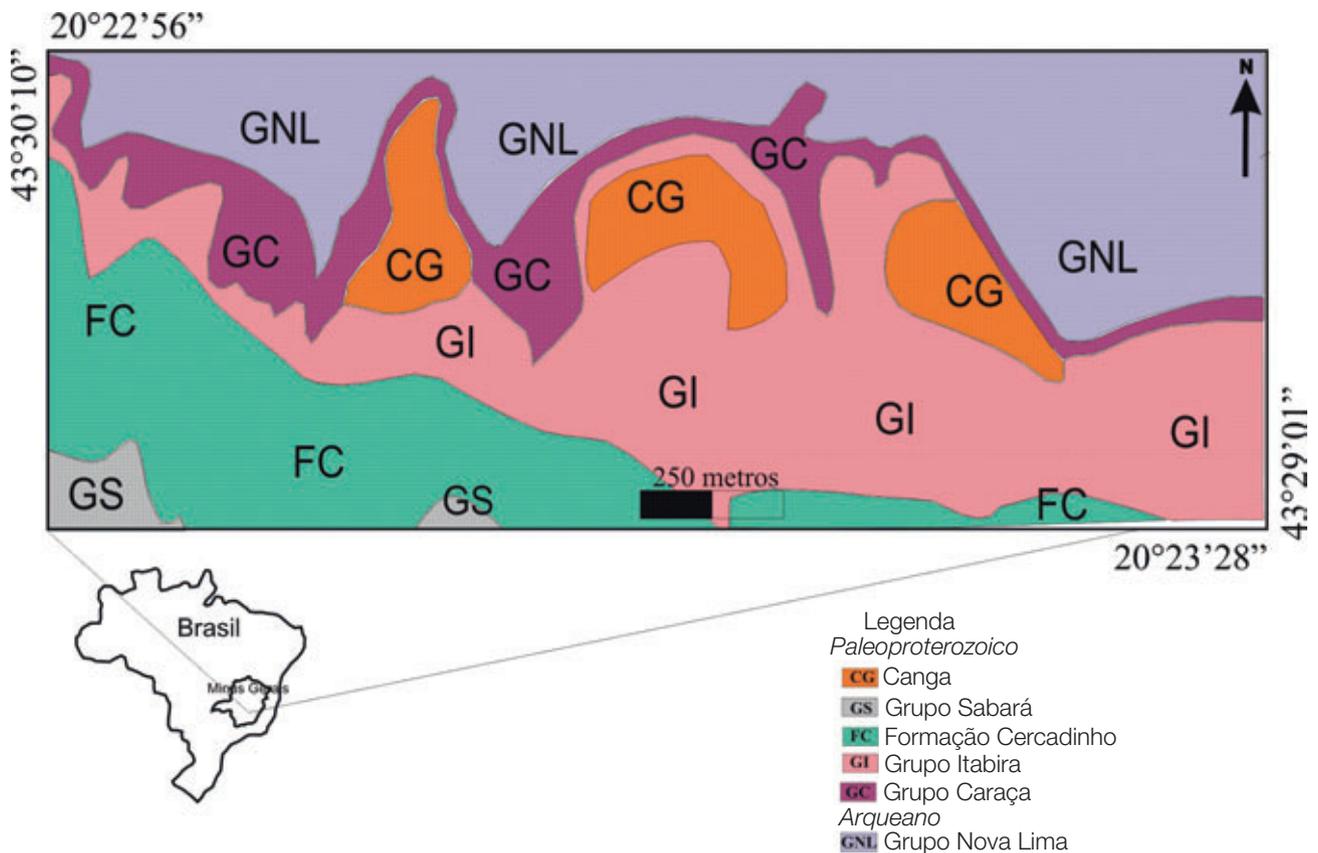


Figura 1. Mapa geológico da área de estudo, modificado de Barbosa (1969) e Quade (1982).

Dorr II (1969). A distribuição dessas unidades ocorre em camadas contínuas, apresentando variações verticais.

- Grupo Nova Lima: suas rochas afloram ao norte de Ouro Preto, apresenta uma grande diversidade litológica, embora os tipos dominantes sejam: clorita-filito e xisto, quartzo-clorita e quartzo-clorita-sericita filito e xisto quartzito sericítico. Esta unidade ocorre nas porções mais altas da serra, a norte e noroeste da área, principalmente no bairro das Lages. As rochas desta unidade encontram-se intensamente intemperizadas.
- Grupo Caraça: localmente, é representado pela Formação Moeda, que constitui a unidade basal do Supergrupo Minas e limita-se por discordância angular e erosional com o Super Grupo Rio das Velhas e por contato normal com a Formação Batatal superior (Dorr II, 1969). A Formação Moeda é constituída por fácies de granulação grosseira (quartzitos sericíticos, conglomerados e filitos) e fácies de granulação fina (filito), todas essencialmente quartzosas. No Grupo Caraça, também é encontrada a Formação Batatal, que ocorre superficialmente e de forma contínua a noroeste

da área, quase sempre encoberta pelos itabiritos. É composta por sericita xisto carbonoso e filito carbonoso.

- Grupo Itabira: é composto predominantemente de sedimentos químicos, sendo constituído por duas formações, a Formação Cauê e a Formação Gandarela. A primeira é constituída pelo itabirito, rocha finamente laminada, composta de bandas de quartzo granular e ferro (nas formas de hematita, magnetita e martita) e pelo itabirito dolomítico, no qual, geralmente, o dolomito substitui o quartzo (IGA, 1995). A espessura do Itabirito Cauê pode atingir até 200 m na área de estudo, segundo informações e seções geológicas disponíveis (Dorr II, 1969). Esta unidade ocorre em uma faixa SE-NW, formando escarpas em grandes blocos pontiagudos. A segunda é composta de camadas dolomíticas e calcíticas com mármore, filito dolomítico e formações ferríferas dolomíticas. Ocorre exclusivamente na região do bairro Antônio Dias, em camadas com espessura de cerca de 10 m.
- Grupo Piracicaba: é representado pela Formação Cercadinho, constituída de quartzitos ferruginosos,

quartzitos, filitos ferruginosos e dolomitos. Na área de estudo, a formação mostra contatos de falha principalmente com a Formação Sabará. Segundo Dorr II (1969), a diversidade da sequência litológica e a presença de quartzito ferruginoso e de filito prateado são os aspectos distintivos da formação.

- Grupo Sabará: é constituído por clorita-xistos, grauvas, conglomerados e quartzitos. Em alguns locais, a rocha tem um aspecto de tufos ou parece um aglomerado vulcânico. O limite superior desta formação é uma superfície de erosão.
- Canga (Cobertura laterítica): é formada por uma crosta ferruginosa sobre os itabiritos da Formação Cauê e da Formação Gandarela. Ocorre mais frequentemente em platôs ou encostas.

HIDROGEOLOGIA: OS SISTEMAS AQUÍFEROS

Em decorrência da constituição geológica da área de estudo, verifica-se a presença predominante de aquíferos do meio fissural. O alto grau de compactação e foliação dessas rochas as torna de baixa permeabilidade primária, caracterizando-as pela ausência ou presença muito reduzida de espaços vazios. Contudo, algumas litologias apresentam boa porosidade, podendo funcionar como aquíferos granulares ou granulares-fissurais, em decorrência da grande densidade de superfícies de fraturas, aliada à ação dos processos de intemperismo e lixiviação das rochas. Apesar disso, esses aquíferos ainda mantêm a heterogeneidade e anisotropia como características fundamentais dos meios fissurais (IGA, 1995).

Além dos aspectos relacionados à permeabilidade, os sistemas aquíferos foram agrupados e individualizados considerando-se o ambiente geológico da área de estudo, em função do caráter litológico predominante. Assim, foram identificadas três categorias de sistemas aquíferos: um meio granular, caracterizado por mantos de alteração e coberturas detríticas indiferenciadas, um meio granular-fissurado, constituído pelas rochas itabiríticas, e um meio fissural, representado pelas rochas xistosas e quartzíticas (Figura 2).

A ORIGEM DO As

A presença do As nas águas e solos se deve à ocorrência desse elemento nas coberturas intemperizadas oxidadas, nas rochas mineralizadas e enriquecidas de corpos de minérios sulfetados encontrados em afloramentos e nas paredes das minas abandonadas, sendo representado, principalmente, pela arsenopirita, pirita e pirrotita, observadas em toda a área de estudo (Gonçalves et al., 2010).

Os processos intempéricos atuantes sobre os corpos de minério e em suas coberturas detríticas promovem a oxidação dos sulfetos existentes. O processo de oxidação atua de forma mais intensa na zona de aeração (superfície e subsuperfície), e com menor intensidade em veios, fissuras e fraturas dos aquíferos profundos (Gonçalves et al., 2010). A partir dessa oxidação, que é realizada por meio de processos inorgânicos ou bióticos (Nordström e Southam, 1997), ocorre a liberação do As, tanto do manto superficial alterado, quanto das rochas mineralizadas.

É por meio da oxidação da arsenopirita, mineral sulfetado mais comum de As (Smedley e Kinniburgh, 2002), que se dá a liberação do elemento para o ambiente (Plumlee, 1999). Nesse processo oxidativo, é formado um invólucro ou uma camada superficial sobre o mineral autigênico, fato este constatado em experimentos com a arsenopirita (McGuire et al., 2001; Richardson e Vaughan, 1989). Essa camada oxidada é constituída principalmente por minerais secundários de As, como a escorodita, que possivelmente é o arsenato mais comum (Alpers et al., 1994).

Na área estudada, verifica-se a presença marcante da arsenopirita, muitas vezes como principal sulfeto das mineralizações auríferas, tanto em rochas frescas e intemperizadas, quanto em superfície e subsuperfície. Na região dos bairros das Lajes e Alto da Cruz, a mineralização aurífera encontra-se nos veios de quartzo, turmalina e arsenopirita que cortam os quartzitos da base do Supergrupo Minas (Cavalcanti, 1999; Borba, 2002). No bairro Antônio Dias, na mina do Chico Rei, localizada topograficamente abaixo das Lajes, a mineralização ocorre principalmente em filitos carbonosos, onde o ouro está associado ao turmalinito, aos veios de quartzo-arsenopirita com turmalina e mica branca, esta com porções maciças de arsenopirita, apresentando, ainda, veios de quartzo-pirita-calcopirita e veio de quartzo bandado com arsenopirita (Cavalcanti, 1999; Borba, 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

A área urbana – os bairros

A área de estudo tem cerca de 2 km², entre os bairros Piedade, Taquaral, Padre Faria, Antônio Dias, Alto da Cruz e Barra. Como esses bairros apresentam características comuns, do ponto de vista arquitetônico e socioeconômico, considerando-se também a distribuição dos pontos de amostragem de solos e de água analisados, a área foi dividida em três setores assim denominados: Setor PD-T (bairros Piedade e Taquaral), Setor PF-AC (bairros Padre Faria e Alto da Cruz) e Setor AD-B (bairros Antônio Dias e Barra) (Figura 3).

As residências desses bairros são, na sua maioria, de tamanho pequeno, constituídas de quatro cômodos.

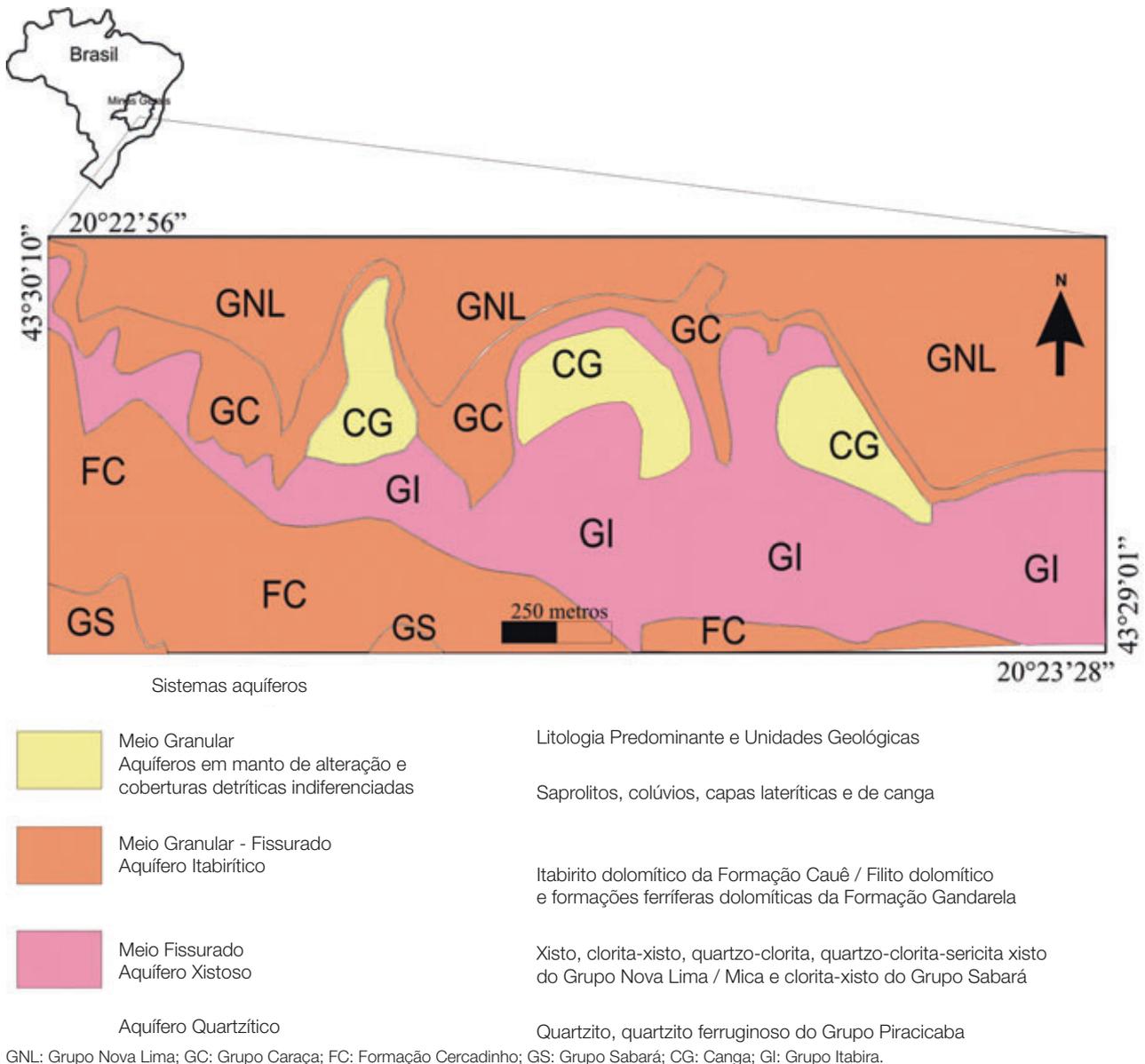


Figura 2. Mapa de sistemas aquíferos da área de estudo.

As portas são voltadas diretamente para a rua, e as janelas são pequenas. As coberturas das casas são de telhas de barro, embora algumas já tenham sofrido modificações, tais como aumento do número de cômodos, construção de forros ou lajes, varandas e mudança das telhas originais. Muitas das casas são geminadas e têm pequenos quintais, com pequenas áreas de cultivo familiar e criação de galinhas.

As ruas são todas calçadas com pedras variadas; quase não há calçadas entre as ruas e as casas. Quando se observam as ruas transversais, verifica-se que elas são estreitas, sem calçamento. Os moradores do local as denominam de becos e não há indicação de nomes ou números. Nessas

áreas, também existem residências com padrão sanitário e ambiental precários.

Análises realizadas

Foram coletadas 21 amostras de solo na área urbana da cidade de Ouro Preto, especificamente nos bairros Padre Faria, Piedade, Taquaral, Antônio Dias e Alto da Cruz (Figura 3). Os pontos de amostragem foram dispostos de forma a não se distanciarem mais que 150 m. As amostras coletadas foram compostas de 4 subamostras retiradas dos pontos de amostragem, dentro de um círculo de 5 m de diâmetro. A amostragem

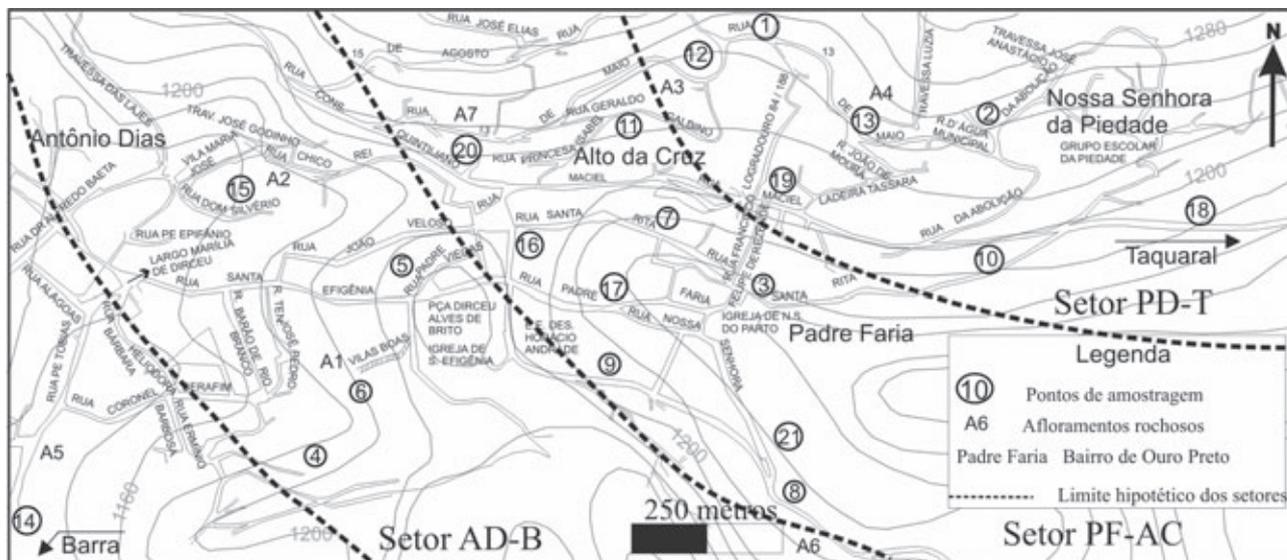


Figura 3. Mapa de pontos de amostragem de solos na área urbana de Ouro Preto, MG.

foi realizada com trado de aço inox até a profundidade de 10 cm.

Cada amostra foi composta de aproximadamente 2,0 kg. Todas foram quarteadas e, de cada quarto, foram retiradas subálquotas de aproximadamente 100 g, até preenchimento do volume dos frascos de amostragem, os quais foram identificados com etiquetas.

Para as análises da composição química das amostras de solo, utilizou-se fluorescência de raios X (XRF79C – Fusão com tetraborato de lítio); para as análises de arsênio total, o método usado foi por geração de hidretos (AAS/HAS14B), todas realizadas nos laboratórios da SGS – Geosol em Belo Horizonte, MG.

Nas análises de água, o método utilizado de especiação do As foi voltametria de onda quadrada. Os experimentos voltamétricos foram realizados em um polarógrafo Metrohm – modelo 757 VA Computrace, monitorado por um microcomputador e dotado de um eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio, um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3 mol.L⁻¹ e um eletrodo auxiliar de platina.

Os reagentes utilizados são todos de pureza para análise (P.A.) (Merck), e a água utilizada é ultrapurificada, tendo condutividade da ordem de 0,05 µS. As soluções-padrão, de 5 a 500 ppb em As(III) e de 2,5 a 150 ppb em As(V), foram obtidas a partir de soluções-estoque contendo 1.000 ppm da respectiva espécie. O meio-suporte constituiu-se de HCl 1 mol.L⁻¹ e 45 mg.L⁻¹ de Cu(II) para o As(III) ou 400 mg.L⁻¹ de Cu(II) para o As(V). Como o As(V) não é polarograficamente ativo, antes de cada medida foi previamente reduzido a As(III), adicionando-se 500 µL de solução 0,032 mol.L⁻¹ de tiosulfato de sódio a 25 mL de solução-padrão ou de amostra natural, conforme sugestão de Ferreira e Barros (2002). A temperatura

ambiente foi mantida em cerca de 22°C. As amostras de águas naturais foram coletadas em pontos de captação da cidade de Ouro Preto.

Cada medida foi realizada em triplicata, utilizando-se varreduras de potencial de -0,50 a -0,90 V, com pulsos de onda quadrada. Antes de cada varredura, realizou-se uma etapa de deposição superficial de um composto de As, que efetivamente é a espécie eletroativa, conforme descrição de Li e Smart (1996). Essa etapa teve duração de 3 minutos e foi executada sob agitação do meio. Após cada etapa de deposição, ocorreu um período de tempo de repouso (tempo de equilíbrio), e a varredura de potencial foi então realizada sem a agitação do meio. A Tabela 1 mostra as condições instrumentais utilizadas para a análise de cada espécie.

Avaliação de risco

Para a AR à saúde humana, foram cumpridas as seguintes etapas:

- Coleta, avaliação e análise de dados sobre a área de estudos (identificação e caracterização do agente tóxico e formulação de modelo conceitual);
- avaliação e análise sobre a liberação do contaminante (identificação da população exposta, identificação das potenciais vias de exposição, estimativa das concentrações de exposição para cada via e estimativa de dose administrada específica para cada via);
- avaliação e coleta de informações toxicológicas qualitativas e quantitativas do contaminante;
- caracterização do potencial de ocorrência de efeitos adversos à saúde por meio da estimativa de risco de câncer e estimativa de quociente de risco para efeitos não cancerígenos.

Tabela 1. Condições instrumentais para a análise das espécies inorgânicas de arsênio (As).

Parâmetro	As(III)	As(V)
Potencial de deposição	-0,4	-0,4
Tempo de equilíbrio	15 s	8 s
Frequência	90 Hz	90 Hz
Salto de potencial	0,002 V	0,002 V
Amplitude de salto	0,04 V	0,04 V
Velocidade de agitação	1.800 rpm	1.200 rpm
Tamanho da gota de Hg	0,50 mm ²	0,30 mm ²
Tempo de purga	10 min	10 min

Hg: mercúrio.

Para a AR à saúde humana, foram empregadas as orientações utilizadas pela CETESB (2001), obtendo-se uma estimativa numérica de risco à saúde humana em função da exposição a uma contaminação ambiental. Essas estimativas são apresentadas como um índice numérico que relaciona os potenciais riscos à saúde humana.

Com um intuito meramente comparativo e validativo, foi realizada uma segunda AR utilizando-se o *software* RISC 4.0 (2001), o qual é um modelo matemático unidimensional desenvolvido para simular o transporte e a transformação dos contaminantes. Esse modelo pode ser usado para simular os riscos à saúde humana (carcinogênicos e não carcinogênicos) em decorrência dos níveis de exposição e das características do meio físico, possibilitando estimar os níveis aceitáveis dos contaminantes baseados no risco (Spence e Walden, 2001).

Em ambas as metodologias, os cálculos têm como base o procedimento descrito no *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) – Volume I – Human Health Evaluation Manual (Part A)* (U.S.EPA, 1989).

Na Tabela 2, são discriminados os critérios e parâmetros populacionais utilizados pelos modelos RISC 4.0 e CETESB para a realização dos cálculos da AR à saúde humana em um cenário residencial.

RESULTADOS

Os teores de As encontrados nos solos e nas águas subterrâneas da área de estudo são apresentados na Tabela 3, juntamente com valores de controle e referência do contaminante, definidos e determinados por órgãos ambientais nacionais e estrangeiros. Os teores de As nos solos e nas águas são extremamente elevados quando comparados com os valores estabelecidos para prevenção e investigação pelos órgãos ambientais para áreas residenciais.

Para os solos, a Resolução CONAMA 420, de 28 de dezembro de 2009, estabelece 15 mg.kg⁻¹ como Valor de Prevenção para o As e 55 mg.kg⁻¹ como Valor de

Investigação em área residencial e para o Estado de Minas Gerais, de acordo com a Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011, os valores seriam os mesmos, considerando-se ainda para o estado mineiro o Valor de Referência de Qualidade (VRQ) de 8 mg.kg⁻¹. Entretanto, verifica-se a partir da Tabela 3 que, em toda área de estudo, os referidos valores normativos são bem inferiores aos encontrados.

Tanto no âmbito federal (Resoluções do CONAMA 396, de 3 de abril de 2008, e 420, de 28 de dezembro de 2009), como no âmbito estadual (Deliberações Normativas do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) nº 2, Anexo 1, de 8 de setembro de 2010, e nº 166, Anexo Único, de 29 de junho de 2011), é estabelecido para o As encontrado nas águas subterrâneas o Valor de Investigação (VI) de 10 µg.L⁻¹.

É relevante salientar que, conforme o Artigo 21 da primeira resolução supracitada, os órgãos ambientais e da saúde deverão promover a implementação de áreas de restrição e controle do uso das águas subterrâneas, em caráter excepcional e temporário, quando, em função da condição da qualidade, houver a necessidade de restringir o uso ou a captação da água para proteção da saúde humana.

Para a identificação das rotas de exposição das populações ao As, foram considerados os hábitos e costumes dos moradores potencialmente expostos, a natureza do contaminante e as características do meio físico.

Foram quantificadas a magnitude, a frequência e a duração da exposição, para cada caminho de exposição. A quantificação da exposição foi realizada pelo cálculo do ingresso do contaminante no organismo humano.

A exposição é definida como o contato de um organismo com um composto químico ou contaminante. Se a exposição ocorre ao longo do tempo, a exposição total é expressa pela taxa de exposição média por unidade de tempo ou pode ser expressa em função da massa corporal.

O cálculo da dose diária de exposição é feito para todas as substâncias em um ponto de contato de rota identificada como significativa. A dose é expressa em quantidade da substância (mg) em contato com o corpo por unidade de massa corporal (kg) por unidade de tempo (dia). Na Tabela 4, são mostrados os critérios considerados para mensurar ou estimar a intensidade, a frequência e a duração da exposição de um organismo ao As presente no ambiente. O somatório de cada dose absorvida em cada uma das rotas de exposição fornecerá a dose total do As para os organismos considerados (Roberts e Alberthy, 1996).

Na Tabela 5, são apresentados os resultados da estimativa dos valores das doses de ingestão diária (DID) de As por crianças em cenário residencial. Em solos contaminados por As, Pouschat e Zagury (2006) encontraram valores de doses de ingestão diária do contaminante entre 0,05 a 0,32 µg.kg⁻¹ por kg de massa corpórea por dia (média de

Tabela 2. Parâmetros relacionados às substâncias químicas, parâmetros de exposição das populações e variáveis de tempo na comparação dos métodos empregados neste estudo.

	RISC 4.0		CETESB	
	Criança	Adulto	Criança	Adulto
Tempo médio de vida (anos)	15	70	15	70
Massa corpórea (kg)	15	70	15	60
Frequência de exposição ao solo (eventos/ano)	130	40	365	365
Tempo de exposição ao solo (anos)	6	9	6	24
Taxa de ingestão de solo (mg/dia)	90	40	200	100
Fração ingerida da fonte (biodisponibilidade)	1	1	1	1
Área da superfície da pele (cm ²)	6.800	18.400	–	–
Área da superfície da pele disponível para contato (cm ²)	0,13	0,11	0,32	0,86
Fator de aderência do solo à pele (mg/cm ²)	0,2	0,2	1,45	1,45
Frequência de exposição à água (eventos/ano)	350	350	365	365
Tempo de exposição à água (anos)	6	9	6	24
Taxa de ingestão de água (mg.dia ⁻¹)	0,5	1,1	1	1
Tempo de exposição durante o banho (h/dia)	0,12	0,12	Específico para o cenário avaliado	
Fator de retenção no pulmão	1	1	-	-
Taxa de inalação durante o banho (m ³ /h)	0,6	0,6	15	22
Volume de água no banho (m ³)	5,2	5,2	–	–
Temperatura da água (°C)	45	45	–	–
Diâmetro das gotas de água no chuveiro (cm)	0,1	0,1	–	–
Tempo de queda das gotas de água do chuveiro (s)	2	2	–	–

Tabela 3. Teores de arsênio (As) total, inorgânico – nos solos e em águas subterrâneas – e comparação com valores orientadores para proteção da saúde humana.

	Valores de As	
	Solos (mg.kg ⁻¹)	Água subterrânea (µg.L ⁻¹)
CETESB, COPAM e CONAMA (Valor de Prevenção/Valor de Intervenção)	15,00/55,00	10,00
CCME (Canadá)	12,00	
U.S.EPA (Estados Unidos)	0,40	
VROM (Holanda)	55,00	
Latossolos (Teores Naturais de As em Minas Gerais – Caires, 2009)	12,21 ¹ ; 12,24 ² ; 39,19 ³ ; 42,57 ⁴ ; 17,72 ⁶ ; 13,41 ⁷ ; 10,14 ⁸ ; 12,89 ⁹	
Cambissolos (Teores Naturais de As em Minas Gerais – Caires, 2009)	1,08 ¹ ; 2,03 ² ; 17,42 ⁸	
Argissolos (Teores Naturais de As em Minas Gerais – Caires, 2009)	21,25 ¹ ; 80,32 ⁴ ; 93,80 ⁵ ; 43,07 ⁷ ; 229,55 ⁸	
Setor Piedade-Taquaral	925,00 ^a ; 22,00 ^b ; 725,00 ^c ; 656,00 ^d (n = 7)	29,00 ^a ; < L.D. ^b ; 6,00 ^c ; 10,00 ^d (n = 12)
Setor Padre Faria-Alto da Cruz	925,00 ^a ; 17,00 ^b ; 353,00 ^c ; 362,00 ^d (n = 9)	224,00 ^a ; < L.D. ^b ; 48,00 ^c ; 77,00 ^d (n = 6)
Setor Antônio Dias-Barra	910,00 ^a ; 6,00 ^b ; 130,00 ^c ; 267,00 ^d (n = 5)	71,00 ^a ; 25,00 ^b ; 38,00 ^c ; 43,00 ^d (n = 6)

CETESB (2005): valores orientadores para solo e água subterrânea em cenário residencial para o Estado de São Paulo; COPAM Resolução 02, de 08/09/2010; COPAM Resolução 166, de 29/06/2011; CONAMA Resolução nº420, de 28/12/2009; CONAMA Resolução nº 396, de 30/04/2008; CCME (2006): padrão canadense para solo em uso residencial; U.S.EPA (2002): ingestão e contato dérmico com solo como via de exposição em cenário residencial; VROM (2000): valores de intervenção para solo na Holanda. Rocha matriz: ¹Arenitos; ²Argilitos/Siltitos; ³Basaltos; ⁴Calcários; ⁵Formações Ferríferas; ⁶Rochas Máficas e Ultramáficas; ⁷Rochas Metamórficas e Ígneas; ⁸Sedimentos Inconsolidados de Argila; ⁹Xisto; ^avalor máximo; ^bvalor mínimo; ^cmediana; ^dmédia aritmética. L.D.: limite de detecção = 5 µg.L⁻¹; n: número de amostras analisadas.

Tabela 4. Critérios utilizados para o desenvolvimento de um modelo conceitual de exposição das pessoas ao As, em um cenário residencial.

Rota	Fonte	Pontos de exposição	Via de exposição	População receptora
Água subterrânea	Foco principal (Água utilizada para consumo)	Residências, ruas e áreas de lazer	Ingestão, contato dérmico	Residentes das localidades
Solo superficial	Foco principal (Solo superficial)	Residências, ruas e áreas de lazer	Ingestão, contato dérmico	Residentes das localidades
Ar ambiente	Foco principal (Poeira domiciliar)	Residências, ruas e áreas de lazer	Inalação	Residentes das localidades

Tabela 5. Estimativa da dose de ingestão diária de arsênio (As) por crianças em exposição aos solos e águas subterrâneas, calculada pelos métodos utilizados pela CETESB e RISC 4.0.

Setor		DID (As $\mu\text{g.kg}^{-1}$) – RISC 4.0			DID (As $\mu\text{g.kg}^{-1}$) – CETESB		
		Água	Solo	Total	Água	Solo	Total
PD-T	QR	0,320	1,482	1,802	0,114	1,492	1,606
	RC	0,027	0,127	0,154	0,057	0,750	0,807
PF-AC	QR	2,464	0,820	3,284	0,880	0,827	1,706
	RC	0,211	0,070	0,281	0,439	0,413	0,852
AD-B	QR	1,372	0,752	2,124	0,490	0,760	1,250
	RC	0,118	0,064	0,182	0,245	0,380	0,625

PD-T: Piedade - Taquaral; PF-AC: Padre Faria - Alto da Cruz; AD-B: Antonio Dias - Barra; QR: quociente de risco; RC: risco cancerígeno; DID: dose de ingestão diária.

0,18 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ por kg de massa corpórea por dia). Ono (2009), em solos coletados nas dependências e no entorno de uma mina de ouro em Paracatu, MG, em cálculo da DID de As para crianças, obteve valores entre 0,022 a 0,376 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (média de 0,076 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) por kg de massa corpórea por dia.

Na Figura 4A, observa-se que, nas DID para risco não cancerígeno, em todos os setores, foram encontradas concentrações de As acima do valor de referência tanto para água, solo e no somatório de ambos, com exceção da água do setor PD-T, onde as concentrações de As ficaram abaixo do limite de referência (RfD), que é de 0,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, calculado pelo método CETESB. Na Figura 4B, as DID estimadas para risco cancerígeno, nos setores PD-T, PF-AC, AD-B, pelo método RISC 4.0, ficaram abaixo do valor de referência, ao passo que, para os mesmos setores, os valores estimados pelo método da CETESB estão acima do referencial de 0,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (RfD).

Em 20 amostras de solos de jardins residenciais, no sudoeste da Inglaterra, Rieuwerts, Searle e Buck (2006) encontraram, para crianças expostas ao As, valores de dose de ingestão diária entre 0,06 e 1,28 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ por kg de massa corpórea por dia. Nesse estudo, 95% das amostras de solos estudadas excederam os 0,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (RfD).

Na Tabela 6, são apresentados os resultados das estimativas dos valores das DID de As por adultos em cenário residencial.

Na Figura 5A, é mostrado que, nas DID para risco não cancerígeno, em todos os setores, foram encontradas concentrações de As acima do valor de referência para água, solo e no somatório de ambos, com exceção

do setor PD-T, onde as concentrações de As na água, no solo e no total ficaram abaixo do limite de referência – 0,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (RfD), calculando-se pelo método CETESB. Na Figura 5B, as DID estimadas para risco cancerígeno, nos setores PD-T, PF-AC e AD-B, pelo método RISC 4.0, ficaram abaixo do valor de referência, ao passo que, para os mesmos setores, os valores estimados pelo método da CETESB estão acima do referencial de 0,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (RfD).

Na Tabela 7, são apresentados os resultados dos quocientes de risco (QR) e os valores de risco de se desenvolver câncer em crianças em um cenário residencial da área estudada. Na Figura 6A, para as crianças residentes, os QR relativos à exposição ao contaminante foram superiores a 1 (valor de referência), em todos os setores pelo método da CETESB e RISC 4.0. Os QR variaram de 4 a 11 vezes o valor de referência. Para esses mesmos moradores, o incremento da probabilidade de se desenvolver câncer ao longo da vida (risco de câncer – RC), mediante o futuro cenário hipotético residencial, foi superior a $1,0 \times 10^{-5}$ em todos os setores e estimado pelos dois métodos utilizados (Figura 6B). Os resultados apresentados são indicativos de que a exposição ao As nesse cenário de exposição apresenta possibilidade de causar risco à saúde dos moradores locais.

Lee et al. (2008), não levando em consideração a bioacessibilidade de As para o cálculo das DID do elemento, encontraram, em áreas próximas a uma mina abandonada na Coreia do Sul, QRs de 0,13, 0,85 e 7,82, tendo como

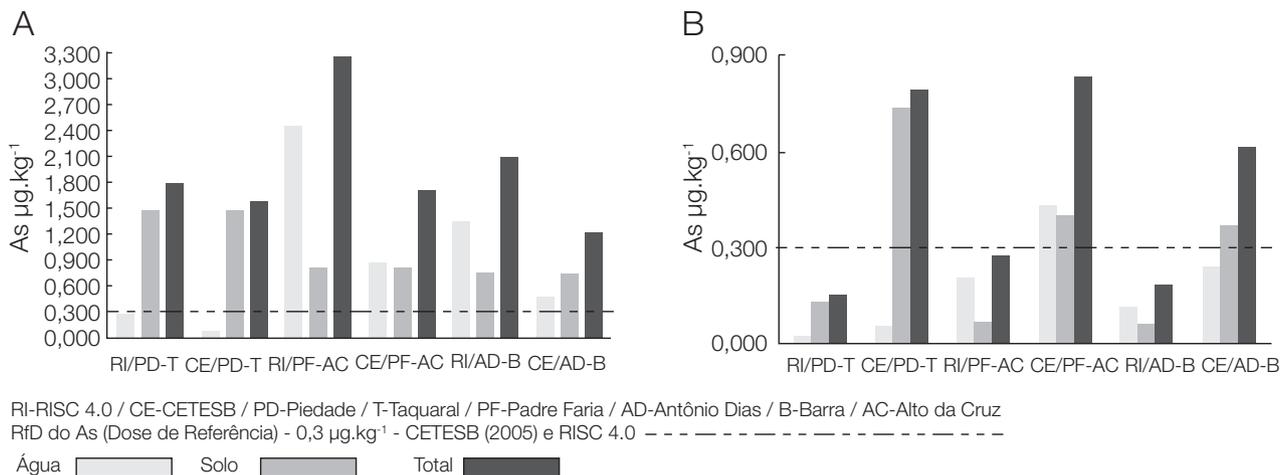


Figura 4. (A) Dose de ingestão diária de arsênio (As) para risco não cancerígeno – crianças em cenário residencial; (B) DID de As para risco cancerígeno – crianças em cenário residencial.

Tabela 6. Estimativa da dose de ingestão diária de arsênio (As) por adultos em exposição aos solos e águas subterrâneas, calculada pelos métodos utilizados pela CETESB e RISC 4.0.

Setor		DID (As µg.kg ⁻¹) – RISC 4.0			DID (As µg.kg ⁻¹) – CETESB		
		Água	Solo	Total	Água	Solo	Total
PD-T	QR	0,151	0,053	0,204	0,114	0,750	0,864
	RC	0,020	0,007	0,027	0,057	0,375	0,432
PF-AC	QR	1,162	0,029	1,191	0,880	0,414	1,294
	RC	0,150	0,004	0,154	0,439	0,207	0,646
AD-B	QR	0,650	0,027	0,677	0,490	0,380	0,870
	RC	0,083	0,003	0,086	0,245	0,190	0,435

PD-T: Piedade - Taquaral; PF-AC: Padre Faria - Alto da Cruz; AD-B: Antonio Dias - Barra; QR: quociente de risco; RC: risco cancerígeno; DID: dose de ingestão diária.

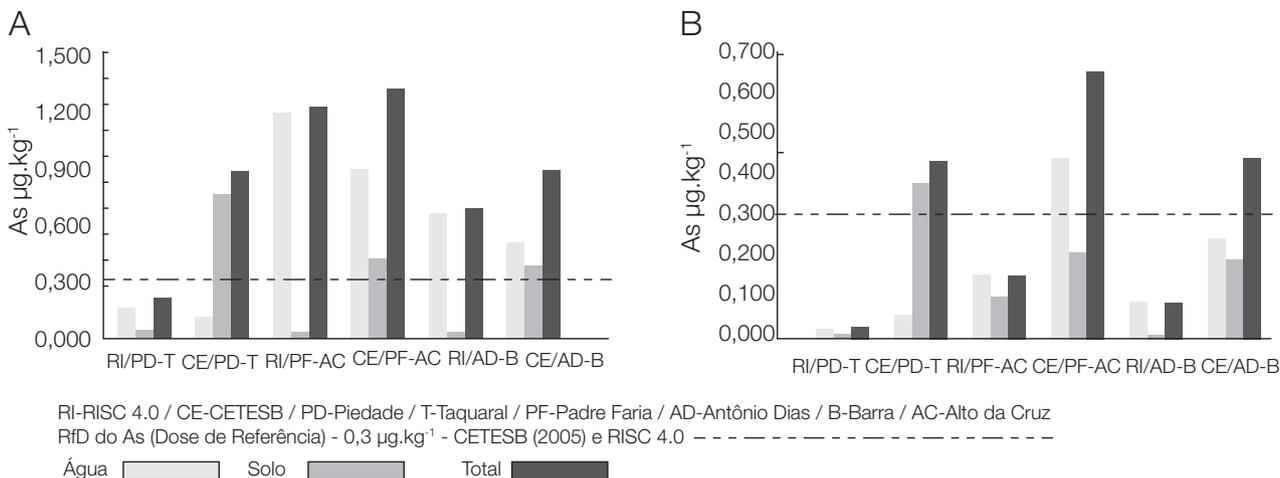


Figura 5. (A) Dose de ingestão diária (DID) de arsênio (As) para risco não cancerígeno – adultos em cenário residencial; (B) DID de As para risco cancerígeno – adultos em cenário residencial.

rota de exposição a ingestão de solo, de água e de arroz cultivado na região. Nesse estudo, a ingestão de arroz foi considerada uma rota significativa. Ono (2009) estimou os valores dos QRs entre 0,073 e 1,254 para crianças em uma área residencial de solos contaminados por As em Paracatu, MG.

Na Tabela 8, são apresentados os resultados dos QRs e os valores de risco de se desenvolver câncer em adultos em um cenário hipotético futuro para as residências da área estudada.

Na Figura 7A, para os adultos residentes, o QR relativo à exposição ao contaminante foi inferior a 1 no setor PD-T pelo método RISC 4.0. Entretanto, para os demais setores e para ambas as metodologias utilizadas, os QRs foram superiores em até quatro vezes ao valor de referência. Para esses mesmos moradores, o incremento do RC, mediante o futuro cenário hipotético residencial, foi superior a $1,0 \times 10^{-5}$ em todos os setores e estimado pelos dois métodos utilizados (Figura 7B). Os resultados apresentados são indicativos que a exposição ao As neste cenário

Tabela 7. Estimativa da Avaliação de Risco para crianças em cenário residencial.

Setor		Avaliação de Risco – RISC 4.0			Avaliação de Risco – CETESB		
		Água	Solo	Total	Água	Solo	Total
PD-T	QR	1,066	4,940	6,006	0,380	4,973	5,353
	RC	$4,0 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$
PF-AC	QR	8,213	2,733	10,946	2,933	2,756	5,690
	RC	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^{-4}$	$1,28 \times 10^{-3}$
AD-B	QR	4,573	2,506	7,080	1,633	2,533	4,166
	RC	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-4}$

PD-T: Piedade - Taquaral; PF-AC: Padre Faria - Alto da Cruz; AD-B: Antonio Dias - Barra; QR: quociente de risco; RC: risco cancerígeno.

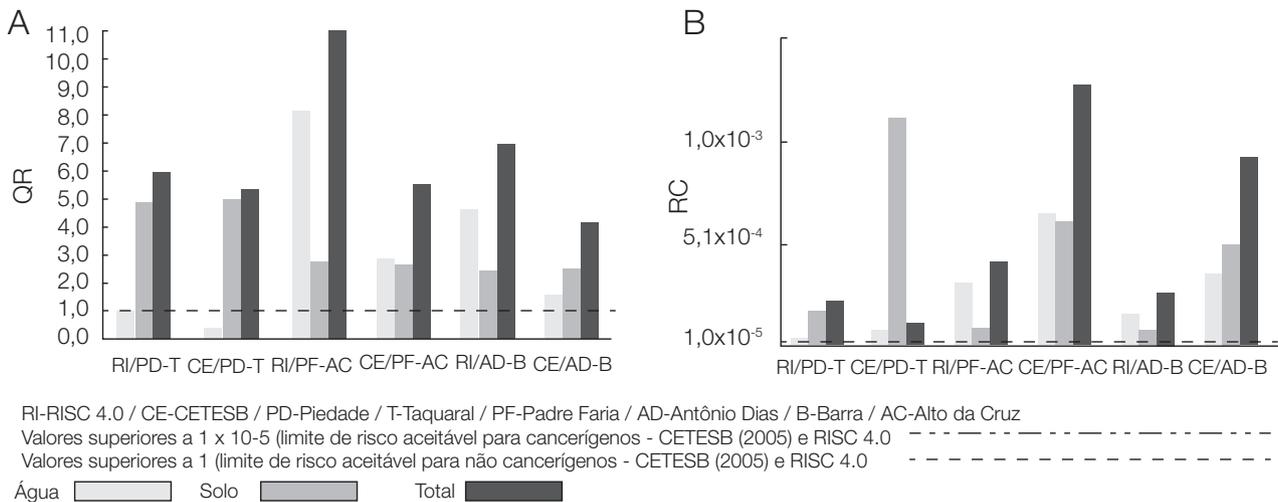


Figura 6. (A) Quociente de risco (QR) para população de crianças em cenário residencial; (B) risco cancerígeno (RC) para população de crianças em cenário residencial.

Tabela 8. Estimativa da Avaliação de Risco para adultos em cenário residencial.

Setor		Avaliação de Risco – RISC 4.0			Avaliação de Risco - CETESB		
		Água	Solo	Total	Água	Solo	Total
PD-T	QR	0,503	0,176	0,679	0,380	2,500	2,880
	RC	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$
PF-AC	QR	3,873	0,090	3,973	2,933	1,380	4,313
	RC	$2,3 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-4}$
AD-B	QR	2,166	0,090	2,256	1,633	1,266	2,899
	RC	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$

PD-T: Piedade - Taquaral; PF-AC: Padre Faria - Alto da Cruz; AD-B: Antonio Dias - Barra; QR: quociente de risco; RC: risco cancerígeno.

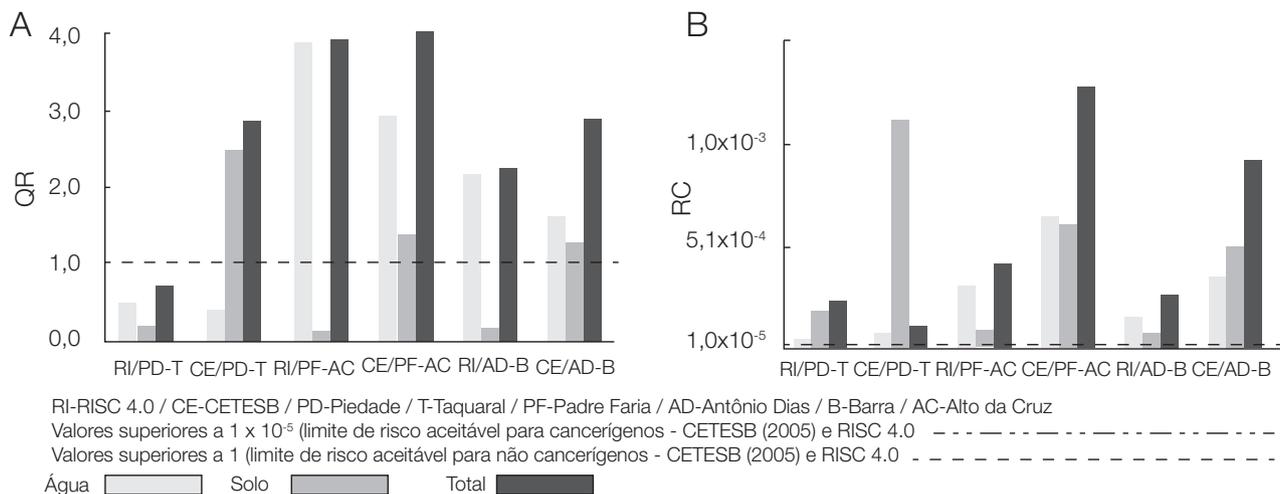


Figura 7. (A) Quociente de risco (QR) para população adulta em cenário residencial; (B) risco cancerígeno (RC) para população adulta em cenário residencial.

de exposição há possibilidade de causar risco à saúde dos moradores locais.

CONCLUSÕES

Os valores da dose de ingestão de As foram calculados em um cenário de risco máximo, considerando-se que todo o As disponível é ingerido pela população. Com isso, fica evidente que valores de As limites (máximos), levando-se em conta apenas o teor total, podem superestimar um cálculo de QR ou índice de perigo em uma avaliação de risco, e gerar custos adicionais em estratégias de remediação de certas áreas.

Elevados teores de um contaminante em determinados meios não são suficientes para definir o risco real se a sua biodisponibilidade for baixa. Sendo assim, é recomendável que os órgãos ambientais reguladores considerem os valores obtidos a partir de estudos da bioacessibilidade dos elementos e substâncias químicas nesses materiais (solo e água) nas avaliações de risco.

Em áreas de mineração onde é confirmada a presença do As nos solos e águas subterrâneas e superficiais, bem como em pilhas de rejeito, a população não deve ter livre acesso a essas áreas, sendo necessário cercar as mesmas e controlar a circulação de pessoas, reduzindo ou eliminando os riscos à saúde pela exposição.

Para o cenário estudado, os riscos estimados para receptores humanos (efeitos cancerígenos e não cancerígenos) foram considerados inaceitáveis. Na AR à saúde humana, os maiores níveis de risco foram para as crianças expostas por meio da ingestão e contato dérmico com solo e água subterrânea.

REFERÊNCIAS

- ALKMIM, F. F.; MARSHAK, S. Transamazonian orogeny in the southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, v. 90, n. 1-2, p. 29-58, 1998.
- ALPERS, C. N.; BLOWES, D. W.; NORDSTRON, D. K.; JAMBOR, J. L. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. In: JAMBOR, J. L.; BLOWES, D.W. (Ed.). *The environmental geochemistry of sulfide mine-water. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook*, v. 22. Quebec: Mineralogical Association of Canada. 1994, p. 247-270.
- BARBOSA, A. L. M. Geologic map of the Ouro Preto, Mariana, Antonio Pereira e São Bartolomeu quadrangles, Minas Gerais, Brazil. Washington: DNPM/USGS, U.S. Geological Survey Professional Paper, 641. Plates 7,8,9,10, 1969.
- BORBA, R. P. *Arsênio em ambiente superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera*. 2002. 113p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- BROWN, G. E. J.; FOSTER, A. L.; OSTERGREN, E. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Washington, v. 96, n. 7, p. 3388-3395, 1999.

- Canadian Council of Ministers of Environment (CCME). *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*. Summary Tables, Update 6.0.2. 2006. 6 p.
- CAVALCANTI, J. A. D. *Mineralização aurífera de Lages-Antônio Dias, Ouro Preto – MG, controles litoestratigráficos e estruturais*. 1999. 108p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- COHEN, J. T.; BECK, B. D.; BOWERS, T. S.; BORNSCHEIN, R. L.; CALABRESE, E. J. An arsenic exposure model: probabilistic validation using empirical data. *Human and Ecological Risk Assessment: an International Journal*, Boca Raton, v. 4, n. 2, p. 341-377, 1998.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). 1999. *Manual de gerenciamento de áreas contaminadas*, São Paulo, 1999. 389 p.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). *Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*, São Paulo, 2001. 247 p.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). *Decisão de diretoria Nº 195-2005*. São Paulo, 4p. 2005.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 420, de 28/12/2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1>>. Acesso em: Jun. 2010.
- Conselho Estadual de Política Ambiental do Estado de Minas Gerais (COPAM). *Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 02, de 08 de setembro de 2010*. Belo Horizonte, Minas Gerais, 2010. 18 p.
- DE MIGUEL, E.; IRIBARREN, I.; CHACÓN, E.; ORDOÑEZ, A.; CHARLESWORTH, S. Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, v. 66, n. 3, p. 505-513, 2007.
- DORR II, J. V. N. *Physiographic, stratigraphic and structural development of the QF, Brazil*. Profisional Paper 641-A. Washington: DNP/USGS, 1969. 109 p.
- FERREIRA, M. A.; BARROS, A. A. Determination of As(III) and As(V) in natural waters by cathodic stripping voltametry at a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, v. 459, p. 151-159, 2002.
- GONÇALVES, J. A. C.; LENA, J. C.; NALINI JUNIOR, H. A.; PAIVA, J. F.; PEREIRA, J. C. Hidrogeoquímica do arsênio e de outros constituintes inorgânicos presentes nas águas subterrâneas da cidade de Ouro Preto-MG. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.15, n. 4, p. 89-104, 2010.
- HEMOND, H. F.; SOLO-GABRIELE, H. M. Children's exposure to arsenic from CCA-treated wooden decks and playground structures. *Risk Analysis: an International Journal*, New York, v. 24, n. 1, p. 51-64, 2004.
- INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS APLICADAS (IGA). *Desenvolvimento Ambiental de Ouro Preto – Microbacia do Ribeirão do Funil*. Belo Horizonte, Minas Gerais, 1995. 185 p.
- KWON, E.; ZHANG, H. Q.; WANG, Z. W.; JHANGRI, G. S.; LU, X. F.; FOK, N.; GABOS, S.; LI, X. F.; LE, X. C. Arsenic on the hands of children after playing in playgrounds. *Environmental Health Perspectives*, Washington, v. 112, n. 14, p. 1375-1380, 2004.
- LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. The Environmental Resources Management Group. Hazardous waste management. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1994. 1146 p.
- LEE, J. S.; LEE, S. W.; CHON, H. T.; KIM, K. W. Evaluation of human exposure to arsenic due to rice ingestion in the vicinity of abandoned myungbong Au – Ag mine site, Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, Amsterdam, v. 96, n. 2-3, p. 231-235, 2008.
- LI, H.; SMART, R. B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 325, n. 1-2, p. 25-32, 1996.
- MCGUIRE, M. M.; EDWARDS, K. J.; BANFIELD, J. F.; HAMERS, R. J. Kinetics, surface chemistry, and structural evolution of microbially mediated sulfide mineral dissolution. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, v. 65, n. 8, p. 1243-1258, 2001.
- Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (VROM). *Intervention values and target values: soil quality standards*. Netherlands: VROM, 2000. 19 p.
- NORDSTRON, D. K.; SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: BANFIELD, J.F.; NEALSON,

- K. H. (Ed.). Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals. Reviews in Mineralogy. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, v. 35, p. 361-390, 1997.
- ONO, F. B. *Bioacessibilidade de arsênio em área de mineração de ouro, Paracatu (MG)*. 2009. 81f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- PLUMLEE, G. S. The environmental geology of mineral deposits. In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M. J. (Ed.). The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, techniques, and health issues, v. 6A. Reviews in *Economic Geology*. Littleton: Society of Economic Geologists, 1999. p. 71-116.
- POUSCHAT, P.; ZAGURY, G. J. In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA - treated utility poles. *Environmental Science & Technology*, Easton, v. 40, n. 13, p. 4317-4323, 2006.
- QUADE, H. W. Mapa Geológico da Região de Ouro Preto. Ouro Preto, Universidade Federal de Ouro Preto: 1982. Escala 1:10.000.
- RICHARDSON, S.; VAUGHAN, D. J. Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineralogical Magazine*. v. 53, p. 223-229, 1989.
- RIEUWERTS, J. S.; SEARLE P.; BUCK R. Bioaccessible arsenic in the home environment in southwest England. *Science of the Total Environment*, New York, v. 371, n. 1-3, p. 89-98, 2006.
- Risk-Integrated Software for Clean-Ups (RISC 4.0). Terry Walden. Sunbury, UK: BP Oil International, 2001.
- ROBERTS, W. C.; ALBERNATHY, C. O. Risk assessment: principles and methodologies. In: FAN, A. M.; CHAN, L. W. *Toxicology and risk assessment: principles, methods and application*. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 254-270.
- RODRIGUEZ, R. R.; BASTA, N. T.; CASTEEL, S. W.; PACE, L. W. An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environmental Science & Technology*, Washington, v. 33, n. 4, p. 642-649, 1999.
- SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 517-568, 2002.
- SPENCE, L. R.; WALDEN, T. *RISC4 - Risk-Integrated Software for Clean-Ups*. User's Manual. USA: BP Oil International, 2001. 464 p.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). *Risk Assessment Guidance for Superfund. Vol I: Human Health Evaluation Manual (Part A)*. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1989. 28 p.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Volume I - Human Health Evaluation Manual (HHEM) (Part B, Development of Risk-Based Preliminary Remediation Goals)*. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1991a. 68 p.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Volume I: Human Health Evaluation Manual (HHEM) (Part C, Risk Evaluation of Remedial Alternatives)*. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1991b. 75 p.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). *Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I – Human Health Evaluation Manual Supplement to Part A: Community Involvement in Superfund Risk Assessments*. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 1999. 24 p.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Volume I - Human Health Evaluation Manual (HHEM) (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Interim Review Draft - For Public Comment*. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, 2001a. 57 p.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). *Risk Assessment Guidance for Super Fund, Volume II, Part D: Standardised Planning, Reporting, and Review of Superfund Risk Assessments*. Washington: Office of Emergency and Remedial Response, United States Environmental Protection Agency, 2001b. 65 p.
- United States Environmental Protection Agency (U.S.EPA). *Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms*. 4. ed. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, 2002. 48 p.
- World Health Organization (WHO). *United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water*. Geneva, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/www.who.int/water_sanitation_health/Arsenic/ArsenicUNReptoc.htm>. Acesso em: Maio 2011.