UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DE RISCO EM ÁREAS CONTAMINADAS
POR FONTES INDUSTRIAIS DESATIVADAS-
ESTUDO DE CASO**

Rodrigo César de Araújo Cunha

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

SÃO PAULO
1997

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DE RISCO EM ÁREAS
CONTAMINADAS POR FONTES INDUSTRIAIS
DESATIVADAS - ESTUDO DE CASO**

RODRIGO CÉSAR DE ARAÚJO CUNHA

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente:	Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças	
Examinadores:	Prof. Dr. Jean Remy Guimarães	
	Prof. Dr. Leandro Eugênio Silva Cerri	
	Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata	
	Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo	

SÃO PAULO
1997

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DE RISCO EM ÁREAS CONTAMINADAS
POR FONTES INDUSTRIAIS DESATIVADAS-
ESTUDO DE CASO**

Rodrigo César de Araújo Cunha

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004828

SÃO PAULO
1997

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Aldo da Cunha Rebouças pela discussões e valiosas sugestões.

À CETESB, através do projeto de cooperação técnica com a GTZ, por possibilitar a realização deste trabalho.

Aos colegas Elton Gloeden, Nádia Azevedo de Almeida e Maria José de Barros Fraccaroli pela participação em todas as etapas de execução do trabalho.

Aos colegas Álvaro Gutierrez Lopez, Seiju Hassuda, Mara Akie Iritani, Luciana Rodrigues Martin Ferreira, Vicente de Aquino Neto, Wagner de França Aquino, Paulo Henrique e Esperdito Teles pela participação nos trabalhos de campo.

À geóloga Mara Akie Iritani, à engenheira Elvira Lídia Strauss, à geógrafa Luciana Rodrigues Martin Ferreira e ao geólogo Ricardo César Aoki Hirata pela revisão do texto e pelas sugestões.

À engenheira Maria José de Barros Fraccaroli, ao geólogo Alexandre Magno de Sousa Maximiano e ao programador Darci Andrade de Oliveira pelo auxílio na elaboração das figuras.

Aos colegas dos seguintes setores da CETESB, que através de sua experiência muito contribuíram para a realização deste trabalho: Setor de Amostragem e Análise do Ar, Setor de Química Inorgânica e Radioatividade, Setor de Química Orgânica e Setor de Meteorologia.

Ao Dr. Maximilian Hempel pelos ensinamentos transmitidos sobre mercúrio.

Ao engenheiro Marco Antonio Gunther e ao geólogo Andreas Marker pelo apoio recebido.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O Problema Estudado	1
1.2. Objetivos	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Gerenciamento de Áreas Contaminadas.....	3
2.2. A Contaminação Ambiental pelo Mercúrio	10
2.2.1. Fontes e principais usos do mercúrio	11
2.2.2. Dinâmica do mercúrio no ambiente	14
2.2.3. Vias de exposição e toxicidade humana	16
2.2.4. Análise de casos de contaminação no nível mundial	18
2.2.5. Técnicas aplicáveis na remediação de áreas contaminadas	20
2.3. A Contaminação Ambiental por Hexaclorociclohexano (HCH)	25
2.3.1. Produção e principais usos	25
2.3.2. Dinâmica do HCH no ambiente	26
2.3.3. Vias de exposição e toxicidade humana	29
2.3.4. Análise de casos de contaminação no nível mundial	30
2.3.5. Técnicas aplicáveis na remediação de áreas contaminadas	34
3. ESTUDO DE CASO	36
3.1. Roteiro Metodológico	36
3.1.1. Coleta de dados	36
3.1.2. Avaliação dos dados	40
3.1.3. Avaliação da toxicidade	41
3.1.4. Avaliação da exposição	42
3.1.5. Caracterização do risco	45

3.2. Caracterização do Local de Estudo	47
3.2.1. Levantamento da atividade industrial	47
3.2.2. Levantamento sobre o uso e ocupação do solo	61
3.2.3. Identificação da população exposta e das vias de exposição	67
3.2.4. Caracterização do local e da contaminação	69
3.3. Avaliação da Contaminação Provocada pelo Mercúrio	74
3.3.1. Avaliação preliminar	74
3.3.2. Determinação das concentrações no ar na área do complexo industrial ..	75
3.3.3. Determinação das concentrações no solo	82
3.3.4. Determinação das concentrações no ar nas residências	90
3.3.5. Determinação das concentrações na água subterrânea	93
3.4. Avaliação da Contaminação Provocada pelo HCH	95
3.4.1. Determinação das concentrações no solo	95
3.5. Avaliação da Contaminação Provocada pelo Benzeno	100
3.5.1. Determinação das concentrações no solo	100
 4. AVALIAÇÃO DO RISCO	 101
4.1. Avaliação da Exposição	101
4.1.1. Avaliação da exposição das crianças	101
4.1.2. Avaliação da exposição dos moradores	106
4.2. Avaliação da Toxicidade	108
4.3. Caracterização do Risco	112
4.4. Alternativas de Controle	116
 5. CONCLUSÕES	 117
 6. BIBLIOGRAFIA	 119
 7. ANEXO 1 - MODELOS MATEMÁTICOS EMPREGADOS PARA ESTIMAR A EXPOSIÇÃO AO HCH	 128

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Localização da área de estudo	48
Figura 2: Identificação das instalações existentes na área do complexo industrial	50
Figura 3: Localização de áreas potencialmente contaminadas a partir de levantamento em fotos aéreas	63
Figura 4: Situação atual dos edifícios de produção de soda cáustica e HCH	65
Figura 5: Uso do solo ao redor da área de estudo	66
Figura 6: Modelo conceitual decorrente da exposição às substâncias presentes na área das Indústrias Matarazzo	69
Figura 7: Perfis das sondagens realizadas na área da planta de HCH	71
Figura 8: Perfis das sondagens realizadas na área da planta de soda cáustica	72
Figura 9: Seção representativa das sondagens realizadas na área de produção de HCH	73
Figura 10: Localização dos pontos de medição de mercúrio no ar com sniffer	76
Figura 11: Concentração de mercúrio medida na atmosfera ao nível do solo com sniffer	78
Figura 12: Localização de pontos de amostragem do ar	80
Figura 13: Localização dos pontos de amostragem de solo	83
Figura 14: Concentração de mercúrio na superfície do solo	86
Figura 15: Distribuição da concentração de mercúrio no perfil do solo	89
Figura 16: Localização dos pontos de amostragem de ar e poeira nas casas	92
Figura 17: Localização dos poços de monitoramento	94
Figura 18: Pontos de amostragem de solo para análise de HCH	96
Figura 19: Mapa de isoconcentração de HCH no solo para as profundidades de 0,5 a 1,0 metro	99

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Consumo de mercúrio no Brasil por ramo de atividade	12
Tabela 2: Localização de perdas de mercúrio nas indústrias de cloro-soda	13
Tabela 3: Contaminantes com ponto de ebulição apropriado para tratamento por destilação a vácuo	22
Tabela 4: Eficiência e custo de tratamento de águas contaminadas por mercúrio para algumas técnicas de remediação	24
Tabela 5: Medições de concentração de mercúrio realizadas na atmosfera com analisador de vapores (sniffer)	77
Tabela 6: Resultados das análises de mercúrio em amostras de ar	81
Tabela 7: Concentração de mercúrio em amostras de solo coletadas na superfície do terreno	85
Tabela 8: Concentrações de mercúrio observadas em amostras de solo coletadas em furos de sondagem	88
Tabela 9: Concentração de mercúrio em amostras de ar coletadas em residências vizinhas ao complexo industrial	90
Tabela 9: Concentração de mercúrio em amostras de ar coletadas em residências vizinhas ao complexo industrial (continuação)	91
Tabela 10: Concentração de mercúrio em amostras de poeira coletadas em residências vizinhas ao antigo complexo industrial	93
Tabela 11: Concentração de mercúrio em amostras de água subterrânea	95
Tabela 12: Concentração de HCH em amostras de solo	98
Tabela 13: Concentração de Benzeno em amostras de solo	101
Tabela 14: Valores médios de concentração de HCH e mercúrio na superfície do solo.	102
Tabela 15: Valores utilizados no cálculo da exposição das crianças por meio da ingestão de solo	104
Tabela 16: Valores de ingresso a partir da ingestão de solo	104
Tabela 17: Valores utilizados no cálculo da exposição das crianças a partir da inalação	105
Tabela 18: Valores de ingresso a partir de inalação	106
Tabela 19: Valores utilizados no cálculo da exposição dos moradores vizinhos à área industrial a partir da ingestão de solo	107

Tabela 20: Valores de ingresso dos moradores a partir de inalação	108
Tabela 21: Dados toxicológicos	109
Tabela 22: Estimativa dos índices de risco crônico	113
Tabela 23: Estimativa de risco de câncer	114

RESUMO

Esta pesquisa foi desenvolvida objetivando verificar a aplicabilidade de metodologia de avaliação de risco para embasar as decisões quanto à necessidade de remediar áreas industriais desativadas, em virtude do grande número existente destas áreas na Região Metropolitana de São Paulo, cujos efeitos ao ambiente e à população são normalmente desconhecidos.

A área do antigo complexo industrial pertencente às Indústrias Matarazzo, em São Caetano do Sul, foi utilizada como área piloto. Neste local diversas unidades de produção industrial funcionaram no período de 1932 a 1986, destacando-se a produção de cloro e soda, agrotóxicos (hexaclorociclohexano e toxafeno), ácido sulfúrico, celulose de linter, rayon e carbureto de cálcio.

A metodologia empregada, baseada nos procedimentos adotados pela agência de proteção ambiental americana (U.S.EPA), compreendeu as seguintes etapas: coleta de dados, avaliação dos dados, avaliação da toxicidade, avaliação da exposição e caracterização do risco.

Na coleta de dados foram pesquisados documentos contendo informações sobre a atividade da empresa, e realizada avaliação multi-temporal a partir de fotografias aéreas, o que possibilitou identificar dados sobre o processo de produção das diferentes unidades industriais, assim como sobre o uso e ocupação do solo na área industrial e ao seu redor. O resultado desta pesquisa orientou os trabalhos de campo, possibilitando a identificação das substâncias a serem avaliadas, assim como na definição dos pontos de amostragem.

Tendo sido identificados o mercúrio e os isômeros do hexaclorociclohexano como as substâncias mais críticas presentes no local, e os moradores vizinhos à empresa e as crianças que adentram regularmente a área para brincar, como as populações potencialmente mais expostas, foi dimensionada a intensidade da exposição e quantificado o risco a que estas populações encontram-se expostas.

Os resultados obtidos indicam a existência de um elevado risco à saúde das crianças, tanto para efeitos carcinogênicos como não carcinogênicos, tendo a ingestão de solo e a inalação

de vapores e partículas como as principais vias de exposição. O risco à saúde da população vizinha à empresa foi considerado aceitável, tendo sido recomendada a realização de estudos adicionais que compreendam a exposição ao benzeno e ao toxafeno.

Tendo por base o uso e ocupação do solo atualmente existentes na área e ao seu redor, assim como as principais vias de exposição da população, as seguintes medidas de minimização de risco são recomendadas:

- o isolamento da área, de modo a impedir o acesso de pessoas sem permissão;
- a remoção do material proveniente da demolição dos edifícios, seguida de destinação adequada;
- o recobrimento da superfície do solo, utilizando material inerte e impermeável, que restrinja a possibilidade de contato com o solo e minimize a emissão de poluentes para a atmosfera.

SUMMARY

This research was developed to evaluate the applicability of a risk assessment methodology to support decisions of remediation actions at abandoned contaminated sites, due to the existence of a large number of such sites in the Metropolitan Region of Sao Paulo, which impact to the environment and surrounding population are normally unknown.

A former industrial complex located in São Caetano do Sul - Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo - was used as a pilot study area. Several different production units operated at this site from 1932 to 1986, manufacturing chlorine, soda, pesticides (hexachlorohexene and toxaphene), sulphuric acid, cellulose, rayon, calcium carbide, etc.

The methodology was based on the U.S.EPA procedures, which comprises the following steps: data collection, data evaluation, toxicity assessment, exposure evaluation and risk characterization.

The data collection consisted of a historical research of the activities developed at the site. Aerial photographs were used to identify the uses of the soil and areas suspected of contamination during different periods of time. These data oriented the sampling activities and the site characterization.

Mercury and HCH isomers were identified as the most relevant substances present at the site, and the neighborhood population and the children playing inside the area were considered the potentially exposed population. Considering this scenario it was estimated the exposure level and quantified the risk the surrounding population is exposed.

The results point out the existence of a high risk to the children, either carcinogenic or non-carcinogenic effects. The main exposure pathways are the soil ingestion and the vapor and particles inhalation. The risk to the neighborhood population was considered acceptable, but it is necessary an additional evaluation to check the effects of benzene and toxaphene cancer risk.

Considering the actual use of the soil at the site and at the surrounding area, and the exposure pathways, the following actions are recommended for the risk minimization:

- fence the site to avoid the entrance of unauthorized people;
- promote the removal and proper disposal of buildings debris;
- cover the soil surface with inert and impermeable material to avoid the direct contact with contaminated soil, and to minimize vapor and particles emissions from the soil.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O Problema Estudado

Áreas contaminadas podem ser definidas como locais que apresentam a presença de substâncias tóxicas distribuídas de forma não controlada nos diferentes compartimentos do ambiente, as quais, em função do nível de concentração existente, determinam riscos potenciais à saúde dos seres vivos ou prejuízos à qualidade dos recursos naturais.

A origem de áreas contaminadas pode estar associada a diferentes fontes de poluição, sendo as mais usuais as de natureza industrial, de sistemas de tratamento e disposição de resíduos, e as relacionadas ao armazenamento e distribuição de substâncias químicas, entre estas as de comercialização de combustíveis.

O número de áreas contaminadas é bastante elevado em países industrializados, especialmente naqueles que tiveram um processo de crescimento industrial desvinculado de sistemas de planejamento que o norteasse.

No Brasil, a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) exemplifica esta situação, em virtude do intenso processo de crescimento industrial ocorrido a partir do início deste século, e de um crescimento urbano descontrolado. A avaliação deste cenário, atualmente, revela a existência de áreas de conflito, onde a ocupação destas áreas é partilhada por usos incompatíveis entre si, como os de natureza industrial e residencial, ou em regiões onde o uso atual do solo mostra-se não condizente com os níveis de contaminação apresentados em decorrência de antigas fontes de poluição, desativadas ao longo do processo de transformação ocorrido no perfil industrial da região.

Estas fontes, em particular as indústrias desativadas, provavelmente se constituam nas fontes de poluição mais críticas da região, uma vez que sobre elas já não se exerce qualquer forma de controle ambiental e as restrições à sua reutilização normalmente estão associadas ao cumprimento das leis de zoneamento urbano, as quais ainda não consideram as questões relativas à poluição ambiental.

Considerando o elevado número de áreas industriais desativadas existente na região, ao redor de 4.238 (CETESB, 1997), e a natureza das atividades nelas desenvolvidas, algumas

com elevado potencial poluidor (aproximadamente 2.076 áreas), torna-se necessária uma avaliação da situação atual dessas áreas que subsidie ações destinadas à minimização dos possíveis problemas inerentes à existência das mesmas.

1.2. Objetivos

Diante deste quadro, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de contribuir no processo de gerenciamento de áreas contaminadas por atividades industriais desativadas, avaliando uma metodologia de investigação que possibilite embasar a decisão sobre a necessidade de remediação na existência de risco à saúde da população decorrente da exposição aos poluentes presentes nessas áreas.

Desta forma, procedimentos de investigação e de avaliação de áreas contaminadas por antigas instalações industriais, com ênfase na quantificação do risco à saúde da população, foram aplicados a um estudo de caso, realizado na área das Indústrias Matarazzo, antigo complexo industrial situado no município de São Caetano do Sul, na Região Metropolitana de São Paulo, desativado na segunda metade da década de 80.

Neste estudo foram avaliados os riscos inerentes à exposição ao mercúrio metálico e ao hexaclorociclohexano, substâncias com reconhecidos efeitos tóxicos que integraram parte do processo produtivo existente no local.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gerenciamento de Áreas Contaminadas

A existência de áreas contaminadas tem-se transformado, ao longo das últimas décadas, em um dos mais relevantes problemas ambientais nos países industrializados. Em virtude dos impactos que causam sobre a saúde pública, sobre os recursos hídricos, sobre o solo e o patrimônio, inúmeros países vêm adotando políticas específicas para o gerenciamento e controle desses locais. Essas políticas contemplam normalmente o estabelecimento de legislações específicas e de inventários de locais contaminados e suspeitos de contaminação, o desenvolvimento de procedimentos de avaliação e priorização, o desenvolvimento de tecnologias de remediação e a criação de fundos que subsidiem a remediação de áreas consideradas prioritárias.

Um dos países pioneiros na implementação destas ações foi o Estados Unidos, tendo em 1980 estabelecido uma primeira legislação sobre o tema - o CERCLA - "Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act" (comumente chamado de "Superfund"). Através dele foram destinados, para um período de cinco anos, US\$ 1,6 bilhão a serem aplicados em um programa de remediação dos locais mais críticos existentes no país. Estes recursos eram provenientes de taxas aplicadas sobre óleo cru e 42 diferentes produtos químicos.

A regulamentação desta legislação foi realizada através do NCP - "National Oil and Hazardous Substances Pollution Contingency Plan" (U.S.EPA, 1982), no qual estão definidas as diretrizes gerais para a condução da remediação dos locais inseridos no "Superfund".

Em 1986 foi promulgado o SARA - "Superfund Amendments and Reauthorization Act", disponibilizando mais US\$ 8,5 bilhões para o programa de remediação e mais US\$ 500 milhões a serem aplicados na remediação de locais contaminados pelo vazamento de combustíveis em postos de serviços.

Atualmente, além do programa federal, gerenciado pela agência de proteção ambiental (Environmental Protection Agency - EPA), diversos estados americanos possuem programas próprios de controle de áreas contaminadas, a maioria dos quais estão voltados para a

recuperação de locais contaminados por combustíveis vazados de tanques de armazenamento subterrâneos ou pela disposição de resíduos.

Até dezembro de 1994, de um total de 38.000 áreas contidas no inventário do programa do "Superfund" (identificado como CERCLIS - CERCLA Information System), 1.355 áreas haviam sido relacionadas na lista de áreas prioritárias (National Priorities List - NPL), para 993 havia sido tomada uma decisão de remediação e para 278 as ações de remediação haviam sido implementadas (KOVALICK & KINGSCOTT, 1995).

No Canadá, um programa nacional de recuperação de áreas contaminadas foi instituído em 1989, através do Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Este programa, inicialmente, contava com US\$ 250 milhões, sendo 50% proveniente do governo federal e o restante das províncias e territórios. Do total de recursos disponíveis, US\$ 200 milhões são destinados à remediação de locais e US\$ 50 milhões para o desenvolvimento de tecnologia. Até o final do ano fiscal 1992/1993, oito províncias haviam assinado acordos de adesão ao programa (CCME, 1993).

Na Europa, vários países têm igualmente incitado ações no sentido de minimizar os impactos negativos advindos da existência de áreas contaminadas, tendo essas ações se iniciado nos países do oeste.

A Holanda, já no início da década de 80 possuía um inventário com mais de 4.000 áreas potencialmente contaminadas. Em 1981 ao redor de 350 investigações e 30 operações de remediação haviam sido iniciadas a um custo estimado de US\$ 20 milhões (KINGSBURY & BINGHAM, 1992). As principais fontes de poluição do solo identificadas naquele momento estavam associadas às áreas de disposição de resíduos e antigas indústrias desativadas.

O primeiro caso de destaque foi relativo à observação da contaminação do solo em uma área residencial na cidade de Lekkerkerk. Escavações realizadas no local revelaram a presença de resíduos provenientes de diferentes atividades industriais, contaminando o solo inclusive sob as casas. O solo contaminado foi removido, ao redor de 93.800 m³, e processado em incinerador para resíduos domiciliares existente em Roterdã. O custo desta intervenção, ao redor de US\$ 65 milhões, foi pago pelo governo central (KINGSBURY & BINGHAM, 1992).

Em 1983 foi promulgada uma lei específica para o tema (Soil Cleanup Act) na qual as províncias deveriam submeter anualmente ao Ministério de Habitação, Planejamento Físico e Meio Ambiente um programa para remediação para os casos mais graves de contaminação do solo existentes em cada província. Posteriormente esta lei foi incorporada à lei de proteção do solo, a qual tem por base a manutenção de padrões de qualidade que assegurem os múltiplos usos do solo.

Os custos de remediação são partilhados pelo governo central, pela província, pelos municípios e pelos responsáveis. Em 15 anos foram destinados US\$ 700 milhões pelo governo central para ações de remediação, investimento em pesquisa, desenvolvimento de padrões e coordenação das ações envolvidas no processo de remediação (KINGSBURY & BINGHAM, 1992).

Atualmente o país dispõe de uma significativa infra-estrutura instalada, considerando-se empresas especializadas e mão-de-obra qualificada. Desta organização resultou a remediação de 200 áreas nos últimos 10 anos e a investigação de outras 1.200 áreas (SEPA, 1995).

Na Alemanha, até o final do ano de 1993, 138.722 áreas suspeitas de contaminação haviam sido registradas pelos estados (UBA, 1995), das quais 85.033 eram provenientes de antigas áreas de disposição de resíduos e 53.689 decorrentes de áreas contaminadas abandonadas.

Neste país, a exemplo do que ocorre na Holanda, é bastante elevado o número de empresas e profissionais atuando no setor, havendo um grande número de tecnologias de remediação disponíveis. Embora a lei federal de proteção do solo ("Bodenschutzgesetz") ainda esteja em discussão, inúmeros estados possuem suas próprias legislações. Segundo KNOPP (1992), os seguintes estados possuíam legislações próprias, após a reunificação da Alemanha: Baden-Württemberg, Bayern, Bremen, Hamburg, Hessen, Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Rheinland-Pfalz, Sachsen, Sachsen-Anhalt e Thüringen.

Na Bélgica, a região de Flandres estabeleceu um procedimento de atuação para caracterizar e, eventualmente, remediar áreas contaminadas, tendo também promulgado uma lei específica para áreas contaminadas em fevereiro de 1995. Tais medidas foram adotadas em função do número crescente de áreas potencialmente contaminadas observadas naquela região. O inventário mantido pela agência pública de resíduos de Flandres (OVAM), havia

cadastrado no início de 1995 ao redor de 2.000 áreas potencialmente contaminadas, das quais 1000 antigas áreas de disposição de resíduos, 800 antigas áreas industriais, 50 novos aterros, 100 indústrias e 150 locais com diferentes fontes de poluição (VAN DYCK, 1995).

Na Dinamarca, ações de remediação têm sido conduzidas em 600 áreas nos últimos 10 anos. O país possui uma boa infra-estrutura para acompanhamento dessas ações, havendo um quadro de aproximadamente 150 especialistas ligados aos órgãos da administração pública (SEPA, 1995).

O início dos trabalhos de avaliação de solos contaminados na Finlândia começou em 1985, com estudos de impactos ambientais em áreas de disposição de resíduos. No final de 1989 foi estabelecido um projeto visando investigar a extensão da contaminação do solo e propor medidas de remediação. Até 1995 possuíam um cadastro contendo 10.400 áreas, das quais 650 comprovadamente contaminadas. O número previsto de áreas que provavelmente precisarão ser remediadas nos próximos 20 anos é de 1.200, sendo 800 antigas áreas industriais e 300 antigas áreas de disposição de resíduos (PUOLANNE & SEPPÄNEN, 1995). Estes autores estimam que se não surgirem novas áreas com igual necessidade de remediação, os custos para remediar as áreas atualmente identificadas deverá atingir US\$ 1,2 bilhões, devendo parte destes recursos provir de fundos municipais e federais, cada qual contribuindo com US\$ 240 milhões ao longo de um período de 20 anos. O restante dos recursos deverá advir dos causadores da poluição ou atuais proprietários dessas áreas.

No que se refere aos aspectos legais, estes estão considerados na legislação de resíduos sólidos, onde o princípio do poluidor-pagador é aplicado, seguindo-se a responsabilização do proprietário. Uma vez estes não sejam capazes de assumir os custos da remediação, o município deve fazê-lo, contando com o auxílio do governo. Nas transações comerciais o proprietário é responsável pela identificação da contaminação na propriedade, devendo comunicá-la ao comprador.

A Suécia, através de sua agência federal de proteção ambiental, recentemente estabeleceu um plano de ação que estabelece as bases e diretrizes para a remediação de áreas contaminadas, assim como metas, até o ano 2035. Tal ação justifica-se pela existência de 7.000 áreas potencialmente contaminadas, das quais 2.000 são suspeitas ou confirmadamente contaminadas. Como metas a médio prazo, foi definida a investigação detalhada dos 200 locais considerados mais seriamente contaminados e a remediação de metade das áreas onde, após avaliação, esta seja considerada necessária. Neste processo,

os municípios são responsáveis pela condução dos inventários, pelas investigações e coordenação da remediação, cabendo à agência de proteção ambiental a coordenação central, o planejamento geral, a priorização e a alocação de recursos (SEPA, 1995).

Entretanto algumas dificuldades estão previstas para a implantação deste plano. Entre elas, as mais relevantes são a falta de tradição no trabalho de remediação, a falta de profissionais qualificados e a definição dos responsáveis pela contaminação. A falta de tradição, em momentos em que o governo procura reduzir despesas, dificulta o convencimento das autoridades em investir em novas áreas. Os recursos necessários para os próximos 5 anos são US\$ 580 milhões, dos quais US\$ 324 milhões não poderão ser cobertos pelos responsáveis pela contaminação.

Na Áustria, até janeiro de 1995, haviam sido identificadas 1.759 áreas potencialmente contaminadas e 111 áreas contaminadas. O país possui uma legislação específica para o assunto desde 1989, dispondo também de recursos advindos de um programa de suporte financeiro para remediação, administrado pelo Ministério de Meio Ambiente, cujos recursos advêm de taxas relativas à disposição de resíduos (ST.WEIHRS, 1995).

Para um total de 40.000 áreas existentes na Suíça, estima-se que 2.000 delas, consideradas como potencialmente perigosas, necessitem ser investigadas prioritariamente. Em seguida a esses estudos, preve-se que não mais que 500 locais necessitarão de ações de remediação ou contenção, a um custo estimado de US\$ 1,5 bilhão (LANZ et alii, 1994).

A maioria dos países que possuem uma legislação específica para a questão relativa às áreas contaminadas parece seguir o princípio do poluidor-pagador com vistas à responsabilização pela contaminação. A legislação aplicada na região da Lombardia constitui-se numa das poucas exceções. Nesta região, o responsável é o proprietário atual do imóvel. Segundo CARELLA & CHIAPPINI (1995) tal posição é justificada pela facilidade em demonstrar os responsáveis perante os tribunais, evitando os longos períodos de tempo normalmente envolvidos nesta questão. Caso o proprietário sinta-se injustiçado, caberá a ele processar aqueles que considera responsável.

O reuso de áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação é proibido, a menos que a recuperação da área tenha sido executada. Este impedimento é suspenso mediante o fornecimento de um certificado de recuperação emitido pelos administradores da província.

No Reino Unido, a política existente para áreas contaminadas foi revisada em novembro de 1994, onde foram reafirmados, entre outras questões, o princípio do poluidor-pagador e a análise de risco no controle de áreas contaminadas. Embora o controle de áreas contaminadas esteja previsto na legislação para meio ambiente de 1990 (Environmental Protection Act), a necessidade de introduzir-se uma legislação específica para o tema vem sendo estudada (DENNER & LOWE, 1995).

O Departamento de Meio Ambiente da Inglaterra administra recursos anuais da ordem de US\$ 21 milhões, como empréstimos aprovados às autoridades locais que são habilitadas a agir por conta própria quando existem riscos imediatos decorrentes de áreas contaminadas, ou o responsável por elas não seja identificado. Desta forma, anualmente são remediados e/ou investigados entre 200 a 250 locais. No geral, ao redor de US\$ 800 milhões são dispendidas anualmente na remediação de locais, sendo a metade destes recursos advindos do setor público (DENNER & LOWE, 1995).

Na França, embora exista uma política nacional para áreas contaminadas, as agências de águas, em número de seis, desenvolvem suas próprias políticas. Entre as questões consideradas pelas agências estão a necessidade de realização de inventários de áreas contaminadas e a proteção das águas subterrâneas, as quais são consideradas como um recurso a ser protegido, independentemente de seu uso.

Na bacia do Sena, 187 áreas contaminadas foram identificadas, sendo que 100 delas provocaram a contaminação das águas subterrâneas. Para enfrentar os problemas decorrentes destas áreas, a agência arrecada US\$ 2 milhões anualmente para a remediação de áreas contaminadas cujos responsáveis não foram identificados. Segundo FEUILLET (1995), a necessidade de recursos é maior, sendo necessário mais de US\$ 400 milhões para os locais já identificados.

No Brasil, embora ainda não se disponha de uma política para áreas contaminadas, legislações pertinentes ao assunto e uma forma organizada de atuação, algumas ações isoladas concernentes à avaliação de áreas vêm sendo desenvolvidas há vários anos, assim como algumas ações de remediação.

Essas ações são decorrentes, na maioria das vezes, da atuação dos órgãos de controle ambiental ou por iniciativa dos próprios responsáveis. Neste último caso os motivos têm estado normalmente associados às auditorias ambientais realizadas por ocasião de transações comerciais.

No Estado de São Paulo, uma ação sistemática voltada à identificação e avaliação de áreas contaminadas teve início em 1993, através de projeto de cooperação técnica desenvolvido pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e a agência de cooperação técnica do Ministério de Ciência e Tecnologia da Alemanha - Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ).

Neste projeto foi elaborado um conjunto de procedimentos que contemplam todas as etapas de um processo de gerenciamento de áreas contaminadas, o qual se inicia com a identificação de áreas potencialmente contaminadas, passa pela comprovação da contaminação e culmina com as ações de remediação. Paralelamente foi criado através deste projeto o primeiro cadastro de áreas contaminadas do país, o qual, aplicado à Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), contém informações sobre três tipos de áreas: áreas potencialmente contaminadas, áreas suspeitas de contaminação e áreas contaminadas.

Entre as fontes geradoras de contaminação este projeto considera os locais de disposição de resíduos (aterros e lixões), áreas industriais ativas e desativadas, áreas comerciais que manipulem substâncias nocivas ao ambiente (postos de gasolina, bases de distribuição de derivados, depósitos de produtos químicos, etc.) e acidentes envolvendo produtos tóxicos.

Entre estas fontes, identificou-se um elevado número de áreas industriais desativadas, ao redor de 4.238, das quais 2.460 estão situadas no município de São Paulo (CETESB, 1997). Entretanto, uma avaliação quanto ao uso atual dessas áreas ainda não foi realizada. Em função do número de áreas industriais desativadas e do intenso processo de crescimento urbano ocorrido na RMSP, pode-se conjecturar pela existência de uma situação de elevado risco potencial, onde antigas áreas industriais possam, atualmente, estar tendo um uso incompatível com os níveis de contaminação remanescentes no local após o encerramento da atividade industrial.

Os dados anteriormente apresentados indicam um ponto comum a todos os países que constituíram um programa de remediação de áreas contaminadas - o elevado número de áreas e o elevado montante de recursos necessários à sua remediação, revelando igualmente a insuficiência dos recursos disponíveis.

Tal fato vem destacar a necessidade de implantação de um procedimento que permita avaliar a real necessidade de remediar uma área contaminada, o qual considere os níveis de

contaminação presentes no local e o potencial da mesma em causar danos à saúde da população. Este procedimento, denominado genericamente por avaliação de risco à saúde, tem sido adotado em alguns países como forma de determinar a real necessidade de remediação de um local, assim como na definição do sistema de remediação a ser implementado.

2.2. A Contaminação Ambiental pelo Mercúrio

As estimativas de emissões antropogênicas de mercúrio para a atmosfera, desde o início da década de 70, apresentam em geral valores que variam de 10.000 a 30.000 t/ano. Entretanto, em virtude da maioria dos países possuírem programas de controle deste elemento, em virtude dos riscos inerentes à sua utilização, tem-se observado uma redução significativa nestas emissões. No final dos anos 80, os valores estimados eram de 1.000 a 6.000 t/ano, mostrando a eficácia das políticas de controle (LACERDA & SOLOMONS, 1992).

Entretanto, mesmo com os esforços desenvolvidos por alguns países na restrição ao uso do mercúrio, assim como no estímulo à sua substituição (GUSTAFSSON, 1995; RICHARDSON et alii, 1995; GUERRIER et alii, 1995), este elemento ainda constitui-se em um sério problema ambiental.

Sua ocorrência tem sido constatada mesmo em locais onde não existam fontes significativas (atividade industrial e mineração), provavelmente devido à deposição atmosférica (PLEIJEL & MUNTHE, 1995). Regiões remotas do globo, como as regiões árticas e sub-árticas, têm apresentado níveis significativos de concentração de mercúrio em diferentes meios, sendo o mesmo proveniente de fontes localizadas na Europa, Estados Unidos e Canadá (PACYNIA & KEELER, 1995).

A detecção de concentrações incompatíveis com as fontes existentes em locais como o Ártico, revelam um aspecto característico da dinâmica deste elemento no ambiente, em função de sua persistência e capacidade de ser transportado a longas distâncias pela atmosfera (SCHROEDER & SCHNEEBERGER, 1996).

Embora as ações de controle sobre o uso de mercúrio tenham trazido resultados positivos, ainda hoje este inclui-se entre os elementos prioritários no controle ambiental, em virtude

dos inúmeros casos de contaminação a ele associados. No Estados Unidos, 70% das consultas sobre problemas relacionados ao consumo de peixe são devidos ao mercúrio (SHELL & ANDERSON-CORNCHAN, 1995), sendo, neste mesmo país, considerado um poluente perigoso do ar ("hazardous air pollutant")(U.S.EPA, 1990).

2.2.1. Fontes e principais usos do mercúrio

A fonte primária de mercúrio na natureza é o cinábrio (sulfeto mercúrico), de onde o mercúrio é extraído e processado para os variados usos (TOMES, 1996).

Alguns dos seus principais usos são relacionados a seguir (BEZERRA, 1990; TOMES, 1996):

- indústria de cloro-soda: utilização como catodo em célula eletrolítica;
- indústria de materiais plásticos: sais inorgânicos de mercúrio são empregados como catalizadores. Usado também na fabricação de monômero de cloreto de vinila;
- fabricação de produtos químicos e produtos intermediários de síntese: cloreto de mercúrio e óxido de mercúrio; produção de hidróxido de potássio e sulfeto de sódio em célula eletrolítica;
- amálgamas metálicas: beneficiamento de prata e ouro (garimpo), recuperação de zinco e preparação de espelho (amálgama de estanho-mercúrio);
- equipamentos e aparelhos elétricos: lâmpadas fluorescentes e tubos de descarga;
- instrumentos de precisão: barômetros, termômetros, manômetros, selos hidráulicos, válvulas, relês elétricos;
- indústria de papel e celulose: compostos organo-mercuriais no tratamento de branqueamento;
- produtos odontológicos: na forma de amálgamas em obturações;
- indústria farmacêutica: empregado na fabricação de sabão, cosméticos, antissépticos, diuréticos, pomadas para pele, etc.;
- laboratórios: mercúrio metálico e compostos de mercúrio são utilizados como reagentes e indicadores;
- indústria de tintas: empregado na fabricação de tintas emulsionáveis, como fungicida, bactericida e anti-incrustante;
- fábrica de explosivos: emprega-se o cianato de mercúrio para a fabricação de detonante de pólvora;
- indústria de couro: produtos a base de fenil-mercúrio são empregados como bactericida no tratamento e preparação do couro;

- indústria de madeira: compostos organo-mercuriais são empregados no tratamento de preservação de madeira contra fungos;
- indústrias têxteis: são empregados compostos organo-mercuriais como fungicidas;
- graxas: emprega-se o mercúrio como aditivo na produção de lubrificantes;
- produção de agrotóxicos.

O Brasil não é produtor de mercúrio devido a ausência de minas de cinábrio, sendo importada a totalidade do mercúrio empregado no país (FERREIRA & APPEL, 1990). Segundo dados de LACERDA & SOLOMONS (1992), o consumo anual vem aumentando no país ao longo dos anos, embora sua substituição venha ocorrendo nos diferentes setores industriais. Tal fato é explicado pelo aumento do consumo em outros setores, em especial nos garimpos de ouro (tabela 1).

Tabela 1 - Consumo de mercúrio no Brasil por ramo de atividade (LACERDA & SOLOMONS, 1992)

Ano	Consumo anual (t)	Cloro- soda %	Tintas %	Odontologia farmacêutica %	Elétrica/ eletrônica %	Revenda %	Outros %
1979	158	52,0	13,8	11,2	-	15,2	8,8
1980	201	38,4	20,6	13,9	0,1	21,0	6,1
1981	93	28,0	37,5	20,6	-	13,8	0,1
1982	126	22,0	34,7	17,8	-	25,5	-
1983	92	18,5	18,6	22,3	2,2	32,8	5,7
1984	177	17,3	21,0	12,1	13,6	18,5	18,9
1985	186	10,1	24,5	11,1	1,8	29,6	22,9
1986	222	9,6	19,9	10,2	7,2	31,4	21,8
1987	271	6,8	13,3	5,8	8,5	32,4	33,6
1988	210	11,6	4,6	7,5	8,5	48,0	19,8
1989	337	4,9	10,1	4,1	2,7	48,2	30,1

O maior problema de perdas entre as atividades do setor industrial está nas indústrias de cloro-soda onde o mercúrio não é incorporado ao produto final, como ocorre nas indústrias de tintas, produtos químicos e plásticos.

Na indústria de cloro-soda a matéria prima empregada é o sal, que na forma de salmoura passa por um processo de eletrólise, onde ocorrem as seguintes reações:

Neste processo, após a recuperação do hidrogênio, o mercúrio é reciclado para a célula eletrolítica, sendo a soda cáustica produzida fora da mesma.

Na evolução do processo de produção, o uso de catodos de mercúrio foi sendo substituído por células de diafragma e, em menor escala, por membranas de troca catiônica.

O fator de perda nas indústrias de cloro-soda no Brasil sempre foi muito alto. Enquanto na Suécia o fator aceitável está compreendido entre 0,53 e 1,11 g Hg/t de Cl_2 , no Brasil estas perdas eram de 350 g Hg/t de Cl_2 em 1976 e de 70g Hg/t de Cl_2 em 1985 (BEZERRA, 1990).

Segundo BEZERRA (1990) a localização destas perdas está distribuída de acordo com a tabela 2, a seguir.

Tabela 2 - Localização de perdas de mercúrio nas indústrias de cloro-soda (BEZERRA, 1990)

Localização da perdas	Perdas em % (valores médios)
Emissões atmosféricas	45
Resíduos sólidos e lamas	41
Produtos finais	3
Efluentes líquidos	<1
Perdas diversas	11

Em termos de processo, as maiores perdas localizam-se na purificação da salmoura (41 g Hg/t Cl_2), durante a eletrólise (7 g Hg/t Cl_2) e em atividades de recuperação e manutenção (11 g Hg/t Cl_2).

2.2.2. Dinâmica do mercúrio no ambiente

A concentração de mercúrio na crosta terrestre situa-se ao redor de 0,5 ppm (TOMES, 1996), sendo as seguintes as principais formas observadas e suas características:

- mercúrio elementar (Hg^0) - apresenta elevada pressão de vapor, baixa solubilidade em água, tempo de permanência na atmosfera de alguns dias a alguns anos;
- mercúrio inorgânico divalente (Hg^{+2}) - possui alta afinidade a ligantes orgânicos e inorgânicos, em especial aos que contém radicais de enxofre;
- metilmercúrio (CH_3Hg^+) - altamente resistente à degradação no ambiente, sendo lentamente degradado por organismos vivos; apresenta elevada solubilidade e baixa pressão de vapor.

A seguir são apresentadas algumas considerações sobre o comportamento do mercúrio em diferentes meios:

a. Dinâmica do mercúrio no solo

Concentrações naturais de mercúrio no solo variam entre 0,02 e 0,5 mg/kg, sendo geralmente inferior a 0,1 mg/kg (LEGET, 1995).

Segundo JOHNSON & LINDBERG (1995), a proporção de Hg^0 no solo é função do potencial redox, da adsorção à matéria orgânica e argila, e da concentração de íons I^- , Cl^- e Br^- . As reações de adsorção/dessorção com a matéria orgânica e minerais de argila controlam a concentração na solução do solo, sendo a maior afinidade à matéria orgânica provavelmente devida à afinidade ao enxofre, presente na composição do material orgânico existente nos solos. Em solos com pH entre 5,5-6,0 o papel dos óxidos de ferro e minerais de argila são mais efetivos nos processos de imobilização do mercúrio.

Em função da alta afinidade à matéria orgânica e aos minerais de argila, a taxa de lixiviação é normalmente pequena, concentrando-se nos horizontes superficiais do solo.

A volatilização a partir do solo é altamente dependente da temperatura, sendo a maior parte do mercúrio emitido para a atmosfera na forma de Hg^0 . A umidade também interfere, uma vez que a difusividade de $\text{Hg}^0(\text{g})$ através da água é muito menor que através do ar (JOHNSON & LINDBERG, 1995).

b. Dinâmica do mercúrio na atmosfera

O mercúrio elementar na forma de vapor - Hg^0 - é a forma mais comum observada na atmosfera, onde pode ser oxidado a Hg^{2+} através de reações mediadas pelo ozônio, por energia solar e vapor d'água. O Hg^{2+} formado pode, na fase líquida, sofrer reações de complexação com os ligantes disponíveis, formando HgSO_3 , $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$, HgCl^+ , HgCl_2 , HgOH^+ e HgOHCl , ou ainda ser reduzido a Hg^0 , sendo liberado das gotas de volta para a fase gasosa (PLEIJEL & MUNTHER, 1995).

O processo de remoção do mercúrio da atmosfera para a superfície do solo dá-se por deposição, segundo CONSTANTINO et alii (1995), a qual pode ocorrer por via úmida e seca. No caso da deposição seca, esta ocorre por efeito da ação da gravidade ou pela interação da substância com elementos existentes na superfície do terreno. Para as formas gasosas a deposição é função da interação físico-química com as superfícies. Para os particulados a deposição será dependente do tamanho das partículas. No caso da deposição úmida, esta ocorre por efeito da pluviosidade.

c. Dinâmica do mercúrio na água

Nos meios aquosos as formas mais comuns de mercúrio são os íons mercúrico (Hg^{2+}) e, em menor porcentagem, mercurioso (Hg^+). Entretanto o processo mais importante nestes meios refere-se à metilação, em virtude da toxicidade e do potencial de bioacumulação exibido por esta forma de mercúrio (CONSTANTINO et alii, 1995).

d. Mercúrio nos alimentos

Mercúrio orgânico, como mono e dimetil-mercúrio, são consideradas as formas predominantes em alguns alimentos, especialmente em peixes (FLEMING et alii, 1995).

e. Mercúrio nas plantas

O mercúrio não é um elemento essencial às plantas e sua absorção não ocorre por fluxo de massa, decorrente da transpiração (JOHNSON & LINDBERG, 1995). Segundo CONSTANTINOU et alii (1995), a absorção pelas plantas pode ocorrer por três mecanismos: deposição direta do ar sobre a superfície das folhas, pelas raízes e na forma de gás pelas folhas.

Quando a absorção ocorre pelo sistema radicular, a maior parte fica retida nos tecidos das raízes, sendo desprezível a translocação para as folhas.

2.2.3. Vias de exposição e toxicidade humana

Por estar presente em pequenas concentrações no solo, ar e água, assim como em alguns alimentos, a exposição humana ao mercúrio pode ocorrer por inalação, ingestão e contato dérmico (FLEMING et alii, 1995). Em termos de efeitos toxicológicos, o mercúrio pode ser agrupado em três tipos: mercúrio elementar, sais de mercúrio inorgânico e mercúrio orgânico.

A inalação é a principal via de exposição, na forma de vapor, poeira ou particulados. Devido suas propriedades lipofílicas o mercúrio metálico é prontamente absorvido (100% de absorção do vapor inalado) através das membranas alveolares dos pulmões e, por difusão, atinge a via circulatória (ASTDR, 1994). Entretanto, sua absorção através do trato gastro-intestinal e pela pele é limitada. Dados apresentados por FLEMING et alii (1995) indicam 0,1% de absorção para o mercúrio metálico ingerido e 7% para o mercúrio bivalente. Dados de absorção pela pele são escassos, embora considerem-se relativamente insignificantes a absorção de mercúrio iônico pela pele e moderada a absorção de mercúrio metálico (FLEMING et alii, 1995).

A ingestão de mercúrio elementar usualmente não produz toxicidade aguda, a menos que ocorra uma fistula gastro-intestinal ou outra inflamação, ou o mercúrio permaneça por muito tempo no trato gastro-intestinal. Gotas de mercúrio elementar podem ser absorvidas após contato com os olhos (TOMES, 1996).

O mercúrio orgânico é solúvel em lipídeos, passando prontamente pelas membranas, passando portanto pelas barreiras do sangue, cérebro e placenta, sendo 90% de uma dada dose absorvida através do trato gastro-intestinal (U.S.EPA,1995a).

Após absorvido pelo sistema circulatório, o mercúrio é rapidamente translocado para vários órgãos e tecidos, sendo eliminado através da urina e das fezes. Uma parte do mercúrio metálico é eliminada na expiração (FLEMING et alii, 1995).

A exposição aguda ao mercúrio é relativamente rara. Sob exposição aguda, resultante da inalação de vapores de mercúrio metálico, é afetado inicialmente o sistema respiratório, seguindo-se pneumotite e edema pulmonar. Efeitos sobre o sistema nervoso central, danos renais, gengivites e estomatites também podem ocorrer (TOMES, 1996).

Os sintomas que aparecem após poucas horas de exposição aguda aos vapores de mercúrio são fraqueza, sensação de frio, gosto metálico, náusea, vômitos, diarreia, dores de cabeça, distúrbios visuais, tosse e tensão no tórax (TOMES, 1996).

Os efeitos que se seguem às exposições crônicas aos vapores de mercúrio elementar são sintomas neuro-psiquiátricos, incluindo depressão, irritabilidade, insônia, instabilidade emocional, confusão, transpiração excessiva e tremores.

Níveis de Poucas Observações de Efeitos Adversos - LOAEL (do inglês, "low observed adversed effect level") para distúrbios neurológicos têm sido relatados como situando-se na faixa de 50 a 100 $\mu\text{g Hg/m}^3$ no ar (FLEMING et alii, 1995).

Pouco se sabe sobre os efeitos da exposição crônica aos sais de mercúrio inorgânico, embora os rins sejam os órgãos identificados como os mais atingidos.

A exposição crônica ao metilmercúrio afeta o sistema nervoso central, provocando alterações nos sentidos, ao contrário do que ocorre com o mercúrio elementar, que afeta as emoções. Os efeitos incluem sensações anormais de formigamento, restrição do campo visual, deficiência auditiva, prejuízo à fala e ataxia (prejuízo à coordenação muscular) (U.S.EPA.1995a).

Exposições crônicas ao mercúrio também podem causar erupções de pele e algumas crianças podem desenvolver acrodinia, à qual são associadas câimbras, irritabilidade,

escamação eritematosa da pele dos dedos, mãos e pés. Disfunções renais também têm sido relacionadas à exposição ao mercúrio (TOMES, 1996).

Em virtude da dificuldade de associar os sintomas neuro-psiquiátricos como uma intoxicação por mercúrio, a determinação da exposição pode ser revelada por testes com amostras de sangue e urina, assim como amostras de cabelo, que também concentra este elemento (U.S.EPA, 1995a).

Atualmente, em função da inexistência de estudos que o apontem como causador de câncer em humanos, o mercúrio é classificado pela U.S.EPA (1995a) como pertencente ao grupo D (não classificável como carcinogênico ao homem).

As principais formas de exposição ao mercúrio ocorrem pelo uso o consumo deste elemento na indústria, na restauração de dentes por amálgamas, na separação de ouro amalgamado por mercúrio, pela quebra de lâmpadas fluorescentes e em ambientes pintados com tintas contendo mercúrio.

2.2.4. Análise de casos de contaminação no nível mundial

Casos de contaminação ambiental por mercúrio têm sido relatados em diversos países, tendo por origem as mais variadas causas.

No Brasil o uso indiscriminado de mercúrio nos garimpos de ouro tem se constituído num dos mais críticos exemplos de contaminação ambiental no país. Nesses locais o mercúrio é usado na forma metálica para promover a separação das partículas finas de ouro através da amalgamação. Depois a mistura Au-Hg é queimada, sendo esta operação feita normalmente em condições precárias e em ambiente fechado.

As perdas durante a amalgamação, a disposição de rejeitos contaminados por mercúrio e as perdas para a atmosfera durante as queimas, são as principais fontes de contaminação ambiental no garimpo. Após esta etapa o ouro comercializado passará por uma requeima, que constitui-se em um processo de refino (purificação), com a consequente eliminação do mercúrio, cuja concentração varia de 1 a 7% em peso (LACERDA & SOLOMONS, 1992). Como esta operação é normalmente realizada nas cidades, constitui-se em fonte apreciável de contaminação atmosférica nessas áreas.

No Egito, MESCHEDE & VOGELSBERGER (1995) observaram concentrações de mercúrio acima de 200.000 mg/kg no solo e poeira próximos à unidade de produção de uma planta de cloro-álcali situada na Alexandria. Análises realizadas nas paredes e forro da edificação industrial indicaram concentrações de até 122.000 mg/kg, revelando penetração de vários centímetros nas paredes. Com vista a minimizar os impactos decorrentes do local, foram tomados cuidados especiais na demolição para evitar a formação de poeira. Os entulhos contaminados foram destinados para aterro especial, construído com duas camadas de concreto asfáltico, entre as quais foi colocado um dreno de brita e uma camada de enxofre para imobilização do mercúrio.

No Japão, segundo MATSUYAMA et alii (1996), as principais fontes de contaminação do solo por mercúrio são as fábricas de agrotóxicos e outras indústrias químicas, permanecendo um problema ainda sem solução. Atualmente o tratamento do solo é feito por meio da formação de sulfeto mercúrico a partir de sulfeto de sódio, tornando o mercúrio insolúvel.

Na província de Guizhou, sudoeste da China, maior região produtora de mercúrio deste país, foi constatada a contaminação do solo e da atmosfera devido à mineração. Concentrações no solo maiores em 100 vezes o "background" local e concentração na atmosfera de 5,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ foram observadas (JINGYI et alii, 1996).

Na Rússia, em consequência do funcionamento de uma fábrica de lâmpadas fluorescentes por 30 anos, foram observadas concentrações de mercúrio no solo de até 300 ppm e de 350 ng/m^3 na atmosfera (YANIN, 1996).

No Canadá, WREN & FARELL (1995) relatam a contaminação ambiental decorrente de vazamentos de manômetros contendo mercúrio, empregados na medição de fluxo e pressão de gás em indústrias de gás natural. As concentrações no solo variaram de <0,04 a 4200 mg/kg. Os riscos aos trabalhadores foram considerados baixos, mas a remediação do solo foi necessária. Neste caso a técnica de remediação proposta baseou-se na dessorção térmica. No Canadá, segundo os autores, as ações de remediação envolvendo mercúrio geralmente limitam-se à escavação do solo contaminado e seu armazenamento no próprio local, ou seu envio para locais de disposição de resíduos perigosos.

2.2.5. Técnicas aplicáveis na remediação de áreas contaminadas

Algumas tecnologias inovadoras para o tratamento de solos e águas contaminados por mercúrio vêm sendo desenvolvidas no nível mundial, algumas das quais são citadas a seguir.

No Japão, MATSUYAMA et alii (1996) relatam o tratamento térmico a baixa temperatura (200-300°C) associado ao emprego de catalizadores de reações de oxidação e redução para o tratamento de solos contaminados por mercúrio. Consideram que o custo é mais baixo que o tratamento térmico a altas temperaturas (600-900°C) e as características do solo não serão muito afetadas. Em ensaios preliminares usando solo artificial com 2.000 mg/kg de mercúrio foram obtidas taxas de remoção de 99%.

Outras técnicas aplicáveis ao tratamento de solos e águas contaminados por mercúrio são as seguintes (U.S.EPA, 1994):

Bioredução - o método baseia-se na redução do mercúrio presente no meio para mercúrio metálico através de reações bioquímicas. *Pseudomonas putida* e *Thiobacillus ferrooxidans* são os organismos que têm sido testados. O mercúrio metálico é volatilizado através de fluxo de ar ("air stripping") e adsorvido em filtros de carvão ativado, sendo o mercúrio recuperado em retortas. Quando a viscosidade do meio é baixa, o mercúrio pode ser separado gravimetricamente, após ser reduzido.

Esta técnica é aplicável para substratos sólidos e líquidos, sendo ainda utilizada apenas em escala de laboratório.

A desvantagem do método é que os organismos só toleram baixas concentrações de mercúrio, além do tempo de residência necessário ser significativamente maior que nas reações químicas.

Amalgamação - o processo baseia-se na capacidade de alguns metais (zinco é normalmente empregado) em formarem com o mercúrio ligas com baixo ponto de fusão. Através de reações químicas o mercúrio é reduzido a mercúrio metálico, o qual se combina com o zinco para formar uma liga sólida. O zinco/mercúrio amalgamados são separados por gravidade e tratados em retortas, onde o mercúrio é recuperado.

Este método só é aplicável para matrizes líquidas, podendo ser citadas as seguintes desvantagens: não reduz todo o metal presente e a solução deve estar livre de óleo e material em suspensão.

Lixiviação química - baseia-se na transferência de metais de uma matriz sólida para uma solução, possibilitando a regeneração do lixiviado e a recuperação dos metais em solução. Processo disponível em escala comercial para diversas substâncias, embora para mercúrio ainda esteja em desenvolvimento. Uma vez o metal encontre-se em solução, há a necessidade de um tratamento adicional destinado a remover as impurezas e aumentar sua concentração, de modo a viabilizar sua recuperação. A maior desvantagem do método refere-se ao grande volume de efluente gerado no processo, que necessita ser tratado ou reutilizado no próprio processo.

THÖMING et alii (1996) desenvolveram pesquisas relacionadas à lixiviação do mercúrio presente no solo através de uma solução de hipoclorito de sódio. O mercúrio neste caso é oxidado e os íons mercúricos são complexados pelo cloreto, formando complexos tetra-cloro-mercurato. O lixiviado é tratado eletroquimicamente para separar metais e regenerar o agente lixiviante. Os autores não fazem referências aos efeitos sobre as propriedades físicas e químicas do solo.

Retortas - é um processo térmico que permite a recuperação de mercúrio metálico a partir de matrizes sólidas (solos e lodos) com umidade inferior a 40%. A aplicação deste método só torna-se viável em função da possibilidade do mercúrio ser reduzido à forma metálica na presença de oxigênio, à pressão atmosférica e temperaturas relativamente baixas (ao redor de 300°C), além do fato de ser mais volátil que os demais metais (ponto de ebulição a 357°C).

O solo/resíduo é aquecido em uma câmara de vácuo, na ausência de ar, a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do mercúrio (normalmente emprega-se 700°C). O mercúrio volatilizado é então coletado por condensação, devendo o ar efluente ser controlado e tratado. Atualmente este processo já está disponível em escala comercial.

Destilação - processo disponível comercialmente para purificação de mercúrio líquido, como aquele proveniente de outros processos de recuperação, como retortas por exemplo. Neste caso o mercúrio é volatilizado em retortas a vácuo, sendo o vapor de mercúrio destilado. A

pureza do material final será função do número de destilações, sendo em geral realizada em três vezes, obtendo-se um material com pureza igual a 99.9999%.

Um processo que congrega lavagem de solo e destilação a vácuo foi desenvolvido pela empresa Harbauer na Alemanha, tendo sido implantada uma planta de tratamento para solos contaminados na cidade de Marktrechwitz, na Bavária (HENNIG, 1993). O processo permite o tratamento das partículas mais finas do solo, o que não era possível somente com o processo de lavagem, e é aplicável às substâncias com pontos de ebulição situados numa determinada faixa de valor, como as apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 3 - Contaminantes com ponto de ebulição apropriado para tratamento por destilação a vácuo (HENNIG, 1993)

Elemento/Grupo de contaminantes	Ponto de Ebulição (°C) a 1013 hPa
Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)	218-505
Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH)	25-500
Orgânicos halogenados voláteis	25-150
BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos)	80-140
Fenóis	182-230
Cianetos	decompõe a >450°C
Mercurio	356

Na etapa de lavagem do solo, este é moído e peneirado, sendo apenas a fração com diâmetro inferior a 50 mm submetida ao processo, o qual dá-se em seis estágios envolvendo moagem e separação e contínua lavagem. Nesta etapa o mercúrio presente no solo é transportado com as frações com diâmetro inferior a 100 µm, as quais seguem para a etapa de destilação a vácuo.

Na destilação as partículas são inicialmente floculadas, formando um lodo, o qual é então desidratado. Em câmara de vácuo o lodo é tratado a uma pressão de 100 hPa e uma temperatura média de 310°C. O uso de baixas temperaturas é aconselhável pois evita a decomposição das substâncias, inviabilizando sua condensação posterior, eliminando a

necessidade de investimentos adicionais com o tratamento dos gases gerados no processo. O mercúrio volatilizado é condensado, podendo ser reutilizado. A água de condensação segue para tratamento em planta de purificação e os gases do processo são amalgamados e tratados.

Resultados da operação da unidade situada em Marktrechwitz apresentam elevadas taxas de remoção, como as seguintes:

etapa de lavagem:	concentração inicial - 950 mg/kg
	concentração final - 10 mg/kg
etapa de destilação:	concentração inicial - 3.000 mg/kg
	concentração final - 2 mg/kg

Para a remediação de águas contaminadas por mercúrio, algumas técnicas têm sido aplicadas, como o abrandamento alcalino ("lime softening"), osmose reversa, adsorção em carvão e reações de oxi-redução.

Osmose - é um fenômeno onde soluções de diferentes concentrações são separadas por uma membrana semi-permeável, quando a água move-se de uma solução menos concentrada para uma mais concentrada. Na osmose reversa é aplicada uma pressão à solução mais concentrada e a direção do fluxo inverte-se, com a membrana semi-permeável permitindo a passagem da água mas não dos solutos.

Importantes considerações de projeto incluem a concentração de sólidos suspensos na solução afluyente, o raio iônico dos contaminantes presentes e o tipo de membrana.

Um pré-tratamento da solução a ser tratada é necessário na maioria das vezes. Um processo típico inclui o ajuste do pH para proteger a membrana, pré-filtração para remoção dos particulados e sequestração dos íons que conferem dureza para evitar o entupimento da membrana.

Trata-se da técnica mais recomendável para águas contendo altas concentrações de elementos inorgânicos, compostos orgânicos e sólidos totais dissolvidos.

Como desvantagens, apresenta o elevado custo operacional (US\$ 3 a 6 por 1.000 galões para plantas pequenas), a necessidade de pré-tratamento e o crescimento biológico sobre

as membranas, especialmente em períodos de desuso. A possibilidade de remoção de mercúrio por meio desta técnica está ao redor de 70% (U.S.EPA, 1990).

Abrandamento alcalino - a remoção de íons em solução através de sua precipitação pela adição de calcário se constitui em uma técnica aplicável especialmente para águas com elevada dureza. Nesta condição o calcário adicionado em excesso pode promover a precipitação dos contaminantes inorgânicos pode ocorrer. Quando a dureza não é causada por carbonatos, soda é usada ao invés de calcário. A faixa de pH empregada na remoção de contaminantes é de 10-10,5.

As vantagens associadas a este método são o baixo custo, especialmente para grandes volumes ($>5.000 \text{ m}^3/\text{dia}$), e por tratar-se de um sistema bastante conhecido devido seu uso há muitos anos.

As principais desvantagens associadas a seu emprego estão a geração de lodo, difícil de desaguar, e a alimentação do sistema, que deve ser contínua, sendo inapropriado para sistemas pequenos com fluxo baixo ou intermitente.

A seguir é apresentada uma tabela comparativa da eficiência de alguns sistemas de tratamento para águas contaminadas por mercúrio e seu custo relativo.

Tabela 4 - Eficiência e custo de tratamento de águas contaminadas por mercúrio para algumas técnicas de remediação (U.S.EPA, 1990)

	Remoção de Hg inorgânico (%)	Custo relativo de tratamento US\$/1.000 gal		
		0.3MGD*	1,0MGD	50MGD
Volume tratado				
Abrandamento alcalino	<90	-	0,59	0,41
carvão ativo granular	>95	3,18	2,01	1,21
osmose reversa	<85	-	-	-
	Remoção de Hg orgânico (%)			
coagulação/ filtração com carvão ativo em pó	50-75	2,19	0,94	0,21
carvão ativo granular	>95	1,52	0,59	-

* MGD - milhões de galões por dia

Outras técnicas vêm sendo desenvolvidas para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por mercúrio, como a apresentada por TURNER & SOUTHWORTH (1996), onde o mercúrio é reduzido à forma elementar pelo estanho, sendo separado posteriormente em torre de "air stripping", podendo ser adsorvido em carvão ativado. Um estudo em escala piloto foi realizado com água contendo 6 g Hg/L, estando 40% na forma elementar. Os resultados apresentaram uma remoção de 99% do mercúrio elementar e 64% do mercúrio total.

2.3. A Contaminação Ambiental por Hexaclorociclohexano (HCH)

A química do HCH é originária de 1825 quando Michael Faraday, tendo acabado de descobrir o benzeno, reagiu este solvente com cloro à luz solar, produzindo um pó branco com fórmula química que identificou como $C_6H_6Cl_6$. Em 1912 o químico alemão T. van den Linden isolou o isômero gama, porém o poder inseticida do HCH só foi identificado em 1933 no Estados Unidos, difundindo-se na França em 1941 e na Inglaterra em 1942 (AMADORI, 1995).

Em 1943 o isômero gama foi identificado como sendo o princípio ativo, passando a ser denominado como Lindane em homenagem a seu descobridor van den Linden.

A produção em larga escala só ocorreu após a II Guerra Mundial, tendo sido iniciada em vários países, inclusive no Brasil. A designação de BHC para este produto, embora tenha se difundido largamente, deve ser evitada por expressar quimicamente outra substância

2.3.1. Produção e principais usos

A produção do HCH é realizada a partir da dissolução de cloreto em benzeno, passando a mistura por um tubo de iluminação onde a reação se inicia. O processo é exotérmico, devendo a temperatura ser mantida abaixo de 45°C. Como o benzeno é utilizado como solvente e reagente, a reação é interrompida tão logo a quantidade suficiente de cloreto tenha sido consumida.

O produto obtido, após removido o solvente em excesso, contém ao redor de 12-15% de gama-HCH, podendo ser usado como inseticida diretamente após a formulação. Tal produto, identificado como BHC técnico, contém vários sub-produtos (por exemplo: clorobenzenos),

assim como os demais isômeros (em número de sete), os quais conferem mal cheiro e sabor indesejável às culturas nas quais o produto é aplicado. Desta forma, o isolamento do princípio ativo é desejável, o que é feito através do processo de cristalização fracionada, empregando as diferentes solubilidades dos isômeros.

Tal processo resulta em um produto praticamente sem odor e com elevado grau de pureza, ao redor de 99,5% de gama-HCH, denominado Lindane. Entretanto este processo gera também uma grande quantidade de resíduos, uma vez que aproximadamente 80% do material inicial não incorpora-se ao produto.

Como não há nenhum uso indicado para este material, a maior parte dos resíduos gerados foi armazenada de forma inadequada ou depositada no ambiente, originando os casos de contaminação hoje existentes.

Os principais usos do Lindane, assim como do BHC técnico, estão na atividade agrícola, florestal e também para fins sanitários, inclusive no uso doméstico. No Brasil teve grande importância no combate à broca do café.

Entre as décadas de 60 e 80 o uso destes produtos generalizou-se por todo o mundo, entretanto, atualmente tanto o uso do Lindane como do BHC técnico vem sendo limitado em inúmeros países, o que provocou um acentuado declínio em seu consumo ao longo dos últimos anos e sua substituição por produtos de ação mais seletiva.

No Brasil, a comercialização, uso e distribuição destes produtos foi proibida para a agropecuária, ao lado de outros agrotóxicos organo-clorados, em 2 de setembro de 1985, através da Portaria 329 do Ministério da Agricultura (GELMINI, 1991).

2.3.2. Dinâmica do HCH no ambiente

a. Dinâmica do HCH no solo

Em função de sua baixa solubilidade e de uma forte retenção pelos componentes do solo, os isômeros do HCH apresentam uma pequena mobilidade neste meio. Segundo LEGET (1995) a matéria orgânica desempenha um importante papel nos processos de adsorção, superior ao apresentando pelos minerais de argila. Devido à adsorção, menos de 1% do HCH presente no solo acaba atingindo as águas subterrâneas. Entretanto, em áreas com

elevadas concentrações este pequeno percentual pode fazer com que os aquíferos tenham sua qualidade comprometida em virtude da massa de HCH que acaba atingindo suas águas.

KALBITZ et alii (1995), por outro lado, considera que a movimentação destes compostos não está associada à sua solubilidade. Em estudos realizados em lisímetros contendo solos contaminados pelos isômeros alfa, beta e gama, estes autores observaram que a maior concentração no percolado não estava associada à maior concentração no solo, nem à solubilidade. Uma maior concentração do isômero beta-HCH foi observada no percolado, embora este seja menos solúvel que os demais. Este fato, segundo os autores, deve estar associado à presença de matéria orgânica dissolvida no solo.

A degradação destes compostos parece ocorrer com maior intensidade sob condições anaeróbias, embora também seja observada sob condições aeróbias. Segundo LEGET (1995), sob condições aeróbias os produtos da degradação são gama-pentaclorociclohexeno, clorobenzeno (tri e hexa) e clorofenóis, sendo os clorobenzenos muito persistentes sob estas condições.

Em condições anaeróbias são produzidos os seguintes compostos: gama-tetraclorociclohexeno e, para o isômero gama, gama-tetraclorociclohexano, clorobenzenos (tri e tetra) e alfa-HCH.

O isômero gama é considerado moderadamente persistente, apresentando uma velocidade de degradação superior a dos demais isômeros (TATSUKAWA et alii, 1972).

Segundo MATSUMURA & BENEZET (1978), parte do desaparecimento do isômero gama ocorre devido a ação dos microrganismos, tendo identificado os seguintes metabólitos na degradação microbiológica deste isômero: 1,3,4,5,6-pentaclorociclohexeno (gama-PCCH) e 3,4,5,6-gama-tetraclorociclohexeno (gama-BTC). As seguintes vias metabólicas parecem ocorrer na metabolização do gama-HCH:

- isomerização a alfa-HCH;
- dehidroclorinação a gama-PCCH;
- descloração a gama-BTC, descloração deste a clorobenzenos e destes, por hidroxilação, a clorofenóis (2,3,4-triclorofenol).

Segundo MATSUMURA & BENEZET (1978) as algas *Chlorella vulgaris* e *Chlamydomonas reinhardtii* convertem gama-HCH a gama-PCCH. *Clostridium sporogenes* e *Bacillus coli*

convertem BHC a 1,2,3,5-tetraclorobenzeno e vários *Clostridium spp* degradam gama-HCH sob condições anaeróbias.

b. Dinâmica do HCH no ar

Devido a baixa pressão de vapor dos diversos isômeros do HCH, sua presença na atmosfera está mais relacionada às emissões (a partir da aplicação de inseticidas e chaminés) e à dispersão de poeira a partir de solos contaminados.

Segundo TATSUKAWA et alii (1972), a concentração de HCH no ar urbano no Japão situa-se entre 0,1 e 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo os isômeros beta e delta mais estáveis no ar que os isômeros alfa e gama.

O processo de deposição do HCH para o solo, segundo LEGET (1995) pode-se dar por via úmida e seca, sendo que menos de 1% do HCH utilizado volta para o solo por via úmida.

c. Dinâmica do HCH na água

As perdas por evaporação do HCH presente nos cursos d'água variam de 3 a 30% por dia, mais do que o esperado quando se considera a constante da lei de Henry (LEGET, 1995).

Neste meio este composto aparece normalmente adsorvido às partículas em suspensão, especialmente de material orgânico.

A degradação pode ocorrer tanto por via química como biológica. No caso da degradação química, esta é dependente da alcalinidade das águas, sendo maior quanto mais elevada for a alcalinidade. A degradação biológica ocorre rapidamente em condição anaeróbia, produzindo pentaclorociclohexano, tetraclorobenzeno, triclorobenzeno e clorofenóis.

d. HCH na biota

O fator de bioacumulação do HCH em organismos aquáticos situa-se entre 100 e 1.000; no solo a bioacumulação é pequena, sendo o processo de acumulação/eliminação relativamente lento (ao redor de 5 semanas); em plantas a tendência é acumular-se nas raízes, embora este processo seja dependente do tipo de planta e de solo (LEGET, 1995).

2.3.3. Vias de exposição e toxicidade humana

Os efeitos toxicológicos dos isômeros do HCH são bem conhecidos, embora estudos ainda estejam sendo desenvolvidos sobre suas propriedades neurotóxicas e o efeito de sua acumulação no tecido adiposo ainda não esteja bem avaliado (AMADORI, 1995).

Em virtude de sua propriedade inseticida, o isômero gama tem sido mais estudado que os demais isômeros, sendo portanto a maior parte das informações referentes ao mesmo. Entre os inseticidas pertencentes ao grupo dos organoclorados, pode ser considerado como possuidor de toxicidade intermediária.

O principal alvo de sua ação é o sistema nervoso central, promovendo excitação (agitação, tremor, espasmos musculares, nervosismo) e ataques repentinos. Outros sintomas resultantes de exposição aguda são: dor de cabeça, náusea, vômito, tontura, tremor, diarreia, fraqueza, dispnéia e colapso circulatório. Depressão respiratória pode ocorrer seguindo-se o coma. Em crianças, edema pulmonar tem sido associado como resultado da exposição ao lindane (TOMES, 1996).

Mudanças nos sinais de eletroencefalogramas têm sido observadas como resultado de exposições crônicas ao HCH.

Sobre o efeito carcinogênico do HCH, pelo fato de existirem suficientes evidências em animais, com a verificação de tumores em fígado de ratos, é classificado pela EPA (U.S.EPA, 1995a) como provável cancerígeno ao homem, pertencente à classe B2 (a qual denota a existência de suficientes evidências em animais e inadequadas ou insuficientes evidências para humanos), embora casos de leucemia aguda no mielóide em humanos tenham sido observados.

As principais vias de absorção são decorrentes da ingestão, inalação ou absorção cutânea. Segundo TATSUKAWA et alii (1972), na população japonesa a absorção via alimentos era responsável por 95% da absorção, sendo a água e o ar responsáveis por 1 a 2%.

Os isômeros são prontamente absorvidos no trato gastro-intestinal, valores acima de 90% da dosagem têm sido reportados (LEGET, 1995).

Com respeito à inalação, o lindane é considerado como sendo o mais tóxico na fase vapor entre os inseticidas clorados. Inúmeros casos de irritação dos olhos, nariz e garganta têm sido relatados na literatura (TOMES, 1996).

Em função de sua eficiente absorção pela pele, o uso tópico do mesmo pode causar reações de sensibilização local, enquanto o contato extenso pode resultar em dermatite, irritação e hipersensibilidade.

Os isômeros, com exceção do gama-HCH, são solúveis em gorduras e acumulam-se no tecido adiposo (LEGET, 1995). Portanto a toxicidade cumulativa é uma importante consideração em respeito à exposição crônica. Seu desaparecimento ocorre em 6 meses se cessar a exposição. Os níveis no sangue não aumentam com tempo de exposição e sim com a concentração à qual o indivíduo encontra-se exposto.

Sintomas clínicos são observados a partir de concentração de 20 ppb, sendo considerada uma concentração tóxica aquelas superiores a 500 ppb. Doses consideradas fatais para humanos são 600 mg/kg para adultos e 6 mg/kg para crianças (TOMES, 1996).

Uma vez absorvido, o HCH é metabolizado pelo sistema hepático para clorofenóis, sendo 2,3,4,6-tetraclorofenol o principal, além de 2,4,5-triclorofenol e diclorofenol, muito embora a via metabólica exata ainda não seja conhecida para a maioria dos isômeros (LEGET, 1995).

A eliminação pelo organismo ocorre pela urina e fezes, sendo bastante lenta a eliminação do beta-HCH (LEGET, 1995).

2.3.4. Análise de casos de contaminação no nível mundial

A maioria das áreas contaminadas existentes no mundo são decorrentes da disposição inadequada dos resíduos gerados no processo de produção de HCH.

No País Basco, duas empresas localizadas na área de Bilbao produziram por quatro décadas aproximadamente 100.000 toneladas de resíduos, das quais 82.000 foram dispostas no solo em 30 diferentes locais. Esses locais, além da contaminação ambiental, estão afetando os planos de recuperação econômica da região, impedindo a implantação de importantes projetos de desenvolvimento (AZKONA & QUINTANA, 1995).

No momento os resíduos estão sendo escavados e armazenados em dois aterros reversíveis, enquanto uma técnica de tratamento, em desenvolvimento, torna-se apta para uso comercial. Esta técnica baseia-se no princípio da descloração catalisada por bases (BCD) e vem sendo testada em escala piloto. Nestes testes foi obtida uma taxa de conversão de 99,9995% de HCH para triclorobenzeno, livre de dioxinas. Uma unidade móvel estava sendo projetada para tratar o produto, com capacidade de 1 t/h. Para o tratamento de solo contaminado pesquisas vêm sendo desenvolvidas, envolvendo o uso da BCD em combinação com dessorção térmica com baixa temperatura.

A situação de algumas das áreas é relatada a seguir, com base nos dados apresentados por AZKONA & QUINTANA (1995).

Uma área situada perto do aeroporto de Bilbao, contendo 75 mil toneladas de resíduos industriais e de HCH, impediu que fosse estendida infra-estrutura para a região. Neste local já foi realizada a caracterização do solo, avaliação de risco e analisadas as possíveis soluções. Ao final da avaliação, estimam existir no local 2.554 toneladas de HCH e 45 mil toneladas de solo contaminado. Considerando um limite de concentração aceitável no solo para uso industrial igual a 7 mg/kg, haverá a necessidade de serem tratados 190 mil m³ de resíduos e solo contaminado.

Neste caso optaram pela construção de um aterro especialmente projetado para receber o material proveniente do local.

Outra área, contendo 3.500 toneladas de HCH, está localizada em região densamente habitada e próxima a rodovia de tráfego intenso. O maior risco estaria associado à dispersão do HCH pelo vento. Os resíduos foram removidos e acondicionados de forma especial para uma estocagem temporária. A falta de cooperação dos fabricantes, neste caso, determinou a intervenção governamental na área da empresa.

Em outro local, durante a preparação do solo para construção de um grande centro comercial foi constatada a presença de HCH, distribuída em nove diferentes depósitos. O material contaminado foi escavado (ao redor de 4.500 m³) e transportado para ser armazenado na área da própria fábrica. AZKONA & QUINTANA (1995) não fazem referência à utilização da área após a remoção do solo contaminado.

Em todos os casos de contaminação por HCH identificados no País Basco, as concentrações observadas nas águas subterrâneas foram sempre baixas, indicando uma baixa mobilidade dos isômeros nos solos daquele país.

Na Alemanha, duas áreas bastante críticas em termos de contaminação por HCH estão localizadas em Bitterfeld e Magdeburg, ambas no estado de Sachsen-Anhalt (WALLBAUM & FUCHS, 1995).

Na área situada em Bitterfeld foram produzidas 73.000 t de HCH no período de 1967 a 1982, sendo estimada a produção de mais 20.000 t entre 1959 e 1967. Os maiores problemas relacionados à produção referem-se ao enterramento de resíduos e à dispersão na atmosfera. Como resultado, foram afetados 2.000 ha de solos utilizados para agricultura, situados em uma área constantemente sujeita à inundação. Em uma antiga área de mineração de carvão adjacente à indústria, também foram depositadas 80.000 t de resíduos da produção do HCH.

A empresa localizada em Magdeburg produziu 34.552 t de HCH grau técnico e 8.112 t de Lindane no período de 1955 a 1981. Os problemas decorrentes desta atividade foram a poluição do solo ao redor da empresa, a poluição dos sedimentos do rio Elba e a criação de depósitos de resíduos. Os resíduos, estimados em 60.000t, eram depositados em pedreiras. Estes depósitos foram autorizados pelas autoridades estaduais que acreditavam serem seguros do ponto de vista geológico (existência de lentes de argila e nível d'água abaixo de 15 m). Entretanto, estudos posteriores constataram a existência de contaminação das águas subterrâneas.

Outros onze depósitos foram identificados através de pesquisa histórica, devendo conter aproximadamente 13.000 t de resíduos.

Na Holanda, uma fábrica de pesticidas situada em Deventer produziu HCH de 1946 a 1962 (GRINWIS, 1995). Análises realizadas em 1985 indicaram a contaminação do solo por HCH e das águas subterrâneas por mono, di e triclorobenzeno, assim como aromáticos e clorofenóis. A causa da contaminação estava associada ao armazenamento de resíduos em edifícios industriais e ao ar livre, sendo de 20.000 m² a área afetada pela contaminação, com uma concentração máxima observada de 4.225 mg de HCH/kg de solo. A contaminação da água subterrânea na área atinge 60.000 m³, com valores máximos observados de 2.500 µg/L para o HCH e 52 µg/L para monoclorobenzeno (MCB). A pluma total atinge um volume

de 6 milhões de metros cúbicos com concentrações máximas de HCH igual a 380 µg/L e de MCB igual a 3.000 µg/L.

As propostas de intervenção no local passavam pela restauração da multifuncionalidade do solo (com custo estimado de 79 milhões de florins ou aproximadamente US\$ 55 milhões), pelo isolamento hidrogeológico e recobrimento com camada asfáltica (26,6 milhões de florins/US\$ 18 milhões) e pelo isolamento hidráulico seguido da remoção do solo contaminado (28 a 35 milhões de florins). A posição da província pela terceira proposta acabou sendo descartada pelo Ministério de Habitação Popular, Planejamento e Meio Ambiente que optou pelo isolamento hidrogeológico, aprovando medidas suplementares devido a importância do local, permitindo seu aproveitamento para edificações. Tais medidas serão financiadas pelo estado (através de fundos de planejamento da cidade e do país), pela província e pelo município.

Uma outra antiga área industrial na Holanda, pertencente à empresa Stork & Co, produziu HCH de 1948 até 1952. Na década de 70 seu sucessor legal foi intimado a remover os resíduos ainda existentes na área, sendo uma parte colocada em tambores e enviada para uma mina de sal. Entretanto, o solo contaminado, o material das edificações e mesmo uma parte dos resíduos haviam sido depositados em outros locais, os quais começaram a ser descobertos em 1977 em Twente, na província de Overijssel (GRINWIS & DE JONG, 1995).

Por meio de entrevistas, apelos realizados através da imprensa, fotografias aéreas e coleta de amostras, foram identificados 132 locais suspeitos de conterem resíduos. Destes 42 foram confirmados como contaminados, com um volume aproximado de 150.000 m³ de solo contaminado. Enquanto aguarda-se a implantação do sistema de lavagem de solo, técnica de remediação a ser empregada no local, o solo foi removido e armazenado em depósito temporário especialmente construído com paredes verticais de cimento e bentonita, e recobrimento com manta de polietileno de alta densidade (HDPE), solo e grama.

No Brasil são conhecidos alguns poucos casos de contaminação causada por HCH. Entre esses casos destaca-se o ocorrido no município de Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro. Neste município o Ministério da Saúde implantou, em 1950, uma fábrica para produção do HCH, a qual instalou-se nas imediações da Cidade dos Meninos, uma instituição para crianças carentes existente no local desde 1947. Inicialmente o produto seria destinado ao combate à doença de Chagas, contribuindo também para suprir o mercado agrícola. Com o aumento da oferta do produto a nível nacional e internacional a custos mais

baixos, a fabricação foi paralisada ao redor de 1960. Entretanto, o processo de desativação da fábrica não foi realizado de forma controlada, sendo abandonadas as instalações industriais, assim como os produtos, matérias primas e resíduos remanescentes (OLIVEIRA, 1994).

Os problemas decorrentes desta atitude começaram a ser identificados em 1989 quando moradores da área próxima à antiga indústria passaram a comercializar os produtos deixados na área da fábrica. Os efeitos da exposição ao produto e aos resíduos de sua fabricação ainda não foram completamente avaliados, embora existam indícios de efeitos à saúde da população. Estudos recentes (FEEMA, 1997) indicam a existência de aproximadamente 15.000 m³ de solo contaminado, com uma concentração média superior a 100 mg/kg, sendo a concentração máxima observada igual a 3.500 mg/kg.

2.3.5. Técnicas aplicáveis na remediação de áreas contaminadas

Além das técnicas de remediação citadas anteriormente, outros processos podem também ser empregados no tratamento de solos contaminados por HCH.

Segundo RULKENS (1995), para áreas com presença de resíduos de HCH ("hot spots") as seguintes técnicas podem ser aplicadas após a escavação do solo:

- tratamento térmico - pode ser aplicado na prática, através de incineradores. Cuidados devem ser tomados com vistas a evitar a emissão de dioxinas, promovendo sua destruição na câmara de pós-queima com a manutenção de uma temperatura elevada, fornecimento de oxigênio, um tempo mínimo de residência e uma condição de mistura apropriada.

Dados operacionais apresentados por URLINGS et alii (1995), comprovam a eficiência da incineração para solos contaminados por HCH. Concentrações iniciais de 70 mg/kg foram reduzidas a <0,1 mg/kg a uma temperatura de queima pouco menor que 600°C.

- extração com soluções aquosas - aplicável para solos arenosos, também encontra-se disponível em escala comercial. Baseada em hidrociclones e leitos fluidizados pode ser utilizada em combinação com detergentes ou outros surfactantes.

Alguns dados operacionais relativos à técnica de extração são apresentados por URLINGS et alii (1995), revelando elevadas taxas de remoção (superiores a 90%) para três diferentes processos.

- extração com solventes orgânicos - esta técnica pode ser interessante no tratamento de solos argilosos, encontrando-se em estágio de desenvolvimento. Vários solventes orgânicos podem ser empregados, como acetona e álcool, os quais devem ser tratados posteriormente de modo a possibilitar seu reaproveitamento.
- destoxificação química - ocorre através da desalogenação química das moléculas de HCH. Entre os compostos com grande potencial de sucesso estão os derivados da reação entre polietilenoglicóis com hidróxido de potássio (KPEG) e hidróxido de sódio (NaPEG). Entretanto, há a necessidade de promover a secagem do solo antes do tratamento, em virtude dos efeitos adversos da umidade na taxa de desalogenação.

A eficácia desta técnica foi demonstrada em escala de campo para o tratamento de solos contaminados com PCB, tendo sido observadas taxas de remoção de até 99%, situando-se o custo operacional entre US\$ 200 e US\$ 500 por tonelada de solo tratado (URLINGS et alii, 1995).

O tratamento biológico pode ser uma alternativa viável para o tratamento de solos e águas contaminadas por HCH. Entre as técnicas de tratamento biológico, o uso de bioreatores parece ter um futuro promissor na remediação de solos contaminados por HCH. Nestes, o solo é intensamente misturado de modo a estimular o processo de conversão microbiológica. Sendo os fatores operacionais facilmente controlados, é possível obterem-se altas taxas de remoção (RULKENS, 1995).

Em relação ao tratamento biológico no próprio local ("in situ") até o momento os resultados não são satisfatórios, como mostra URLINGS et alii (1995) em um ensaio realizado na Holanda. Após um ano os resultados não indicaram uma remoção significativa de HCH.

3. ESTUDO DE CASO

3.1. Roteiro Metodológico

Os procedimentos adotados na avaliação da área selecionada para estudo baseiam-se na metodologia de avaliação de risco de áreas contaminadas proposta pela USEPA (1989), na qual a verificação da probabilidade de danos à saúde da população dá-se através da determinação da taxa diária de ingresso dos poluentes advindos da área investigada e da quantificação dos riscos à saúde decorrentes deste ingresso.

As seguintes etapas foram consideradas neste estudo: coleta de dados, avaliação dos dados, avaliação da toxicidade, avaliação da exposição e caracterização do risco.

3.1.1. Coleta de dados

Nesta etapa foram identificadas as informações disponíveis sobre o local e iniciado um programa de amostragem visando orientar a obtenção dos dados necessários à determinação do risco na área sob avaliação.

As seguintes atividades foram desenvolvidas:

- levantamento das informações disponíveis sobre o local;
- identificação preliminar do potencial de exposição humana;
- desenvolvimento de estratégia para coleta de amostras;
- definição de medidas de controle de qualidade;
- caracterização da contaminação do local;
- identificação dos parâmetros necessários à aplicação de modelos matemáticos.

a. Levantamento das informações disponíveis

No levantamento das informações existentes sobre o local priorizou-se a identificação dos contaminantes existentes, sua possível distribuição na área, considerando as edificações existentes e os meios possivelmente contaminados, assim como a definição das características do meio físico que pudessem afetar seu comportamento, transporte e persistência.

Ao contrário das áreas industriais em atividade, onde são conhecidas as substâncias empregadas nos processos produtivos, assim como sua forma de armazenamento e manuseio, nas áreas industriais desativadas essas e outras informações normalmente não estão prontamente disponíveis, sendo necessário o desenvolvimento de uma série de atividades que viabilizem sua identificação.

Neste caso, estas informações foram obtidas a partir de documentos existentes sobre a área e sobre as atividades desenvolvidas na mesma. Entre esses documentos estão relatórios de estudos de caracterização física do meio, processos industriais, mapas e fotografias aéreas geradas a partir de vôos realizados em diferentes períodos. A realização de entrevistas com antigos funcionários da empresa e moradores da região também possibilitou a obtenção de informações, às vezes inexistente nos documentos citados.

O levantamento histórico, realizado nos processos de controle da CETESB, possibilitou a obtenção de plantas relativas ao uso do solo e das edificações industriais, além das seguintes informações:

- produtos fabricados pela empresa, as quantidades geradas e as formas de armazenamento utilizadas;
- processos produtivos utilizados e as alterações ocorridas nos mesmos;
- tipos e quantidade de matérias primas empregadas;
- resíduos gerados e suas formas de destinação e/ou tratamento;
- período de funcionamento das diferentes unidades de produção;
- área total do terreno e a forma de ocupação da propriedade em diferentes épocas, com a localização dos edifícios e a identificação dos processos produtivos neles desenvolvidos.

As informações obtidas nos processos compreendem o período de 1968, quando teve início o funcionamento da CETESB, até o encerramento das atividades no local, em 1986.

Informações adicionais, muitas vezes bastante detalhadas, foram obtidas junto a antigos trabalhadores da empresa, tendo possibilitado a confirmação, retificação ou complementação das informações identificadas nos processos. Alguns episódios envolvendo vazamentos e/ou lançamento de substâncias químicas no ambiente somente puderam ser identificados a partir destas entrevistas.

Na investigação realizada através de fotos aéreas foram empregadas aquelas provenientes dos seguintes levantamentos aerofotogramétricos:

- 1968 - BASE - escala: 1:15.000
- 1973 - BASE - escala: 1:8.000
- 1977 - BASE - escala: 1:8.000
- 1981 - TERRAFOTO - escala: 1:35.000
- 1986 - BASE - escala: 1:10.000
- 1994 - BASE - escala: 1:25.000

A avaliação deste material possibilitou identificar a evolução do uso e ocupação do solo no interior da área de estudo e ao seu redor, no período de 1968 a 1994. No terreno da empresa foram identificados os diversos locais utilizados para a disposição e armazenamento de resíduos, a localização dos edifícios que abrigavam os diferentes processos produtivos, assim como as áreas de armazenamento de matérias primas e produtos.

Na região situada ao redor da empresa foram identificados os diferentes usos do solo, as condições do relevo e a existência de bens a serem protegidos, como recursos hídricos superficiais, escolas e residências, registrando-se a distância destes em relação à área industrial.

Informações sobre o meio físico, em especial sobre a geologia e hidrogeologia locais, foram obtidas em relatório técnico de caracterização de área situada junto às Indústrias Matarazzo (Soil, 1993).

b. Identificação preliminar do potencial de exposição humana

A possibilidade da saúde da população estar sendo afetada pelos poluentes presentes na área sob avaliação foi verificada a partir das seguintes atividades:

- identificação dos poluentes existentes no local, suas principais características físicas e químicas, e sua forma de distribuição;
- confirmação da forma de uso e ocupação do solo nas áreas próximas à empresa e no interior da mesma;
- levantamento do uso de água subterrânea na região;

- levantamento de dados meteorológicos específicos para a região;
- identificação das vias potenciais de exposição da população.

c. Estabelecimento de plano para coleta de amostras

As informações obtidas a partir das atividades anteriores possibilitaram o estabelecimento de um modelo conceitual sobre a exposição da população. Neste, são indicadas as populações potencialmente expostas aos contaminantes presentes na área e as vias pelas quais essas substâncias atingem a população. Desta forma, definidos os meios através dos quais poderia ocorrer o ingresso das substâncias no organismo atingido, os trabalhos de investigação da contaminação puderam ser orientados pelo estabelecimento de estratégias de amostragem. Nelas foram considerados os meios a serem amostrados, os locais de amostragem, o tamanho das amostras, o tipo de amostras, o material a ser empregado na amostragem, os custos e as medidas de proteção individual a serem adotadas durante os trabalhos.

d. Definição de medidas de controle de qualidade

Com vistas a assegurar a qualidade dos dados obtidos, foram estabelecidos procedimentos de controle de qualidade para a coleta de amostras e observados os procedimentos existentes nos laboratórios da CETESB, onde as análises foram realizadas. Nas amostragens os equipamentos e material empregados na coleta, armazenamento e preservação das amostras foram selecionados de modo a não interferir na qualidade das amostras, sendo conduzidas cuidadosamente de modo a evitar contaminação cruzada.

As análises químicas foram realizadas de acordo com procedimentos analíticos padronizados. O detalhamento sobre os procedimentos de coleta dos meios amostrados e sobre os métodos de análise dos parâmetros selecionados (mercúrio e HCH), encontram-se descritos no item 5.3.

e. Caracterização da contaminação

Definido o plano de coleta de amostras, sua execução foi realizada de modo a caracterizar a extensão e os níveis de contaminação existentes. Desta forma, foram priorizados os locais indicados pelo levantamento histórico (baseado nas pesquisas realizadas nos processos

industriais, nas fotos aéreas e nas entrevistas) como sendo as prováveis fontes atuais de contaminação.

Alguns métodos de investigação rápida foram utilizados visando obter indicações da presença dos contaminantes no meio investigado, orientando a execução posterior das campanhas de amostragem.

f. Identificação dos parâmetros necessários à aplicação de modelos matemáticos

Em função da decisão de utilizarem-se modelos matemáticos como elementos auxiliares na avaliação do risco decorrente da exposição à algumas das substâncias presentes na área, especialmente na estimativa das concentrações de exposição da população, foi necessário o levantamento de alguns dados para a calibração e validação desses modelos, os quais foram obtidos ao mesmo tempo em que foram levantadas as informações sobre as características físicas e químicas do meio.

Para estimativa das emissões de HCH a partir do solo foi empregado o modelo de Thibodeaux-Hwang, sendo adotado o modelo Gaussiano de dispersão para estimar as concentrações presentes no ar a jusante da fonte de emissão e o modelo de "box" para as concentrações no interior da área. Estes modelos foram utilizados a partir do "software" para análise de risco API-DSS (API, 1994). Os dados necessários à modelagem, assim como informações sobre os modelos, podem ser consultados no anexo 1.

3.1.2. Avaliação dos dados

Nesta etapa os dados obtidos na etapa anterior foram avaliados com vistas a selecionar os compostos a serem considerados na avaliação do risco, tendo sido também realizado o tratamento dos resultados analíticos decorrentes da investigação detalhada.

Os compostos selecionados foram aqueles que apresentaram uma maior frequência de detecção na área, tendo os procedimentos de avaliação dos resultados fundamentado-se na validação dos métodos analíticos empregados, na comprovação da adoção de medidas de controle de qualidade e na verificação da significância dos valores de concentração obtidos para as amostras provenientes do local.

3.1.3. Avaliação da toxicidade

O objetivo desta etapa foi identificar os dados toxicológicos necessários à caracterização do risco, viabilizando a estimativa da relação entre a extensão da exposição da população às substâncias presentes na área e a elevação de efeitos adversos à sua saúde.

Desta forma, foram identificados os efeitos adversos causados pelos compostos considerados no estudo e os valores de toxicidade utilizados na estimativa da incidência de efeitos adversos. Tais valores são oriundos da avaliação das relações de dose-efeito, ou seja, a relação entre a dose recebida ou administrada do contaminante e a incidência de efeitos adversos à saúde.

Para estimar o potencial de risco de câncer ao homem, o fator de carcinogenicidade (SF - "slope factor") foi o dado toxicológico empregado. Este fator estima o limite superior de probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer como resultado de exposição ocorrida pelo período de sua existência a uma determinada concentração de uma substância potencialmente cancerígena. Para calculá-lo é considerada a seguinte classificação da substância quanto às evidências existentes da mesma causar câncer (U.S.EPA, 1989):

Grupo	Descrição
A	cancerígena ao homem
B	provável efeito cancerígeno ao homem
	B1 - indica que dados para humanos são limitados
	B2 - indica suficientes evidências em animais e inadequadas ou inexistentes para humanos
C	possível cancerígeno ao homem
D	não classificado como cancerígeno ao homem
E	evidências de efeitos não cancerígenos ao homem

O fator de carcinogenicidade (SF) somente é calculado para substâncias inseridas nas classes A, B1 e B2.

Para as demais substâncias, causadoras de efeitos diferentes do câncer, foram empregadas doses de referência (RfD - "reference dose"), recomendadas para estudos de análise de risco em áreas contaminadas em substituição à ingestão diária aceitável (IDA). Doses de

referência são definidas como uma estimativa do nível de exposição diária da população considerada, para o qual não é esperado um efeito adverso (U.S.EPA, 1989).

No estabelecimento dos valores de SF e RfD a agência de proteção ambiental americana (EPA) baseia-se em diversos estudos toxicológicos realizados com as substâncias de interesse, sendo os resultados desses estudos avaliados por um grupo de trabalho constituído por toxicologistas que, com base nas evidências existentes, definem os valores a serem adotados. Valores específicos são estabelecidos para as diferentes vias de ingresso - ingestão (oral) e inalação - não estando disponíveis até o momento dados relativos à absorção pela pele.

Os valores de RfD e SF são constantemente reavaliados em função do surgimento de novos estudos ou evidências que indiquem a necessidade desta verificação.

Como fonte de informações recorreu-se inicialmente ao IRIS - Integrated Risk Information System (U.S.EPA, 1995a), considerado pela EPA como sendo a fonte principal de consulta. Na ausência da informação necessária neste sistema, foram empregados os dados existentes no HEAST - Health Effects Assessment Summary Tables (U.S.EPA, 1995b).

3.1.4. Avaliação da exposição

A realização desta etapa possibilitou estimar o tipo e a magnitude da exposição da população às substâncias provenientes do local sob avaliação, entendida exposição como sendo o contato de um determinado organismo com a substância considerada.

A avaliação da exposição foi conduzida através das seguintes etapas:

- caracterização do local de exposição;
- identificação das vias de exposição;
- quantificação da exposição.

a. Caracterização do local de exposição e da população exposta

Na caracterização do local de exposição foram identificados os aspectos climáticos, geológicos e relativos ao uso e ocupação do solo. Em relação aos dados climáticos, foram consultados os registros de estação meteorológica situada próxima à área, a partir da qual

obtiveram-se as medições da direção e velocidade dos ventos, da temperatura e pluviometria. Algumas medições adicionais de temperatura, direção e velocidade dos ventos foram realizadas durante as campanhas de amostragem.

A caracterização geológica foi realizada a partir da descrição do material proveniente de 24 furos de sondagem realizados na área, tendo sido utilizada sondagem a percussão com recuperação de amostras a intervalos regulares de 1 metro.

Em relação à população exposta, foram levantadas informações necessárias à quantificação da exposição, como a faixa etária, o tempo de residência no local, o tempo de permanência nas residências e o tempo de permanência no interior da área industrial.

b. Identificação das vias de exposição

Esta etapa permitiu descrever o caminho percorrido pelo contaminante desde a fonte até o organismo exposto. Desta forma, foram identificadas as fontes e os mecanismos de liberação dos contaminantes para o ambiente, os meios de transporte ou retenção a que os mesmos estão sujeitos, o ponto de contato dos indivíduos com os contaminantes e a via de ingresso dos poluentes no organismo (ingestão, inalação, absorção pela pele). O quadro 1, a seguir, ilustra as relações possíveis entre as vias potenciais de exposição e a natureza da população exposta.

c. Quantificação da exposição

A execução desta etapa visou quantificar a magnitude, a frequência e a duração da exposição da população aos contaminantes, para as diversas vias de exposição que possam ocorrer.

A quantificação do ingresso dos contaminantes deu-se a partir de equações específicas para cada via de exposição, derivadas da equação geral apresentada a seguir:

$$I = C \times \frac{(CR \times EF \times ED)}{BW} \times \frac{1}{AT} \dots\dots\dots(1)$$

onde:

I - taxa de ingresso ou a quantidade da substância que ingressa no organismo por unidade de tempo (mg/kg.dia):

- C - concentração média da substância no meio analisado que é contatada durante o período de exposição (mg/L, mg/kg, ug/m³);
- CR - taxa de contato ou a quantidade do meio contaminado que é contatado por unidade de tempo ou evento (L/dia, kg/dia)
- EF - frequência de exposição (dias/ano)
- ED - duração da exposição (anos)
- BW - massa corpórea (kg)
- AT - tempo médio de avaliação (dias)

Quadro 1 - Matriz de vias potenciais de exposição (EPA, 1989)

Meio de exposição/ Via de exposição	População residencial	População comercial/industrial	População recreacional
1) Água subterrânea			
Ingestão	E	A	-
Contato dérmico	E	A	-
2) Água superficial			
Ingestão	E	A	E,C
Contato dérmico	E	A	E,C
3) Sedimento			
Ingestão acidental	C	A	C
Contato dérmico	C	A	E,C
4) Ar			
Inalação de vapores em ambiente interno	E	A	-
Inalação de vapores em ambiente externo	E	A	E
Inalação de material particulado em ambiente interno	E	A	-
Inalação de material particulado em ambiente externo	E	A	E
5) Solo/Poeira			
Ingestão acidental	E,C	A	E,C
Contato dérmico	E,C	A	E,C
6) Alimentos			
Ingestão de peixe e moluscos	E	-	E
Ingestão de carne	E	-	E
Ingestão de laticínios	E,C	-	E
Ingestão de ovos	E	-	E
Ingestão de vegetais	E	-	E

E - exposição durante toda existência

C - exposição de crianças pode ser significativamente maior que em adultos

A - exposição de adultos (maior exposição é provável de ocorrer durante atividades ocupacionais)

- - exposição desta população através desta via é improvável ocorrer

A concentração contatada foi calculada a partir da média dos valores obtidos no monitoramento ambiental realizado nos meios através dos quais ocorria o contato das substâncias com o receptor. Todos os cálculos de exposição foram realizados através do programa API-DSS (API, 1994), sendo as concentrações dos isômeros do HCH na atmosfera, calculadas a partir de modelos matemáticos de emissão e de transporte existentes neste "software". Informações mais detalhadas sobre estes modelos podem ser consultadas no Anexo 1.

3.1.5. Caracterização do risco

Nesta etapa foi realizada a estimativa da probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à saúde da população através da integração dos resultados obtidos nas etapas anteriores, mais especificamente na avaliação da toxicidade e na avaliação das vias de exposição.

A quantificação do risco foi realizada separadamente para as substâncias consideradas cancerígenas e para as não cancerígenas. Para caracterizar o potencial de efeitos não cancerígenos foram realizadas comparações entre o ingresso estimado da substância considerada e doses de referência (RfD), através da razão entre esses valores, denominada quociente de risco (QR). Valores inferiores a um para este quociente, denotam um nível de risco para o qual não é esperado um efeito adverso à saúde, mesmo para populações sensíveis (U.S.EPA, 1989). Por outro lado sendo o quociente de risco superior a 1, deverá haver uma preocupação quanto aos possíveis efeitos não cancerígenos à população, devendo ser maior esta preocupação quanto maior for o valor de QR.

$$QR = \frac{I}{RfD} \dots\dots\dots(2)$$

onde:

QR - quociente de risco

I - taxa de ingresso (mg/kg.dia)

RfD - dose de referência (mg/kg.dia)

Para substâncias cancerígenas, o risco foi estimado como sendo a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer durante sua existência em decorrência da exposição às substâncias consideradas na avaliação, tendo por base o ingresso calculado e os dados

toxicológicos relativos ao potencial cancerígeno da substância, oriundos de informações relativas às relações de dose/resposta ("slope factor"). Este risco, denominado risco adicional, deve ser diferenciado do risco total, resultante da soma do risco adicional e do risco básico, este sendo decorrente de exposições inerentes às condições normais de vida da população.

Adotou-se o limite de 10^{-6} proposto pela EPA para áreas contaminadas inseridas no Superfundo (U.S.EPA, 1989) como risco aceitável.

Nesta situação o risco é quantificado pela seguinte equação:

$$\text{Risco} = I \times SF \dots\dots\dots(3)$$

onde:

- Risco - probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer (adimensional)
- I - taxa de ingresso diário médio durante 70 anos (mg/kg.dia)
- SF - fator de carcinogenicidade (mg/kg.dia)⁻¹

Como várias substâncias consideradas relevantes na determinação de riscos à saúde ocorrem simultaneamente na área, o risco foi calculado individualmente para cada uma e para cada via de exposição, sendo os valores obtidos somados, de modo a obter o índice de risco final para a área.

Este procedimento, para as substâncias de efeitos não cancerígenos, pode ser representado pelas seguintes equações:

$$IR_a = QR_1 + QR_2 + \dots + QR_i \dots\dots\dots(4)$$

onde:

- IR_a - índice de risco para a via de exposição a
- QR_i - quociente de risco para as substâncias i

O risco final, considerando todas as vias de exposição é obtido pela soma dos índices de risco calculados para cada via de exposição separadamente:

$$IRT = IR_1 + IR_2 + \dots + IR_i \dots\dots\dots(5)$$

onde:

IRT - índice de risco final

IR_i - índice de risco para a via de exposição i

O mesmo procedimento é empregado para o cálculo do risco devido à exposição às substâncias cancerígenas, sendo inicialmente determinado o risco inerente às substâncias por via de exposição e, posteriormente, a somatória para todas as vias.

3.2. Caracterização do Local de Estudo

A área objeto desta pesquisa, pertencente às Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo (IRFM), trata-se de um antigo complexo industrial instalado em área urbana do município de São Caetano do Sul (figura 1). A área total da empresa é de aproximadamente 220 mil metros quadrados, encontrando-se atualmente totalmente desativada.

3.2.1. Levantamento da atividade industrial

As atividades industriais tiveram início em 1932 com a produção de ácido sulfúrico, celulose de linter e rayon. Mais tarde, em 1946, outras atividades industriais foram iniciadas, como a produção de soda cáustica, cloro e seus compostos, a produção de BHC técnico e uma unidade de ebonitagem. Nas décadas de 70 e 80 entraram em operação as unidades de carbureto de cálcio e acetileno, ferro-silício, enxofre pó molhável, fundição, hidrogenação de óleos e produção de vicsafeno.

A desativação das unidades de produção foi iniciada em 1975, ocorrendo em 1986 a total paralisação da empresa.

Atualmente os prédios encontram-se total ou parcialmente demolidos, com exceção de parte do antigo prédio da fábrica de rayon, que abriga uma indústria de pequeno porte chamada Matflex. A demolição foi justificada pelos responsáveis em virtude do risco de invasão pela população de baixa renda residente nas imediações da empresa.

FIGURA 1 - Localização da área de estudo

A seguir são descritos alguns dos processos produtivos empregados pela empresa, incluindo informações relativas aos produtos gerados, principais matérias primas consumidas e resíduos gerados e sua forma de destinação ou tratamento. A figura 2 apresenta as edificações existentes por ocasião do funcionamento da empresa, servindo como referência para a visualização do local onde as atividades industriais se desenvolveram.

a. Unidade de produção de cloro e soda

Matérias primas:	Cloreto de sódio	130 t/dia
	Mercúrio	40 kg/dia
Produtos:	Soda cáustica	75 t/dia
	Cloro líquido	55 t/dia
	Hipoclorito de sódio	40 t/dia
	Ácido clorídrico	60 t/dia
	Hidrogênio	20.000 m ³ /dia

Início de operação: 1946

Encerramento: 1982

O processo produtivo dava-se através da decomposição eletrolítica do cloreto de sódio (salmoura) em 94 células (32 DeNora, 30 Basf e 32 Pechney), arrançadas em três conjuntos, onde era utilizado mercúrio como catodo. Como resultado tinha-se a produção de NaOH, H₂ e Cl₂. O NaCl empregado na preparação da salmoura era armazenado a granel em galpão. A soda produzida era armazenada em tanques.

Figura 2 - Identificação das instalações existentes na área do complexo industrial.

O cloro gasoso produzido na eletrólise (65 t/dia) era submetido a secagem, através de sua passagem em contra-corrente com H_2SO_4 em torres ligadas em série. Parte do cloro era enviada à unidade de refrigeração, para liquefação, sendo engarrafado ou transportado em caminhões tanques para expedição. Outra parte era destinada à unidade de produção de ácido clorídrico, onde sofria um processo de combustão com o hidrogênio proveniente da eletrólise da salmoura, e absorção em torres com água em contra corrente, sendo armazenado em tanques. Uma outra parte era destinada à produção de hipoclorito de sódio, onde ocorria sua absorção em soda cáustica, sendo armazenado em tanques.

Os efluentes líquidos eram enviados, sem qualquer tratamento, ao córrego dos Meninos situado atrás de um dos edifícios destinados à produção de soda.

b. Unidade de produção de ácido sulfúrico

Matérias primas:	Enxofre a granel	639 t/mês
	Cal hidratada	85 kg/mês
	Terra infusória para filtro	95 kg/mês
	Pentóxido de vanádio	não especificado
Produto:	Ácido sulfúrico 98%	1850 t/mês

Início de operação: 1946

Encerramento: 1986

O enxofre a granel era armazenado ao ar livre. O processo de produção era o método de contato, onde o enxofre sofre um processo de fusão, decantação e filtração. O enxofre fundido era injetado em forno de combustão, onde recebia ar atmosférico comprimido, previamente seco, formando SO_2 através de uma reação exotérmica. Este era posteriormente oxidado a SO_3 através de contato com o catalisador - pentóxido de vanádio. Em seguida, o SO_3 produzido passava por uma torre de absorção em contra corrente com ácido sulfúrico diluído. O produto final era armazenado em tanques com capacidade de 300 t cada.

Nessa unidade também eram produzidas peças de enxofre. O enxofre fundido era colocado em coquilhas onde sofria um resfriamento manual através da aspersão de água. As peças eram desmoldadas e expedidas.

Os principais problemas de poluição eram causados pela emissão de SO_x para a atmosfera. Os efluentes líquidos, a exemplo da unidade de produção de soda, eram lançados "in natura" no córrego dos Meninos.

c. Unidade de produção de ácido sulfúrico e sulfito de sódio

Matérias primas:	Enxofre	18 t/dia
	Soda cáustica	96 t/mês
	Pentóxido de vanádio	não especificado
Produto:	Ácido sulfúrico 98%	52 t/dia
	Sulfito de sódio	8 t/dia

Início de operação: 1932

Encerramento: 1977

A fabricação destes produtos dava-se em duas unidades com capacidade nominal de 25 t/dia.

Parte do enxofre fundido, produzido na unidade anterior, era empregado como matéria prima na fabricação de ácido sulfúrico nesta unidade, sendo o processo semelhante ao anterior. O SO_2 e o SO_3 passavam por uma torre de absorção com ácido sulfúrico diluído em contra corrente e os gases remanescentes passavam à outra torre de absorção com soda cáustica, também em contra corrente, produzindo o sulfito de sódio, que era armazenado em tanques.

Os problemas ambientais desta unidade também estavam relacionados à emissão de SO_x para a atmosfera.

d. Unidade de produção de BHC

Matérias primas:	Cloro líquido	312 t/mês
	Benzeno	148 t/mês
Produto:	BHC 16%	400 t/mês
	BHC 40%	desconhecida

Início de operação: 1946

Encerramento: 1986

O hexaclorociclohexano, produzido nesta unidade e erroneamente chamado de BHC, era obtido pela cloração do benzeno na presença de luz ultravioleta.

O composto obtido, o 1,2,3,4,5,6 hexaclorociclohexano, apresenta isomeria espacial, sendo os isômeros mais conhecidos indicados pelas letras gregas alfa (α), beta (β), gama (γ) e delta (δ), dos quais o isômero gama é o que apresenta reconhecido poder inseticida.

Inicialmente o BHC foi produzido no edifício onde posteriormente produziu-se o vicsafeno. A partir de 1957 a produção passou a ser realizada no edifício situado na outra margem do córrego dos Meninos, onde permaneceu até o encerramento das atividades da empresa, em 1986. Este edifício encontra-se identificado na figura 2.

A matéria prima era misturada e enviada para reatores, onde ocorria o processo de síntese sob ação da luz (fotossíntese). Esses reatores funcionavam a pressão atmosférica e com aquecimento por serpentinas de vapor. O BHC produzido seguia para a etapa de destilação, sendo os gases remanescentes condensados, retornando à etapa de reação. Os gases não condensáveis eram encaminhados às torres de absorção com hidróxido de sódio em contra corrente, para produção de hipoclorito de sódio. O produto passava, em seguida, por um escamador e seguia, através de correia transportadora e pá carregadeira, para a seção de moagem. A seção de moagem era constituída de britador, elevadores de caneca, moinho e ensacamento.

Após a moagem, o produto era estocado em um pátio a céu aberto, localizado, provavelmente, em área situada em frente ao edifício da síntese.

O produto final era composto por uma mistura de vários isômeros de 1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano, apresentando uma concentração entre 12 e 16% do isômero gama.

Durante o ano de 1979 e no período de 1984 a 1986, foi produzido um inseticida com uma maior concentração do princípio ativo (40% de gama-HCH). Na produção do BHC 40%, o BHC 16% proveniente dos britadores era misturado com metanol, em dois misturadores de hélice, a temperatura ambiente e pressão atmosférica, providos de dois condensadores multitubulares.

O metanol era empregado devido à alta solubilidade do isômero gama no mesmo, o que permitia a separação deste isômero dos demais. Posteriormente era feita sua concentração pela evaporação do solvente, obtendo-se o BHC alto teor (BHC 40%). A armazenagem era feita em um galpão, a granel. Neste processo eram geradas 165 t/mês de um resíduo constituído pelos demais isômeros agrupados.

Este resíduo constituiu-se em uma das principais fontes de poluição dos solos do local, uma vez que, ao longo dos anos, foi depositado em diferentes pontos da área da empresa e até mesmo fora de sua área, sempre de forma inadequada.

Os efluentes líquidos gerados tanto na produção do BHC técnico como do BHC 40% eram lançados no rio Tamanduateí.

e. Unidade de produção de rayon

Matérias primas:	Celulose de linter	14 t/dia
	Celulose de madeira	7 t/dia
	Soda cáustica	18 t/dia
	Dissulfeto de carbono	8 t/dia
	Ácido sulfúrico	50 t/dia
	Zinco	75 t/dia
	Carbovox	9 t/dia
	Aminas	8 t/dia
	Óleos lubrificantes	400 l/dia
Produtos:	Rayon Super Cord	18 t/dia
	Sulfato de sódio	450 t/mês

Início de operação: 1932

Encerramento: 1977

O material celulósico inicial era macerado numa solução de soda cáustica, para dissolver a celulose, passando através de filtros prensa e por uma etapa de cura de aproximadamente 30 horas. Esta celulose alcalina era reduzida a pequenos fragmentos, por um cortador, passando por um processo de envelhecimento que gerava uma solução com viscosidade apropriada para a fiação.

Após o envelhecimento, os fragmentos sofriam um processo de sulfuração, que era feito em tanques metálicos onde era adicionado o dissulfeto de carbono, sob pressão reduzida e temperatura controlada. Nesta etapa os fragmentos adquiriam uma coloração alaranjada e coagulavam-se em pequenas bolas de xantato. Essas bolas iam para um dissolvedor contendo hidróxido de sódio diluído de onde se obtinha a viscose. Dois desaeradores eram empregados para remover as pequenas bolhas de ar que enfraqueceriam o filamento final ou provocariam quebras durante a fiação.

O processo de fiação ocorria injetando-se a viscose nos chamados banhos de fiação, compostos de ácido sulfúrico, sulfato de zinco e sulfato de sódio. O ácido sulfúrico neutralizava a soda livre e decompunha o xantato. Os sulfatos de zinco e sódio coagulavam o xantato e formavam complexos metálicos relativamente estáveis. Daí para a frente ocorria a formação dos fios através de fiandeiras, indo para a fase de embalagem e expedição.

Os principais problemas de poluição desta unidade estavam relacionados às emissões de gás sulfídrico. Os efluentes eram lançados no córrego dos Meninos.

f. Unidade de produção de celulose de linter

Matérias primas:	Linter	60 t/dia
	Soda cáustica	6 t/dia
	Oleína	75 t/dia
	Hipoclorito de sódio	4800 L/dia
	Sulfito de Sódio	1000 L/dia
Produto:	Celulose de linter	40 t/dia

Início de operação: 1932

Encerramento: 1977

No processo produtivo desta unidade introduzia-se o linter junto com a água, a soda cáustica e a oleína em quatro autoclaves rotativas para a etapa de cozimento. A massa cozida passava por um processo de lavagem em duas etapas, sendo uma primária, para retirada do excesso de água, e uma secundária com engrossadores de massa. Esta massa ficava estocada em reservatórios de massa lavada.

A etapa seguinte constituía-se no alvejamento, que também era feito em duas etapas: o pré alvejamento, feito com adição de cloro e o alvejamento em si com adição de soda cáustica e hipoclorito de sódio a uma temperatura de 35°C. Ao final desta etapa, eliminava-se o excesso de cloro com a adição de sulfito de sódio.

Após o alvejamento, a massa passava por um depurador para separação das impurezas, por um lavador e engrossador de massa (cilindro rotativo), por um refinamento para desfibramento e corte da massa, e por uma outra lavagem ácida para neutralização. A secagem da massa era feita em uma esteira rolante, para formação de uma manta que passava por uma prensa e por uma espécie de forno. A manta seca era cortada e enfardada, aguardando a expedição.

Essa unidade gerava um grande volume de efluentes líquidos, que eram descarregados no córrego dos Meninos. Os resíduos sólidos provenientes de varrição e papéis eram enviados para um lixão da prefeitura e os trapos de aniagem, em torno de 3 t/mês, eram vendidos.

g. Unidade de produção de carbureto de cálcio

Matérias primas: carvão e cal em quantidades não identificadas

Produto: carbureto de cálcio

Início de operação: 1966

Encerramento: 1975

O carbureto de cálcio era preparado a partir da fusão da cal com carvão, a uma temperatura entre 2000 e 2200°C. A cal e o coque eram enfiados continuamente, com sangria intermitente ou contínua do produto líquido, que era vazado diretamente em caldeirões de ferro fundido. O carbureto era resfriado, moído e peneirado.

Nesta atividade as emissões para a atmosfera consistiam nos principais problemas ambientais, poluição esta causada pelos fornos de carbureto. Consta que a não resolução destes problemas motivou a desativação desta unidade.

h. Unidade de produção de Fe/Si

Matérias primas:	Sucata de ferro	75 t/mês
	Quartzo britado	570 t/mês
	Carvão vegetal	400 t/mês
	Pasta eletrólica	24 t/mês
Produto:	Fe/Si 75%	300 t/mês
	Fe/Si 45%	450 t/mês

Início de operação: 1975

Encerramento: 1976

A fábrica foi montada no prédio onde funcionava a unidade de carbureto de cálcio, aparentemente logo após a desativação da mesma, em 1975.

No processo de fusão eram utilizados 2 fornos elétricos a arco, para fusão de ferro-liga, nos quais era atingida uma temperatura de 1200°C. Estes fornos possuíam uma capacidade de produção de 9 a 10 t/dia e 15 a 18 t/dia, respectivamente. As matérias primas eram adicionadas no forno em cargas contínuas e, após a fusão, a liga era despejada em bandejas de cimento onde sofriam uma britagem manual com marretas, sendo então enviadas para a expedição.

i. Unidade de produção de vicsafeno (toxafeno)

Matérias primas:	Canfeno	197 t/mês
	Cloro	720 t/mês
	Xileno	60 m ³ /mês
	Epicloridrina	3m ³ /mês
	Tetracloroeto de carbono	3m ³ /mês
	Soda cáustica	esporádico
Produto:	Vicsafeno	600 t/mês
	Ácido clorídrico	990 t/mês

Início de operação: 1970

Encerramento: 1985

O processo de fabricação ocorria em etapas. A primeira etapa consistia em preparar uma mistura de tetracloreto de carbono e canfeno, proporcionalmente e em quantidade suficiente para três cargas, no mínimo. A mistura era mantida em constante circulação para garantir a homogeneidade, sendo mantido um controle sobre a densidade de modo que ficasse em torno de $1,1 \text{ g/cm}^3$. A mistura era enviada para os reatores a uma taxa de 11 m^3 para cada reator.

A segunda etapa do processo consistia na cloração, que ocorria em três cloradores: no primeiro clorador o cloro reagia com o produto; no segundo eram absorvidas as sobras de cloro do primeiro reator e no terceiro eram absorvidos traços de cloro provenientes do segundo clorador, assegurando o rendimento teórico e evitando emissão de poluentes para a atmosfera. Nesta etapa eram mantidas certas condições de modo a assegurar o bom andamento da reação. A reação era considerada encerrada quando a densidade atingia $1,17 \text{ g/cm}^3$.

A terceira etapa do processo consistia no acabamento do produto. Quando a carga estava pronta (67 a 69% de cloro orgânico), a mesma era transferida para um "stripper", sob pressão de nitrogênio. A temperatura era mantida a 80°C com borbulhamento de nitrogênio, durante 4 horas, até que o produto ficasse livre de acidez. O produto era então diluído com 10% de xileno e estabilizado com 0,5% de epícloridrina, sendo transferido para o tanque de estocagem até a expedição. O processo total para produção de 20 toneladas levava 24 horas.

Paralelamente à produção de vicsafeno, era produzido ácido clorídrico gasoso, resultante da reação canfeno-cloro. Este ácido clorídrico era absorvido em água até a concentração de 32%, sendo então purificado em 2 torres de carvão ativado, para remoção de tetracloreto de carbono. Esse carvão era destilado uma vez por mês para retirada do tetracloreto, sendo o carvão reutilizado. O carvão era trocado de 4 em 4 meses. Não se sabe onde o carvão retirado das torres era disposto. Os efluentes líquidos eram lançados no rio Tamanduateí.

j. Unidade de fundição

Matérias primas:	Sucata de aço e ferro	15 t/mês
	Ferro gusa	20 t/mês

	Bronze	1 t/mês
	Chumbo	6 t/mês
	Antimônio	600 t/mês
	Cobre	200 t/mês
	Zinco	200 kg/mês
	Alumínio	500 kg/mês
	Areia in natura	120 t/mês
	Argila	16 t/mês
	Bentonita	4 t/mês
	Mogum	1,5 t/mês
	Saibro	40 t/mês
	Chapas de aço	5 t/mês
	Barras de aço	15 t/mês
	Eletrodos	100 kg/mês
Produto:	Peças fundidas	35 t/mês
	Peças usinadas	15 t/mês
	Tanques	não especificada
	Reservatórios	5 t/mês
	Trocadores de calor	não especificada

Início de operação: 1972

Encerramento: 1988

O processo de produção era provido de três etapas: confecção de moldes e machos, fusão da sucata de ferro e aço, e usinagem. Na confecção dos moldes e machos eram utilizadas como matérias primas a areia do mar, argila, bentonita e o mogum. Estas substâncias eram misturadas e desta mistura eram confeccionados os moldes e machos através de máquinas pneumáticas manuais. Os moldes eram secos em estufas e enviados para o setor de fusão, para confecção das peças metálicas.

Na etapa de fusão, a sucata de aço, o ferro gusa e os metais não ferrosos eram introduzidos em três fornos Cubilot (capacidade de 6,0t/h, 2,5t/h e 2,0 t/h, aquecidos com carvão mineral) para serem fundidos. Após a fusão a mistura era vazada manualmente, através de painéis, nos moldes confeccionados anteriormente. O resfriamento era feito por aspersão de água sobre os moldes, sendo a água perdida por evaporação. A desmoldagem era manual. As

peças passavam por um acabamento, sofrendo a rebarbação com esmeris e chicotes manuais, e jateamento com granalha de aço.

A usinagem era provida de tornos mecânicos, fresas, mandrilhadora, retífica, plaina e furadeiras, para produzirem peças de acordo com as necessidades da fábrica. Parte das peças produzidas eram também vendidas.

Os efluentes eram lançados na rede pública de esgotos, não tendo sido obtidas referências sobre a destinação dos resíduos sólidos.

k. Unidade de ebonitagem

Matérias primas:	Borracha sintética	20 kg/mês
	Borracha natural	250 kg/mês
	Caolim	1200 kg/mês
	Resina poliéster	1200 kg/mês
	Fibra de vidro	360 kg/mês

Produto: Revestimento de ebonite, tubos, mangueiras de borracha, canos de fibra de vidro

Início de operação: 1946

Encerramento: 1982

Para a produção de revestimentos de ebonite, tubos e canos de fibra de vidro, a matéria prima era introduzida em um misturador para confecção de mantas. Estas passavam por calandras ou mesas, dependendo do tipo de produto a ser elaborado, e após vulcanização, eram expedidas.

Na produção de canos de fibra de vidro, a resina de poliéster e a fibra de vidro eram misturadas e aplicadas nos moldes manualmente. Após secagem, as peças eram desmoldadas, seguindo para a expedição.

I. Usina térmica

Combustível: Óleo tipo BTE e BPF 450 t/mês

Início de operação: 1945

Encerramento: 1982 (três caldeiras), 1984 (quatro caldeiras)

A empresa possuía uma unidade de geração de vapor formada por 7 caldeiras, sendo que 5 estavam localizadas na própria usina térmica, estando duas outras instaladas na unidade de produção de ácido sulfúrico. Segundo as informações obtidas, estas caldeiras emitiam fumaça preta e material particulado acima dos limites tolerados à época.

3.2.2. Levantamento sobre o uso e ocupação do solo

a. Uso do solo na área industrial

O levantamento sobre o uso e ocupação do solo na área do antigo complexo industrial teve por objetivo identificar e localizar as principais fontes de poluição existentes durante o funcionamento da indústria.

Na realização desta atividade recorreu-se ao levantamento histórico industrial, descrito anteriormente, às entrevistas com antigos trabalhadores e à interpretação de fotografias aéreas.

Através da avaliação deste material foi possível identificar os diversos locais utilizados para a disposição e armazenamento de resíduos no interior da área da empresa, a localização dos edifícios que abrigavam os diferentes processos produtivos, assim como as áreas de armazenamento de matérias primas e produtos. Tais informações possibilitaram orientar os trabalhos de investigação da contaminação, definindo os pontos de sondagem, de modo a identificar as áreas com maior concentração de poluentes.

Os resultados destes levantamentos estão apresentados na figura 3, onde encontram-se demarcadas as áreas com maior possibilidade de ocorrência de contaminação do solo. Na porção situada a NW, que contém as edificações onde se produzia HCH, carbureto de cálcio e ácido sulfúrico, verificou-se que parte desta área, situada entre o canal do córrego dos Meninos (desvio realizado no leito natural, por onde este curso d'água fluiu no período de

1973 a 1986) e a fábrica de carbureto de cálcio, foi utilizada para o armazenamento de um material de coloração escura, provavelmente o carvão empregado na fábrica de carbureto de cálcio. Tais depósitos foram observados de 1968 a 1986, período que compreende o funcionamento desta unidade industrial. Nesta área foram também identificados materiais de coloração mais clara e aspecto heterogêneo, podendo tratar-se de resíduos gerados nos diferentes processos desenvolvidos no complexo industrial.

Na área situada atrás da fábrica de HCH, nos anos de 1977 e 1986 foram observados materiais de aspecto heterogêneo, podendo ser identificados como resíduos. Na área situada próxima ao córrego dos Meninos e à avenida dos Estados, em frente à unidade de produção de ácido sulfúrico, foi identificado nos anos de 1977 e 1986 um material de coloração clara e textura homogênea, podendo-se deduzir que esta área foi destinada à estocagem do HCH ou mesmo ao armazenamento dos resíduos gerados na sua produção.

A partir de 1994 toda a área situada atrás das fábricas de HCH e de carbureto de cálcio foi aterrada, situação em que se encontra até o momento.

Na porção situada a NE, na qual se inserem os edifícios da ebonitagem, vicsafeno, ácido clorídrico, cloro líquido e cloro-soda, foi identificado um depósito de materiais situado entre o prédio da galvanoplastia (unidade que, segundo informações obtidas junto aos antigos funcionários, nunca entrou em operação) e da unidade de produção de vicsafeno, cuja observação foi possível de 1968 até 1981. Nesta área foram identificados tambores, containeres e engradados, cuja quantidade decresceu significativamente em 1981. A partir de 1986 este material não foi mais observado.

A área situada a norte do prédio da ebonitagem foi, de 1968 a 1986, utilizada para o armazenamento de um material de coloração escura, provavelmente constituído de resíduos.

As áreas identificadas na figura 3 como sendo observações realizadas em 1994 referem-se, muito provavelmente, ao material decorrente da demolição dos edifícios, iniciada naquele ano, segundo informações obtidas junto aos antigos funcionários da indústria.

Figura 3 - Localização de áreas potencialmente contaminadas a partir de levantamento em fotos aéreas

Desta forma, tendo por base os resultados obtidos nesta etapa de investigação e no levantamento industrial, as seguintes áreas foram definidas como fontes potenciais de contaminação:

- unidade de produção de cloro-soda;
- unidade de produção de vicsafeno (toxafeno);
- unidade de produção de HCH e sua área de armazenamento de matéria prima e produto;
- depósitos de resíduos existentes na porção NW da área.

Na figura 4 pode ser observada a situação da ocupação da área industrial a partir de foto aérea de 1973, sendo apresentados no destaque os edifícios destinados à produção do HCH e de soda cáustica como se encontram hoje, parcialmente demolidos.

b. Uso do solo na região

A região ao redor do antigo complexo industrial caracteriza-se por apresentar uma grande diversidade de usos do solo (figura 5). A NE e SE da área o uso é predominantemente residencial, havendo inclusive residências localizadas junto aos muros da empresa, a aproximadamente 50 metros de um dos antigos edifícios onde se deu a produção de soda cáustica (figura 5). Nesta região encontra-se instalada uma escola pública de 1º e 2º graus.

A NW da área o uso do solo caracteriza-se por atividades industriais e comerciais, tendo sido identificadas indústrias químicas como a CPC e a Oxigênio do Brasil, algumas indústrias metalúrgicas, algumas indústrias de pequeno porte e vários depósitos e empresas de transporte de carga.

A SW situam-se as bases de armazenamento de combustíveis da Shell e da Petrobras, e um pátio de recolhimento de veículos do Detran, que se localiza em parte da área onde no passado funcionou uma refinaria de petróleo do grupo Matarazzo. Em outra parte da antiga refinaria é mantido um depósito de resíduos da produção do HCH. Observou-se também nesta área o armazenamento de resíduos destinados à reciclagem, o qual é realizado de forma bastante precária.

FIGURA 4 - Situação atual dos edifícios de produção de soda cáustica e HCH

LEGENDA

- Área industrial desativada
- Área Industrial
- Área residencial
- Drenagens
- Escola

Figura 5 - Uso do solo ao redor da área de estudo

A região é cortada no sentido S-N pelo córrego dos Meninos, afluente do rio Tamanduateí, que limita a região ao N. Ambos encontram-se poluídos pelo lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais.

3.2.3. Identificação da população exposta e das vias de exposição

a. Identificação da população exposta

Como resultado das avaliações realizadas na área, foi identificada como população potencialmente exposta aos contaminantes provenientes do antigo complexo industrial os moradores da região situada a NE e SE da área.

Entre os moradores desta região foram selecionados aqueles que residem nas casas situadas junto aos muros da empresa como o grupo sujeito à maior exposição. Este grupo de moradores apresenta características peculiares como o longo tempo de residência no local, ao redor de 20 anos, havendo moradores há mais de 30 anos no local. As moradias são normalmente unifamiliares, onde a mãe permanece em casa a maior parte do dia. Em algumas casas observou-se a presença de crianças, sendo, entretanto, a maioria dos moradores composta por adultos e, em alguns casos, por idosos.

Outro grupo selecionado para o estudo é constituído pelas crianças que adentram a área regularmente, em virtude da facilidade de acesso à mesma. Essas crianças são provenientes de diversos locais, não apenas da região vizinha à área de estudo. O tempo de permanência das mesmas na área restringe-se, normalmente, a poucas horas, quando circulam por toda a área, adentrando inclusive os edifícios onde ocorriam os processos produtivos com elevado potencial poluidor.

Os cursos d'água superficiais, como citado anteriormente, encontram-se poluídos, não tendo sido identificadas formas de vida aquática nos mesmos.

b. Identificação das vias potenciais de exposição

A identificação das vias potenciais de exposição foi realizada considerando as características das populações selecionadas para o estudo, a natureza dos poluentes presentes na área e as características físicas do meio.

Para os moradores das residências situadas junto à área industrial identificou-se como a principal via de exposição a inalação dos compostos provenientes da área, estando estes na forma de vapor ou ligados às partículas inaláveis.

No caso das crianças que adentram a área industrial, as principais vias de exposição são a inalação de vapores e poeira, e a ingestão de solo contaminado.

As demais vias não foram consideradas pelas seguintes razões:

- ingestão de água - a região é servida por rede pública de abastecimento, sendo a água captada a partir de recursos hídricos superficiais situados em região que dificilmente seria afetada pelos contaminantes provenientes da área. A água subterrânea e os cursos d'água superficiais situados na região não são utilizados para abastecimento domiciliar.
- ingestão de alimentos - não foi observada na região o cultivo de plantas alimentícias que pudessem acumular os poluentes provenientes da área. Os rios existentes na região (Tamandateí e córrego dos Meninos) encontram-se poluídos, não havendo possibilidade de que alimentos possam provir dos mesmos.
- ingestão de solo - trata-se de uma via de exposição pouco provável para esta população uma vez que as residências são, na maioria dos casos, totalmente impermeabilizadas. Uma pequena ingestão pode ser considerada a partir da poeira. No caso das crianças, entretanto, apresenta importância significativa.
- inalação durante o banho - esta via também foi descartada em virtude de não serem captadas águas da região para uso domiciliar.

A figura a seguir apresenta o modelo conceitual de exposição para a área. Nele estão incluídos todos os mecanismos de liberação dos poluentes, assim como os mecanismos de transporte, as vias potenciais de exposição e os receptores presentes na área. As vias consideradas relevantes na avaliação do risco estão indicadas como vias principais, sendo as vias secundárias desconsideradas nesta avaliação. A população compreendida pelos trabalhadores também não foi incluída na avaliação por apresentar um nível de exposição inferior aos moradores, cuja exposição ocorre através das mesmas vias, porém por períodos mais longos.

Figura 6 - Modelo conceitual decorrente da exposição às substâncias presentes na área das Indústrias Matarazzo

O contato dérmico, embora presente na exposição das crianças, não foi incluído em virtude da inexistência de dados toxicológicos para esta via.

3.2.4. Caracterização do local e da contaminação

a. Caracterização do local

A área do antigo complexo industrial encontra-se assentada sobre a planície aluvionar do rio Tamanduateí e do córrego dos Meninos, constituída por sedimentos quaternários compostos por argilas orgânicas de cor cinza e areias, apresentando grano-decrescência ascendente (Soil, 1993).

Os sedimentos terciários da Formação São Paulo encontram-se a aproximadamente 600 metros da área no sentido W, sendo constituídos localmente por argilas vermelhas e argilas e siltes mais compactos e duros, de coloração vermelha e amarela.

O topo do embasamento, segundo estudos geofísicos realizados próximo à área, encontra-se entre 15 e 33m de profundidade, não apresentando irregularidades acentuadas a ponto de influir no comportamento do fluxo subterrâneo. Esta informação é confirmada pela descrição do perfil litológico associado a um poço tubular desativado existente na Vila Carioca, onde o embasamento, constituído localmente por biotita xisto, encontra-se a 20 metros de profundidade.

As sondagens realizadas na área (figuras 7, 8 e 9) revelaram que o subsolo é composto por uma camada de aterro de espessura variável que se estende por toda a propriedade. Esta camada de aterro assenta-se sobre sedimentos argilosos e arenosos de origem aluvionar de idade quaternária.

O aquífero freático existente na área apresenta um gradiente hidráulico de 0,5 a 1,7% e uma condutividade hidráulica bastante variável, sendo o valor médio de $2,7 \times 10^{-4}$ cm/s. Este aquífero tem, na área de estudo, o rio Tamanduateí e o córrego dos Meninos como áreas de descarga (Soil, 1993).

b. Caracterização da contaminação

Uma vez identificadas as principais fontes de poluição existentes na área de estudo, sua localização e os principais poluentes associados a elas, iniciaram-se os trabalhos de caracterização da área no que se refere aos aspectos geológicos e hidrogeológicos, assim como à distribuição da poluição.

Para o desenvolvimento desta etapa foi priorizada a investigação das seguintes substâncias: mercúrio e hexaclorociclohexano. A seleção destas substâncias deu-se em função de seu potencial poluidor e de sua ampla distribuição pela área. O benzeno, embora constatada a existência de elevadas concentrações nas amostras obtidas a partir de um dos furos de sondagem, não foi incluído por sua presença estar possivelmente restrita à antiga área de armazenamento, além do fato destas concentrações estarem localizadas em profundidade no perfil do solo, diminuindo a possibilidade de contato direto e de volatilização. Uma amostra de ar foi coletada no local desta sondagem, utilizando-se tubos de vidro com carvão ativo, não tendo sido constatada a presença deste composto.

FIGURA 7 - PERFIS DAS SONDAGENS REALIZADAS NA ÁREA DA PLANTA DE HCH

FIGURA 8 - PERFIS DAS SONDAGENS REALIZADAS NA ÁREA DA PLANTA DE SODA CÁUSTICA

FIGURA 9 - Seção representativa das sondagens realizadas na área de produção de HCH

Estima-se que aproximadamente 530 toneladas de mercúrio metálico tenham sido utilizadas no processo de produção de soda cáustica, uma quantidade bastante elevada que, considerando as perdas existentes no processo, poderia ter contaminado o solo e, por processos de transporte para a atmosfera, atingir a população.

A produção de HCH gerou uma grande quantidade de resíduos que, segundo informações obtidas, teriam sido em parte enterradas na área da empresa. A avaliação realizada por meio das fotografias aéreas indica a presença de resíduos em algumas áreas, reforçando a necessidade de uma avaliação mais detalhada dessas áreas. Reforçando estas informações está o odor característico de HCH presente em diversos locais da área industrial.

A avaliação do benzeno foi realizada de modo a confirmar denúncias de vazamentos ocorridos na área de armazenamento.

3.3. Avaliação da Contaminação Provocada pelo Mercúrio

3.3.1. Avaliação preliminar

Embora tenha sido constatada a presença de mercúrio metálico sobre a superfície do solo nos antigos edifícios de produção de soda cáustica, foi avaliada inicialmente a existência de possíveis emissões deste elemento para a atmosfera que determinassem um provável risco à saúde da população tendo o ar como via de propagação.

Desta forma, foi realizada uma avaliação preliminar da distribuição de mercúrio na atmosfera por meio de medições de sua concentração, realizadas com um analisador de mercúrio ("sniffer") da marca Jerome. Estas medições foram efetuadas ao nível do solo e 1m acima da superfície do terreno. Os pontos de medição, identificados na figura 10, concentraram-se nas áreas cuja presença de mercúrio seria mais provável - nos edifícios que abrigaram a produção de soda cáustica e a preparação da salmoura utilizada como matéria prima na sua produção. Os resultados destas medições são apresentados na tabela 5.

As concentrações medidas, como pode-se verificar, são extremamente elevadas, especialmente no interior dos edifícios que abrigaram a produção de soda, onde o elemento era utilizado. Embora estes edifícios se apresentassem parcialmente demolidos,

favorecendo os processos de dispersão atmosférica, foram observadas concentrações de até $304\mu\text{g}/\text{m}^3$ no seu interior.

A distribuição espacial do mercúrio na atmosfera, obtida a partir destes resultados, pode ser visualizada na figura 11. Nela pode-se também verificar a existência de elevadas concentrações nas medições realizadas sobre os escombros do edifício onde a salmoura era preparada.

Estas medições possibilitaram a identificação de pontos que, em função da concentração de mercúrio presente no solo, poderiam estar atuando como fontes de emissão deste elemento para a atmosfera.

Estes resultados indicaram a real necessidade de prosseguir na condução de uma avaliação mais detalhada dos níveis de concentração nos diferentes meios, assim como dos níveis de exposição da população.

3.3.2. Determinação das concentrações no ar na área do complexo industrial

A amostragem neste caso foi realizada de modo a confirmar as concentrações observadas nas medições realizadas com o analisador de vapores, empregando-se entretanto procedimentos mais precisos e tempos maiores de amostragem. Desta forma, foram empregadas bombas de sucção previamente calibradas quanto às suas vazões e tubos de vidro contendo pequenos grânulos de vidro revestidos de ouro, os quais eram acoplados às bombas. O mercúrio presente na atmosfera ao passar pelos tubos forma um amálgama com o ouro, permanecendo no interior dos mesmos até ser analisado. O volume de ar amostrado era controlado através da bomba de sucção, com vazão previamente ajustada, de modo a assegurar concentrações compatíveis com o método analítico empregado.

Durante as amostragens foram avaliadas as condições atmosféricas locais, através de medições da temperatura, umidade, direção e velocidade de ventos, sendo estas últimas registradas por um anemógrafo instalado na área de estudo.

Figura 10 - Localização dos pontos de medição de mercúrio no ar com sniffer

Tabela 5: Medições de concentração de mercúrio realizadas na atmosfera com analisador de vapores (sniffer)

Ponto de medição	Temperatura (°C)	Concentração na superfície do solo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentração 1m acima da superfície do solo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	21	5	6
2	19	19	5
3	19	72	16
4	19	98	13
5	19	304	54
6	19	48	18
7	19	67	31
8	20	nd	nd
9	21	nd	nd
10	21	5	nd
11	22	3	4
12	21	5	4
13	21	9	6
14	20	22	53*
15	20	30	48*
16	21	16	16
17	20	5	4
18	20	4**	4**
19	20	5	nd
20	21	80	9
21	21	36	7
23	21	35	23
23	22	21	22
24	22	55	19
25	22	166	32
26	21	19	19
27	22	18	13
28	22	16	12
29	22	13	9
30	23	-	14***
31	23	50	20
32	23	53	8
33	23	23	9
34	23	5	3
35	23	24	3
36	23	-	8

* medida realizada em canaleta situada a 1m abaixo da superfície do solo

** medida realizada no interior de poço de monitoramento (PM4)

*** medida realizada a 3m acima da superfície do solo, sobre material de demolição de edifício

Figura 11 - Concentração de mercúrio medida na atmosfera ao nível do solo com sniffer

Os equipamentos empregados na análise foram dois pequenos fornos ligados a dois voltímetros (cada forno ligado a um voltímetro), um analisador de Hg (LDS-mercury monitor 3200) e um sistema de integração. Os fornos foram ligados em série ao analisador, sendo utilizado nitrogênio como gás de arraste.

O método consiste em introduzir o tubo de amostragem em um dos fornos, que é aquecido a uma temperatura em torno de 500-700°C, suficiente para liberar o mercúrio amalgamado no interior do tubo. O mercúrio liberado passa ao segundo forno, no qual se encontra introduzido um outro tubo de vidro contendo uma tela de ouro, denominado "trap analítico", formando novamente um amálgama. Este tubo quando aquecido libera o mercúrio para o analisador. Esta etapa tem como objetivo eliminar possíveis interferentes que absorvam o mesmo comprimento de onda que o mercúrio.

A calibração do sistema dá-se pela injeção de ar saturado com mercúrio em uma conexão em T, instalada antes do primeiro forno. Este ar saturado é gerado pela introdução de mercúrio metálico em um frasco tipo "head space", de onde é retirado através de uma seringa de 100 µL para ser levado ao sistema. Este procedimento foi repetido até que os valores de área, obtidos após integração, mantinham-se constantes. Para a quantificação dos resultados, estão tabelados os valores de mercúrio volatilizados, que são extremamente dependentes da temperatura, o que torna necessário que se tenha um controle rigoroso da temperatura ambiente, de modo que no interior do frasco a mesma se mantenha em torno de 20°C.

Após cada procedimento analítico, devido à alta sensibilidade do sistema, procedia-se a uma nova calibração, para que se mantivesse assegurada a confiabilidade analítica.

Os pontos de amostragem podem ser identificados na figura 12, sendo a localização dos mesmos definida com base nas direções predominantes dos ventos na região, a qual, como pode ser verificado pela rosa dos ventos apresentada nesta figura, varia intensamente. Os resultados obtidos nesta etapa do processo de avaliação podem ser observados na tabela 6.

Figura 12 - Localização de pontos de amostragem de ar

Tabela 6: Resultados das análises de mercúrio em amostras de ar

Ponto	Data	Horário	Concentração de mercúrio (ng/m ³)	Direção predominante do vento	Velocidade do vento (m/s)	Temperatura* (°C)
1	18/04/96	11:30 - 12:30	2350,0	SE	2,5	18,4 - 24,2
2	18/04/96	11:44 - 12:44	153,0	S	2,5 - 4,0	18,4 - 24,2
3	18/04/96	13:00 - 14:10	221,4	S	2,5	18,4 - 24,2
4	18/04/96	13:00 - 15:10	339,7	S	2,5	18,4 - 24,2
5	18/04/96	14:30 - 15:00	46,5	S	2,5 - 4,0	18,4 - 24,2
6	22/04/96	10:05 - 11:05	103,0	SE	1 - 2	21,1 - 28,8
7	22/04/96	11:10 - 11:35	512,0	SE	1 - 2,5	21,1 - 28,8
8	22/04/96	11:25 - 11:55	1456,0	SE	1 - 2,5	21,1 - 28,8
9	22/04/96	11:27 - 11:55	23.498,0	SE	1 - 2,5	21,1 - 28,8
10	22/04/96	13:40 - 14:05	511,0	N	1 - 2,5	21,1 - 28,8
11	22/04/96	14:55 - 15:40	101,0	W	1 - 2,5	21,1 - 28,8
12	22/04/96	15:03 - 15:30	80,9	W	1 - 2,5	21,1 - 28,8
13	24/04/96	10:56 - 11:52	242,0	NE	nm	24,5 - 31,3
14	24/04/96	11:05 - 11:56	40,6	NE	nm	24,5 - 31,3
15	24/04/96	12:01 - 13:10	129,0	NW - NE	nm	24,5 - 31,3
16	24/04/96	12:06 - 13:16	111,0	NW - NE	nm	24,5 - 31,3
17	24/04/96	13:31 - 14:34	335,0	NW - SE	nm	24,5 - 31,3
18	24/04/96	13:45 - 14:05	65,8	NW - SE	nm	24,5 - 31,3
19	24/04/96	14:45 - 15:56	19,9	NW	nm	24,5 - 31,3
20	24/04/96	14:57 - 15:45	74,0	NW	nm	24,5 - 31,3
21	24/04/96	16:12 - 16:50	740,0	nm	nm	24,5 - 31,3

nm - não medida devido a defeito no anemógrafo

* variação da temperatura durante a amostragem

Considerando-se as faixas de concentração de mercúrio observadas na atmosfera em países da Comunidade Econômica Européia, quais sejam: 0,001 a 6 ng/m³ em áreas afastadas, 0,1 a 5 ng/m³ em áreas urbanas e 0,5 a 20 ng/m³ em áreas industriais (OMS, 1987), os valores observados na região da indústria podem ser considerados elevados, excetuando-se o medido no ponto 19 (19,9 ng/m³).

Os pontos sujeitos a uma menor influência da área no momento da amostragem foram os pontos 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19 e 20, por não se encontrarem a jusante da fonte em relação ao sentido dos ventos. A média dos resultados para estes pontos foi de 94 ng/m³.

Por outro lado, os valores médios obtidos para as estações situadas a jusante da fonte de emissão de mercúrio (estações 3, 4, 6, 10 e 17) apresentaram uma concentração média de 302 ng/m³.

As medições realizadas no interior da área, em pontos onde ainda possa estar ocorrendo a influência direta das emissões a partir do solo, como nos pontos 1 e 9, resultaram em concentrações muito elevadas, 2.350 e 23.498 ng/m³, respectivamente. A concentração média no interior da área foi de 4.669 ng/m³.

3.3.3. Determinação das concentrações no solo

A coleta de amostras superficiais de solo foi realizada ao longo de dois caminhamentos iniciados nos edifícios onde deu-se o uso de mercúrio em direção às residências situadas próximas aos mesmos, além de pontos distribuídos aleatoriamente. Embora a maior parte da área não estivesse pavimentada, em alguns locais a amostragem não foi possível em virtude do material resultante da demolição dos edifícios ainda estar presente no local. Nos caminhamentos as amostras foram coletadas a intervalos crescentes em direção às casas, ou seja, a 5, 10, 20, 40, 80 e 160 metros. Em um dos caminhamentos não foi possível coletar a amostra correspondente à distância de 10 metros em razão da impermeabilização do solo naquele local.

A localização dos pontos de amostragem encontra-se indicada na figura 13.

Figura 13 - Localização dos pontos de amostragem de solo.

O método analítico empregado baseia-se na oxidação do mercúrio presente no solo para Hg^{2+} por meio de HCl-HNO_3 , seguida da adição de KMnO_4 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Posteriormente o excesso de permanganato é reduzido por cloridrato de hidroxilamina e o Hg^{2+} é reduzido a Hg^0 utilizando-se SnCl_2 , sendo sua concentração determinada por monitor de mercúrio, tendo o nitrogênio (N_2) como gás de arraste.

Os resultados das análises das amostras são indicados na tabela 7.

Os resultados obtidos mostram-se, em geral, bastante elevados. Quando comparados aos padrões de qualidade, como os estabelecidos pela Holanda (VROM, 1994), onde valores acima de $10 \mu\text{g/g}$ (para solos contendo 25% de argila e 10% de matéria orgânica) determinam a necessidade de que seja processada a remediação do local para o qual esse valor foi ultrapassado, verifica-se que a maioria das amostras analisadas apresentaram resultados superiores a este limite. Nos pontos 4, 9, 10, 13, 17, 18, 19, 22, 23 e 25 as concentrações apresentaram-se entre 10 e 100 vezes superiores ao limite estabelecido pela Holanda. As maiores concentrações foram observadas próximas aos edifícios utilizados na produção de soda cáustica, entretanto, a ampla distribuição verificada (figura 14) permite concluir pela ocorrência de processos de deposição atmosférica por ocasião do funcionamento da empresa.

Tabela 7: Concentração de mercúrio em amostras de solo coletadas na superfície do terreno

Local de amostragem	Concentração Peso úmido ($\mu\text{g/g}$)	Umidade (%)	Concentração. Base seca ($\mu\text{g/g}$)
Ponto 1	14,3	10,5	15,8
Ponto 2	12,4	16,1	14,4
Ponto 3	21,4	7,5	23,0
Ponto 4	272	4,4	284
Ponto 5	21,4	10,7	23,7
Ponto 6	22,8	12,3	25,6
Ponto 7	23,1	15,6	26,7
Ponto 8	9,8	27,9	12,5
Ponto 9	123,0	4,9	129,0
Ponto 10	507,0	21,1	614,0
Ponto 11	14,2	11,3	15,8
Ponto 12	5,3	17,8	6,3
Ponto 13	218,0	7,8	234,9
Ponto 14	21,3	16,0	24,7
Ponto 15	4,4	8,7	4,7
Ponto 16	551,0	2,0	562,0
Ponto 17	541,0	2,6	555,0
Ponto 18	1009,0	2,8	1038,0
Ponto 19	2755,0	4,3	2879,0
Ponto 20	37,2	4,0	38,8
Ponto 21	55,1	5,0	58,0
Ponto 22	748,0	0,8	754,0
Ponto 23	89,3	12,7	102,0
Ponto 24	50,6	19,8	63,1
Ponto 25	92,3	7,8	100,0
Ponto 26	88,7	3,4	91,8

Figura 14 -Concentração de mercúrio na superfície do solo

A verificação da distribuição do mercúrio no perfil do solo foi realizada através de sondagens em pontos onde previam-se concentrações mais elevadas deste elemento, em função do modelo de distribuição observado a partir das medidas realizadas com o analisador de vapores ("sniffer"). Estes pontos encontram-se indicados como S4, S5 e S6 na figura 13. As amostragens foram realizadas por meio de sonda a percussão da marca Wacker, utilizando-se barriletes de 3.6cm de diâmetro. Os resultados das análises estão indicados na tabela 8, podendo a distribuição da concentração em perfil ser observada na figura 15.

As concentrações verificadas no perfil do solo indicam a ocorrência de um intenso processo de lixiviação durante os anos em que a unidade de cloro-soda esteve em funcionamento. Concentrações extremamente elevadas foram observadas na profundidade de 1,5 metro (sondagem 6) com 1.946 mg/kg, no intervalo de 3,7 a 4,6 metros na sondagem 5 (145 mg/kg) e entre 4,9 e 5,5 metros na sondagem 4 (148 mg/kg). A existência de concentrações tão elevadas em profundidade só pode ser resultante de perdas ocorridas durante o processo de produção, o que em parte é confirmado pela presença de mercúrio metálico, ainda hoje, na superfície do solo no interior das unidades de cloro-soda.

A existência de elevadas concentrações de mercúrio no solo faz com que este meio atue como fonte permanente de contaminação de outros meios, a saber:

- ar - decorrente dos processos de volatilização;
- águas superficiais - através da ocorrência de processos erosivos ou decorrente de inundações;
- água subterrânea - como consequência dos processos de lixiviação do solo.

Tabela 8: Concentrações de mercúrio observadas em amostras de solo coletadas em furos de sondagem

LOCAL	Concentração de Hg ($\mu\text{g/g}$)	Umidade (%)	Concentração de Hg (base seca) ($\mu\text{g/g}$)
S 04 - amostra 01 (0,0 - 0,72 m)	636,0	10,9	714,0
S 04 - amostra 02 (0,72 - 1,50 m)	238,0	19,0	294,0
S 04 - amostra 03 (1,50 - 2,50 m)	55,5	20,6	69,9
S 04 - amostra 04 (2,50 - 3,50 m)	156,0	23,0	203,0
S 04 - amostra 05 (3,50 - 4,50 m)	14,2	24,9	18,9
S 04 - amostra 12 (4,90 - 5,50 m)	114,0	22,9	148,0
S 05 - amostra 06 (0,0 - 0,60 m)	182,0	12,8	209,0
S 05 - amostra 07 (0,60 - 1,60 m)	204,0	16,9	245,0
S 05 - amostra 08 (1,60 - 2,60 m)	129,0	21,3	164,0
S 05 - amostra 09 (2,60 - 2,90 m)	15,1	25,0	20,1
S 05 - amostra 10 (2,90 - 3,70 m)	13,1	34,7	20,1
S 05 - amostra 11 (3,70 - 4,60 m)	103,0	28,8	145,0
S 06 - amostra 01 (0,0 - 0,50 m)	741,0	8,9	813,0
S 06 - amostra 02 (0,50 - 1,00 m)	154,0	20,3	193,0
S 06 - amostra 03 (1,00 - 1,50 m)	1530,0	21,3	1946,0
S 06 - amostra 04 (1,50 - 2,50 m)	16,0	31,6	23,4
S 06 - amostra 05 (4,00 - 4,70 m)	3,08	17,6	3,74
S 06 - amostra 06 (4,70 - 5,20 m)	10,7	17,3	13,0

Figura 15 - Distribuição da concentração de mercúrio no perfil do solo.

3.3.4. Determinação das concentrações no ar nas residências

Uma vez caracterizada a presença de níveis elevados de mercúrio na área, foram desenvolvidas campanhas de amostragem com o objetivo de quantificar os níveis deste poluente no ar das residências consideradas mais críticas, em função da sua localização em relação à fonte de poluição.

A quantificação das concentrações no ar das residências foi realizada através de campanhas mensais com períodos de amostragem de 24 horas de duração. Os procedimentos utilizados foram iguais aos empregados na avaliação da concentração no ar da área industrial.

Os resultados obtidos e os dados relativos à amostragem podem ser observados na tabela 9. A identificação dos pontos de amostragem pode ser realizada na figura 16.

As concentrações medidas foram significativamente mais baixas que aquelas observadas nas medições realizadas por períodos mais curtos (1 hora), indicando a possibilidade de ocorrência de alterações no processo de emissão e transporte de mercúrio no decorrer de um dia. Entretanto estas medidas podem ser consideradas mais representativas da exposição dos moradores da região.

Tabela 9: Concentração de mercúrio em amostras de ar coletadas em residências vizinhas ao complexo industrial

DATA	LOCAL	Período de amostragem	Tempo de amostragem (min)	Vazão (L/min)	Volume de ar amostrado (m ³)	Concentração no ar (ng/m ³)
03-04/6/96	Ponto 1	10:50-16:50	360	0.206	0.074	8,32
03-04/6/96	Ponto 1	16:50-22:50	360	0.224	0.080	8,68
03-04/6/96	Ponto 1	22:50-04:50	360	0.225	0.081	23,72
03-04/6/96	Ponto 1	04:50-10:50	360	0.194	0.070	9,82
15-16/7/96	Ponto 1	12:10-00:10	720	0.214	0.154	9,98
15-16/7/96	Ponto 1	00:10-11:40	690	0.207	0.143	<0,42
16-17/7/96	Ponto 1	11:50-23:50	720	0.228	0.164	28,07
16-17/7/96	Ponto 1	23:50-11:50	720	0.199	0.143	6,72

Tabela 9: Concentração de mercúrio em amostras de ar coletadas em residências vizinhas ao complexo industrial (continuação)

DATA	LOCAL	Período de amostragem	Tempo de amostragem (min)	Vazão (L/min)	Volume de ar amostrado (m ³)	Concentração no ar (ng/m ³)
22-23/8/96	Ponto 1	12:00-24:00	720	0,215	0,155	69,19
22-23/8/96	Ponto 1	24:00-12:00	720	0,218	0,157	229,23
19-20/9/96	Ponto 1	10:50-22:50	720	0,186	0,134	34,95
19-20/9/96	Ponto 1	10:50-22:50	720	0,186	0,134	6,72
19-20/9/96	Ponto 1	22:50-10:50	720	0,203	0,14616	14,03
19-20/9/96	Ponto 1	22:50-10:50	720	0,203	0,146	3,28
03-04/6/96	Ponto 2	10:15-16:15	360	0,190	0,068	25,22
03-04/6/96	Ponto 2	16:15-22:15	360	0,196	0,070	25,70
03-04/6/96	Ponto 2	22:15-04:15	360	0,154	0,055	42,92
15-16/7/96	Ponto 3	11:30-23:30	720	0,19	0,137	25,64
15-16/7/96	Ponto 3	23:30-09:00	570	0,198	0,113	18,39
16-17/7/96	Ponto 3	11:30-23:30	720	0,148	0,107	17,55
16-17/7/96	Ponto 3	23:30-11:30	720	0,206	0,148	26,06
22-23/8/96	Ponto 3	11:30-23:30	720	0,185	0,133	144,44
22-23/8/96	Ponto 3	23:30-11:30	720	0,195	0,140	228,56
19-20/9/96	Ponto 3	10:20-22:20	720	0,203	0,146	42,56
19-20/9/96	Ponto 3	22:20-10:20	720	0,213	0,153	27,13
27-28/11/96	Ponto 3	10:50-22:50	720	0,18	0,130	44,33
27-28/11/96	Ponto 3	10:50-22:50	720	0,18	0,130	10,81
27-28/11/96	Ponto 3	22:50-10:50	720	0,19	0,137	15,47
27-28/11/96	Ponto 3	22:50-10:50	720	0,19	0,137	20,8
27-28/11/96	Ponto 3	10:50-22:50	720	0,186	0,134	24,88
27-28/11/96	Ponto 3	10:50-22:50	720	0,186	0,134	5,54
27-28/11/96	Ponto 3	22:50-10:50	720	0,208	0,150	12,45
27-28/11/96	Ponto 3	22:50-10:50	720	0,208	0,150	5,06

Figura16 - Localização dos pontos de amostragem de ar e poeira nas casas.

Amostras de poeira também foram coletadas em algumas residências localizadas ao redor da antiga indústria (figura 16), por se considerar a possibilidade desse material carrear mercúrio a ser inalado ou ingerido pelos moradores. Os resultados das análises destas amostras podem ser observados na tabela a seguir.

Tabela 10: Concentração de mercúrio em amostras de poeira coletadas em residências vizinhas ao antigo complexo industrial

LOCAL	Concentração de Hg ($\mu\text{g/g}$)
PONTO 01 (casa nº 198)	8,49
PONTO 02 (casa nº 196)	1,18
PONTO 03 (casa nº 184)	8,50
PONTO 04 (casa nº 160)	1,20
PONTO 05 (casa nº 112)	9,39
PONTO 06 (casa nº 202)	10,60
PONTO 07 (casa nº 90)	0,35
PONTO 08 (casa nº 94)	0,18
PONTO 09 (casa nº 75)	3,10
PONTO 10 (casa nº 64)	1,40

3.3.5. Determinação das concentrações na água subterrânea

Embora as águas subterrâneas não sejam utilizadas na região para o abastecimento domiciliar e a área situe-se junto à área de descarga do aquífero superior, foram instalados cinco poços de monitoramento ao redor das fontes de mercúrio, cuja localização pode ser observada na figura 17. As concentrações observadas a partir da coleta de amostras em quatro destes poços são indicadas na tabela a seguir.

Embora tenham sido observadas concentrações elevadas em algumas amostras de solo coletadas em profundidade, não foi identificada a presença de mercúrio nos poços PM1 e PM3. No PM2 não foi detectada a presença de mercúrio inorgânico, somente uma pequena concentração de mercúrio orgânico.

Figura 17 - Localização dos poços de monitoramento.

Tabela 11: Concentração de mercúrio em amostras de água subterrânea

LOCAL	Hg II A (µg/L)	Hg II B (µg/L)	Hg-CH ₃ (µg/L)
PM 1	nd	nd	-
PM 2	nd	0,19	-
PM 3	nd	nd	-
PM 5	9,38	43,90	< 0,02

nd - não detectado

$$\text{Hg II A} = \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$$

$$\text{Hg II B} = \text{Hg-CH}_3^+ + \text{Hg-subst. húmicas} + \text{Hg-coloidal} + \text{Hg II A}$$

Por outro lado, as concentrações observadas no PM 5 podem ser consideradas bastante elevadas, ao compara-las ao limite de 0,3 µg/l definido pela Holanda (VROM, 1994) como o valor a partir do qual a remediação torna-se necessária. Nesta amostra foi verificado que a maior parte do mercúrio está presente na forma coloidal, ligado a substâncias húmicas, não tendo sido identificada a presença de metil-mercúrio até o limite de 0,02 µg/l.

3.4. Avaliação da Contaminação Provocada pelo HCH

3.4.1. Determinação das concentrações no solo

A contaminação provocada pelo hexaclorociclohexano (HCH) foi avaliada apenas quanto aos níveis de concentração existentes no solo, assim como em relação à sua distribuição espacial. A definição dos pontos de amostragem baseou-se nos resultados do levantamento histórico, onde através da interpretação de fotografias aéreas e de entrevistas com ex-funcionários da antiga empresa, foi possível delimitar as áreas onde a presença deste contaminante seria mais provável.

Destas informações resultou a locação de 17 furos de sondagem, cuja localização em relação aos antigos prédios utilizados na produção do HCH, pode ser visualizada na figura 18.

Figura 18 - Pontos de amostragem de solo para análise de HCH.

Nestes pontos foram coletadas amostras através de sonda a percussão Wacker, com barriletes de 3,6cm de diâmetro. As amostras foram analisadas para HCH total, assim como para os isômeros alfa, beta, gama e delta.

O método analítico adotado baseou-se na extração dos compostos com uma solução 50% de hexano-cetona, seguida de filtração em sulfato de sódio, remoção da cetona e concentração do extrato em rotavapor. A purificação do extrato ("clean up") foi realizada em coluna de purificação de sílica-gel ativada e sulfato de sódio. O extrato foi então fracionado com hexano e hexano com tolueno (5 e 10%), sendo posteriormente concentrado, ressuspendido em isoctano e injetado em cromatógrafo a gás, equipado com detector de captura de elétrons e coluna apolar (sp5 ou OV17), sendo empregado nitrogênio ultrapuro como gás de arraste.

Os resultados das análises realizadas nas amostras obtidas a partir das sondagens podem ser observados na tabela 12.

Os resultados revelam a presença deste composto em praticamente todos os pontos amostrados, confirmando a suspeita de sua ampla distribuição na área, a qual pode ser visualizada na figura 19, para as profundidades entre 0,5 e 1,0 m. Em alguns destes pontos as concentrações apresentaram-se extremamente elevadas, até mesmo nas camadas mais profundas do solo, resultante possivelmente do enterramento de resíduos. Em praticamente todas as amostras analisadas as concentrações foram superiores ao limite de 2 mg/kg (para solos com 25% de argila e 10% de matéria orgânica), estabelecido pela Holanda (VROM, 1994) como valor a partir do qual a remediação do solo faz-se necessária.

No interior do edifício onde era realizada a moagem de HCH, há sobre seu piso original uma camada de aterro de aproximadamente 1 metro, que apresenta concentrações de 292 a 852 mg/kg de HCH total.

A área compreendida pelas sondagens 4, 5 e 6 foi utilizada no passado para o armazenamento de resíduos, que foram posteriormente removidos para outro depósito. Esta área possui atualmente uma camada de aterro de até 2.2 metros e concentrações de até 11.000 mg HCH/kg de solo.

Tabela 12: Concentração de HCH em amostras de solo

Amostra	Profundidade (m)	Conc. de α -HCH (mg/kg)	Conc. de β -HCH (mg/kg)	Conc. de γ -HCH (mg/kg)	Conc. de δ -HCH (mg/kg)	Conc. de HCH total (mg/kg)
Ponto 1	0-1,5	172,3	41,3	18,2	60,7	292,5
Ponto 3	0-1,2	59,2	124,4	247,6	419,1	850,2
Ponto 4	0-1,2	2,3	1,5	1,6	3,2	8,5
	1,2-2,2	671	76,7	5,5	29,5	782,7
Ponto 6	0-0,3	174,3	7,7	288,5	12,5	483
	0,3-1,1	1075,6	49	242,4	490,4	1857,5
	1,1-1,7	1434,1	149,4	1590,6	7821,2	10995,3
Ponto 7	0,4-0,65	477,6	41,90	29,1	69,0	617,6
	0,65-0,8	7,5	2,2	4,5	23	37,3
	0,8-1,4	7,5	0,54	0,40	2,6	11,1
	1,4-2,2	1,4	0,17	0,05	3	4,6
Ponto 8	0,5-1,5	3,9	1,8	0,08	15,2	21
	3,2-6,0	95	10,8	23,5	240,7	370
	6,0-6,6	484,4	56,6	59	145,7	745,7
	6,6-7,7	9,6	1,3	1,2	8,1	20,2
Ponto 9	0-1,2	0,046	0,32	0,0074	0,091	0,47
	1,5-2,2	98,8	31,8	7,6	49,4	187,6
Ponto 10	0-1,1	528,2	7,3	26,6	nd	562,1
Ponto 11	0-4,2	280,8	9,3	14,9	nd	305,0
	4,4-6,3	8,7	1,1	0,18	0,51	10,5
Ponto 12	0-1	156,6	48,2	1,9	18,1	224,8
	1,0-2,8	304,7	4,5	16,3	4,6	330,1
	3,4-4,6	8,4	17,6	2,4	4,1	32,5
Ponto 13	0-2,5	4,3	0,1	2,0	nd	6,4
	2,5-4,0	354,1	29,4	2,8	12,9	399,3
	4,0-5,3	1515,3	61,2	21,2	42,4	1640
Ponto 14	1,9-3,2	2096,4	48,1	58,6	166,3	2369,3
Ponto 15	0-1,2	115,2	1,1	7,5	nd	123,8
	2,2-3,2	9,8	1,5	0,27	0,8	12,4
	3,2-4,7	2604	58,5	194,8	639,2	3496,5
Ponto 16	2,6-3,0	345,5	3,8	15,5	nd	364,8
	3,0-3,5	18,8	nd	9,1	nd	27,9
Ponto 17	0-1,0	361,4	7,5	32,3	33,1	434,3
	1,0-2,0	452,8	37,4	3,7	13,7	507,6
	2,0-2,4	595,4	37,9	8,2	425,8	1067,4

A área que circunda os edifícios utilizados na produção e moagem de HCH, compreendendo os pontos 8, 9, 10, 11, 12 e 13, apresenta como característica a existência de uma espessa camada de aterro de 3 a 6 metros, sotoposta ao sedimento de origem quaternária existente na região. Nestes pontos observa-se a existência de diferentes camadas de aterro, indicando a disposição de material de natureza diversa em diferentes ocasiões. As concentrações de HCH neste material também mostrou-se bastante elevada, proporcionando inclusive a contaminação do sedimento, como pode-se observar nos resultados referentes à sondagem 8.

FIGURA19 - Mapa de isoconcentrações de HCH no solo para as profundidades de 0,5 a 1,0 metro

Nas sondagens 14, 15 e 17 a situação é semelhante à anterior, entretanto o material depositado encontra-se sobre uma base de concreto, provavelmente o piso da antiga fábrica de carbureto de cálcio. As concentrações observadas são igualmente elevadas, atingindo concentrações de até 2.400 mg HCH/kg de solo.

A sondagem 7 foi a que apresentou uma menor espessura de camada de aterro, menos de 1 metro. Nela a concentração máxima observada de HCH foi de 617 mg/kg. No sedimento foram observadas concentrações de até 11 mg/kg, denotando possível lixiviação de HCH a partir do material que compõe o aterro.

Em função dos valores observados pode-se concluir que a área situada a W e SW da planta de produção de HCH foi realmente utilizada para a deposição de material impregnado com resíduos da produção deste agrotóxico.

3.5. Avaliação da Contaminação Provocada pelo Benzeno

3.5.1. Determinação das concentrações no solo

Amostras para análise de benzeno foram coletadas em dois furos de sondagem localizados junto à antiga área de armazenamento deste produto, situada entre os edifícios destinados à produção e moagem do HCH. Estas amostragens foram realizadas unicamente com o objetivo de confirmar as denúncias de que nesta área teriam ocorrido sucessivos vazamentos de benzeno por ocasião do recebimento e descarregamento do mesmo para os tanques de armazenamento, operação que seria realizada através de mangotes e sem os cuidados necessários para prevenir a ocorrência de vazamentos.

A identificação destes furos de sondagem pode ser realizada na figura 18 onde estão identificados como pontos 6 e 8. Os resultados das análises destas amostras são apresentados na tabela a seguir.

Na sondagem 6 não foi constatada a presença de benzeno até a profundidade de 1,3 m, quando atingiu-se uma camada impenetrável. Na sondagem 8 as concentrações medidas são surpreendentemente elevadas, considerando-se o longo tempo decorrido da desativação desta unidade e a elevada volatilidade deste composto. A observação da concentração de 4.651 mg/kg na profundidade de 3.2 a 5.5 m indica a possibilidade de que perdas de grandes quantidades possam ter ocorrido, confirmando as denúncias a respeito

dos vazamentos. Para efeito de comparação, a Holanda estabelece o valor de 1 mg/kg (para solos com 25% de argila e 10% de matéria orgânica) como sendo o limite para remediação.

Tabela 13: Concentração de Benzeno em amostras de solo

Amostra	Profundidade (m)	Concentração (mg/kg)
S8	0,45-1,2	nd
	1,5-2,2	5,2
	3,2-5,5	4651
	5,5-6,6	460
	6,6-7,6	114
	7,6-8,2	46
S6	0,3-1,3	nd

4. AVALIAÇÃO DO RISCO

4.1. Avaliação da Exposição

Considerando como população exposta os moradores das casas vizinhas à área do antigo complexo industrial e as crianças que adentram esta área para brincar, calculou-se a taxa de ingresso de mercúrio e de hexaclorociclohexano através das vias de exposição consideradas principais, conforme modelo conceitual apresentado anteriormente. Desta forma, para as crianças foram consideradas a exposição via ingestão de solo e inalação. Para os moradores foi considerada a inalação como a única via relevante.

4.1.1. Avaliação da exposição das crianças

a. Ingestão de compostos presentes no solo

O cálculo do ingresso de mercúrio e HCH por meio da ingestão de solo foi realizado utilizando a seguinte equação:

$$I_{is} = \frac{CS \times TI \times FC \times FI \times FE \times DE}{MC \times TM} \dots\dots\dots(6)$$

onde:

- I_{is} - ingresso da substância considerada por ingestão de solo (mg/kg.dia)
- CS - concentração da substância no solo (mg/kg)
- TI - taxa de ingresso (mg solo/dia)
- FC - fator de conversão (10^{-6} kg/mg)
- FI - fração ingerida proveniente do local contaminado (adimensional)
- FE - frequência de exposição (dias/ano)
- DE - duração da exposição (anos)
- MC - massa corpórea (kg)
- TM - tempo médio (período para o qual a exposição média é calculada, dias)

Os dados empregados no cálculo do ingresso por inalação foram os seguintes:

- concentração no solo - foram consideradas as concentrações médias de mercúrio e HCH existentes na superfície do solo, cujos valores podem ser visualizados na tabela a seguir.

Tabela 14 - Valores médios de concentração de HCH e mercúrio na superfície do solo

Substância	Amplitude (mg/kg)	Média (mg/kg)
HCH-t *	0,47 - 850,2	359,73
α -HCH	0.046 - 528,2	204,71
β -HCH	0,32 - 124,4	28,12
γ -HCH	0,007 - 288,5	65,33
δ -HCH	0.091 - 419,1	62,44
Hg	4,74 - 2879	296.03

* HCH-t : HCH total. refere-se à soma das concentrações dos isômeros

- taxa de ingresso - refere-se à ingestão diária de solo, resultante de um comportamento normal das crianças de constantemente levarem as mãos à boca. Em virtude da inexistência de informações disponíveis para as crianças brasileiras foi adotada a taxa de 150 mg/dia, valor médio entre a taxa de ingestão de crianças de 1 a 6 anos (200 mg/dia)

e a taxa para crianças com mais de 6 anos (100 mg/dia), valores definidos pela EPA (U.S.EPA, 1989).

- fração ingerida proveniente do local - adotou-se o valor de 0,5, considerando-se que, embora o tempo de permanência das crianças no local seja pequeno, no período em que permanecem na área é grande o contato que têm com o solo, em decorrência da natureza das atividades que desenvolvem no local.
- frequência de exposição - em decorrência de entrevistas com algumas crianças sobre a frequência com que frequentavam a área para brincar, e de observações realizadas nas ocasiões em que foram desenvolvidos trabalhos de investigação no local, foi adotada uma frequência de exposição de 160 dias por ano.
- duração da exposição - considerou-se o período dos 6 aos 14 anos de idade como sendo aquele em que as crianças mantêm atividades de recreação na área, totalizando 8 anos de exposição.
- massa corpórea - foi adotado o valor de 35 kg como sendo o peso médio para crianças incluídas na faixa etária de 6 a 14 anos.
- tempo médio - para as substâncias consideradas não cancerígenas esta variável estabelece uma distribuição média do ingresso pelo período total de exposição, sendo calculada multiplicando a duração da exposição (DE) por 365 dias/ano. Para substâncias cancerígenas considera-se que uma dose elevada recebida em um curto período de tempo é equivalente a uma pequena dose recebida por toda a vida. Desta forma o ingresso para essas substâncias deve ser proporcional à toda vida da população exposta. Para o caso em questão foram adotados os valores de 64 anos (23360 dias) para as substâncias cancerígenas, considerado como a expectativa de vida média em São Paulo (FIBGE, 1992), e 2920 dias (8 anos vezes 365 dias) para as substâncias não cancerígenas.

Abaixo é apresentado um resumo dos valores empregados no cálculo do ingresso a partir da ingestão de solo contaminado.

Tabela 15 - Valores utilizados no cálculo da exposição das crianças por meio da ingestão de solo

	Hg	HCH-t	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
CS (mg/kg)	296,03	359,73	204,71	28,12	65,33	62,44
TI (mg/dia)	150	150	150	150	150	150
FI	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
FE (dias /ano)	160	160	160	160	160	160
DE (anos)	8	8	8	8	8	8
MC (kg)	35	35	35	35	35	35
TM (dias)	2920	23360	23360	23360	23360/ 2920	2920

* HCH-t : HCH total, refere-se à soma das concentrações dos isômeros

Dos dados apresentados resultaram os seguintes valores para o ingresso (I_{is}) via ingestão de solo.

Tabela 16 - Valores de ingresso a partir da ingestão de solo

Substância	Ingresso mg/kg.dia	Tipo de efeito
HCH-t	0,422E-04	cancerígeno
α -HCH	0,241E-04	cancerígeno
β -HCH	0,330E-05	cancerígeno
γ -HCH	0,760E-05	cancerígeno
γ -HCH	0,613E-04	não cancerígeno
δ -HCH	0,733E-05	não cancerígeno
Hg	0,278E-03	não cancerígeno

b. Inalação de poluentes transportados pelo ar

No cálculo do ingresso de HCH e Hg decorrentes da inalação foi utilizada a seguinte equação:

$$I_{ia} = \frac{CA \times TI \times TE \times FE \times DE}{MC \times TM} \dots\dots\dots(7)$$

onde:

I_{ia} - ingresso da substância considerada por inalação (mg/kg.dia)

CA - concentração do poluente no ar (mg/m³)

TI - taxa de inalação (m³/h)

TE - tempo de exposição (horas/dia)

FE - frequência de exposição (dias/ano)

DE - duração da exposição (anos)

MC - massa corpórea (kg)

TM - tempo médio (dias)

Os valores destas variáveis, empregados no cálculo para cada um dos poluentes considerados, são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 17 - Valores utilizados no cálculo da exposição das crianças a partir da inalação

	Hg	HCH-t	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
CA (mg/m ³)	4,67E-03	*	*	*	*	*
TI (m ³ /h)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
TE (h/dia)	2	2	2	2	2	2
FE (dias/ano)	160	160	160	160	160	160
DE (anos)	8	8	8	8	8	8
MC (kg)	35	35	35	35	35	35
TM (dias)	2920	23360	23360	23360	23360/ 2920	2920

* valores obtidos a partir de modelos matemáticos

- concentração do poluente no ar (CA) - para o mercúrio foi empregado o valor médio das medições realizadas no interior da área industrial (4669 ng/m³). Para os isômeros de HCH foi empregado o modelo de Thibodeaux-Hwang para estimar as emissões de HCH do solo para a atmosfera e o modelo de dispersão de Gaussian para a determinação das concentrações na área da indústria. O detalhamento desta estimativa está apresentado

no anexo A. Para o HCH-t o cálculo não foi realizado por não tratar-se de um composto e sim uma mistura dos isômeros α , β , γ e δ . O cálculo para o isômero δ também não foi efetuado dada a inexistência de dados toxicológicos para o mesmo, inviabilizando a quantificação do risco.

- taxa de inalação (TI) - adotou-se o valor de $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$, correspondente a uma taxa de inalação diária de 15 m^3 .
- tempo de exposição - correspondente ao período de permanência das crianças no interior da área. Em decorrência de entrevistas realizadas com as mesmas e com base nas observações realizadas durante os trabalhos de investigação na área, conclui-se que o tempo médio era de 2 horas por dia.
- frequência de exposição, duração da exposição, massa corpórea e tempo médio - os valores empregados foram os mesmos utilizados para o cálculo de ingresso a partir da ingestão de solo.

Os seguintes valores foram obtidos para o ingresso (I_{ia}) via inalação.

Tabela 18 - Valores de ingresso a partir de inalação

Substância	Ingresso mg/kg.dia	Tipo de efeito
α -HCH	0,246E-06	cancerígeno
β -HCH	0,165E-07	cancerígeno
γ -HCH	0,300E-06	cancerígeno
δ -HCH	0,240E-05	não cancerígeno
Hg	0,702E-04	não cancerígeno

4.1.2. Avaliação da exposição dos moradores

a. Inalação de poluentes transportados pelo ar

O ingresso de mercúrio e dos isômeros de HCH a partir da inalação também foi calculado com base na equação 4 citada no item anterior.

Os dados empregados neste cálculo são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 19 - Valores utilizados no cálculo da exposição dos moradores vizinhos à área industrial a partir da ingestão de solo

	Hg	HCH-t	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
CA (mg/m ³)	3,68E-05	*	*	*	*	*
TI (m ³ /h)	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83
TE (h/dia)	22	22	22	22	22	22
FE (dias/ano)	345	345	345	345	345	345
DE (anos)	30	30	30	30	30	30
MC (kg)	60	60	60	60	60	60
TM (dias)	10950	23360	23360	23360	23360/ 10950	10950

* valores obtidos a partir de modelos matemáticos

- concentração do contaminante no ar - o valor de concentração de mercúrio no ar é proveniente das amostragens realizadas nas residências, tendo sido adotado o valor médio. No caso dos isômeros de HCH foi empregado o modelo de Thibodeaux-Hwang para o cálculo da emissão a partir do solo e o modelo de dispersão de Gaussian para a determinação das concentrações que atingiriam as residências a partir dos valores de emissão obtidos no modelo anterior. O detalhamento destes cálculos pode ser observado no apêndice A.
- taxa de inalação - a taxa de inalação adotada corresponde a uma inalação diária de 20m³, valor médio para adultos (U.S.EPA, 1989).
- tempo de exposição - o valor utilizado correspondeu ao tempo de permanência das donas de casa em suas residências, ao redor de 22 horas diárias. Estas moradoras foram selecionadas pelo fato de permanecerem mais tempo expostas aos contaminantes que os demais membros da família.

- frequência de exposição - foram considerados como sendo de 345 dias o tempo de permanência no interior das residências durante o período de um ano, descontados afastamentos decorrentes de viagens de curta e longa duração. .
- duração da exposição - foi considerada como sendo 30 anos, correspondente ao tempo de residência do morador mais antigo no local. O tempo médio para as residências vizinhas à indústria é de 20 anos.
- massa corpórea - segundo o IBGE (FIBGE, 1977), o peso médio da população de São Paulo é de 60 kg, valor que se adotou no cálculo.
- tempo médio - para as substâncias consideradas não cancerígenas utilizou-se o valor de 7300 dias, correspondente ao valor adotado para a duração da exposição (30 anos) vezes 365 dias/ano. No caso das substâncias cancerígenas o valor de 23360 é decorrente de um tempo de vida média de 64 anos (média da população de São Paulo) vezes 365 dias.

Os seguintes valores foram obtidos para o ingresso (I_{ia}) via inalação para os moradores vizinhos à área industrial.

Tabela 20 - Valores de ingresso dos moradores a partir de inalação

Substância	Ingresso mg/kg.dia	Tipo de efeito
α -HCH	0,835E-07	cancerígeno
β -HCH	0,540E-08	cancerígeno
γ -HCH	0,114E-06	cancerígeno
γ -HCH	0,243E-06	não cancerígeno
Hg	0,106E-04	não cancerígeno

4.2. Avaliação da Toxicidade

A seguir são relacionados alguns dados toxicológicos relativos ao mercúrio e ao HCH, os quais foram utilizados como base para a caracterização do risco.

Os dados apresentados na tabela 21 referem-se a avaliações toxicológicas realizadas a partir de estudos de dose-resposta, onde são caracterizadas as relações entre a dose administrada de um determinado contaminante e a incidência de efeitos adversos à saúde da população exposta.

Tabela 21: Dados toxicológicos

Número CAS	Nome químico	SF [(mg/kg)/dia] ⁻¹			IUR (µg/m ³)		RfD _o (mg/kg)/dia		RfC (mg/m ³)	
		Classe	SF	Ref.	IUR	Ref.	RfD	Ref.	RfC	Ref.
71-43-2	Benzeno	A	2,9E-02	1	8,3E-06	1				
319-84-6	α-HCH	B2	6,3E+00	1	1,83E-03	1	ND	1	ND	1
319-85-7	β-HCH	C	1,8E+00	1	5,30E-04	1	ND	1	ND	1
58-89-9	γ-HCH (Lindane)	B2	1,3E+00	2	ND	1	3,0E-04	1	ND	1
			ND	1						
319-86-8	δ-HCH	D	ND	1	ND	1	ND	1	ND	1
608-73-1	HCH grau técnico	B2	1,8E+00	1	5,1E-04	1	ND	1	ND	1
7439-97-6	Mercurio metálico	D					3,0E-04	2	3,0E-04	1
7487-94-7	HgCl ₂	C					3,0E-04	1		

1 - IRIS, U.S.EPA (1995a)

2 - HEAST, U.S.EPA (1995b)

ND - não há dados disponíveis no momento

Os significados dos acrônimos contidos nesta tabela são os seguintes:

- SF - fator de carcinogenicidade ("slope factor") - utilizado para estimar o limite superior de probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer como resultado de uma exposição a um nível específico de um elemento potencialmente cancerígeno;

- IUR - Unidade de risco por inalação ("inhalation unit risk") - valor de toxicidade para efeito cancerígeno expresso em termos de risco por unidade de concentração da substância no ar, sendo obtido pela divisão de SF por 70kg e multiplicado por 20m³/dia e por 10⁻³ para conversão de mg para µg;
- RfD - Dose de referência ("reference dose") - uma estimativa (com uma incerteza ao redor de uma ordem de grandeza ou mais) do nível de exposição diária para a população, inclusive populações sensíveis, para o qual não há um risco apreciável de efeito deletério durante o período de vida da população exposta. Doses de referência crônicas são desenvolvidas para serem protetoras, levando em consideração as exposições de longo período a um determinado composto (maior que sete anos)(U.S.EPA, 1989);
- RfD_o - Dose de referência para exposição por via oral;
- RfC - Concentração de referência ("reference concentration") - valor de RfD para inalação expresso como concentração no ar. Para conversão de RfD para RfC são considerados uma massa corpórea de 70kg e uma taxa de inalação de 20m³/dia.

Para os isômeros do HCH, os dados que subsidiaram o estabelecimento destes valores foram os seguintes:

- alfa-HCH - classificado como provável cancerígeno ao homem (B2) devido a observação do aumento na incidência de tumores em fígado de ratos. Dados sobre efeitos carcinogênicos ao homem ainda são inadequados. O valor de IUR é derivado do SF para a via oral, não sendo seu uso recomendado pela EPA (U.S.EPA, 1995a) se o valor de concentração no ar for maior que 6 µg/m³. A EPA não dispõe, até o momento, de dados sobre efeitos não cancerígenos decorrentes da exposição a este isômero;
- beta-HCH - classificado como um possível cancerígeno ao homem (C) devido a observação do aumento na incidência de tumores benignos em fígado de algumas espécies de ratos. Dados sobre efeitos cancerígenos ao homem ainda são inadequados. O valor de IUR é derivado do SF para a via oral, não sendo seu uso recomendado pela EPA (U.S.EPA, 1995a) se o valor de concentração no ar for maior que 20 µg/m³. A EPA também não dispõe, até o momento, de dados sobre efeitos não cancerígenos decorrentes da exposição a este isômero;
- gama-HCH - No momento não há informações disponíveis no IRIS (U.S.EPA, 1995a) a respeito de possíveis efeitos cancerígenos a este isômero. Entretanto em HEAST (U.S.EPA, 1995b) é classificado como um provável agente cancerígeno ao homem (B2). O valor indicado para RfD refere-se à exposição por via oral e é decorrente de um valor

de NOAEL (nível para o qual efeitos adversos não são observados), igual a 0,33 mg/kg.dia, dividido por 1000, correspondente ao fator de incerteza (UF). Os efeitos críticos considerados foram a toxicidade ao fígado e aos rins. Dados para dose de referência por exposição à inalação não estão disponíveis;

- delta-HCH - não é classificado como uma substância cancerígena ao homem (D) pelo IRIS (U.S.EPA, 1995a). que também não dispõe de dados sobre seus possíveis efeitos não cancerígenos;
- HCH-técnico - é classificado no IRIS como um provável cancerígeno ao homem, sendo o valor do fator de carcinogenicidade decorrente de efeitos observados em linhagens de ratos, para os quais foi observado um aumento na incidência de neoplasmas no fígado. O valor de IUR é derivado do SF para a via oral, não devendo ser utilizado se a concentração no ar exceder a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (U.S.EPA, 1995a). Dados sobre efeitos não cancerígenos não estão disponíveis;
- Mercúrio metálico - é classificado no IRIS como não sendo cancerígeno ao homem (D). O valor de RfC é decorrente de um LOAEL (menor nível para o qual efeitos adversos são observados) de $0,009 \text{ mg}/\text{m}^3$ e um fator de incerteza igual a 30. Os efeitos críticos considerados foram tremores nas mãos e aumento de distúrbios de memória.

A EPA não dispõe de valores de RfD e SF para a via de exposição dérmica, razão pela qual esta via foi desconsiderada no processo de avaliação de risco da área em estudo. Entretanto, tendo em vista a eficiente absorção do HCH pela pele (TOMES, 1996), suspeita-se que esta via possa proporcionar um risco significativo para as crianças que brincam no local.

Algumas incertezas associadas ao estabelecimento desses valores constituem-se em fontes prováveis de imprecisão nos resultados de caracterização de risco. Segundo a EPA (U.S.EPA, 1989) são as seguintes as principais fontes de incerteza:

- uso de informações sobre efeitos decorrentes de estudos de dose-resposta onde foram empregadas doses elevadas do contaminante para prever efeitos adversos à saúde por exposição a baixas concentrações;
- uso de informações de dose-resposta de estudos de curta duração de exposição para prever efeitos decorrentes de exposições de longa duração;
- uso de informações de dose-resposta com animais para prever efeitos em humanos;

- uso de informações de dose-resposta obtidas em estudos com populações homogêneas de animais para prever os efeitos à uma população humana com os mais variados níveis de sensibilidade.

4.3. Caracterização do Risco

Os dados obtidos na avaliação dos riscos à saúde da população exposta ao mercúrio e aos isômeros do HCH, provenientes da área do antigo complexo industrial, podem ser observados nas tabelas 22 e 23.

Na tabela 22 são apresentados os valores relativos à estimativa de risco crônico, decorrente da exposição às substâncias consideradas não cancerígenas. Nela pode-se constatar que o risco atual à população residente nas imediações da área (índice de risco inferior a 1), considerando o transporte pela atmosfera como sendo a única via significativa de exposição, pode ser considerado aceitável. A ingestão de poeira nas residências contribui com valores extremamente baixos, razão pela qual não foi incluída na tabela 22. Para esta via foi observado um valor igual a 0,012 mg/kg.dia considerando a ingestão de 50 mg/dia de poeira e uma concentração média de mercúrio de 4,41 mg/kg. O risco decorrente da exposição às substâncias consideradas cancerígenas, ao qual esta população também encontra-se sujeita, situam-se abaixo do limite de 1×10^{-6} , considerado como aceitável pela EPA (U.S.EPA, 1989). O risco final verificado, $6,84 \times 10^{-7}$, pode ser interpretado como sendo a probabilidade de um morador próximo ao antigo complexo industrial desenvolver câncer em função da exposição às substâncias provenientes desta área, ou seja, um risco total aproximadamente sete em dez milhões superior à de uma pessoa não exposta a estes contaminantes.

Em relação ao limite estabelecido pela EPA para substâncias cancerígenas, muitos profissionais envolvidos com remediação de locais o consideram muito conservador. LaGrega (1994) argumenta que, considerado este limite, o risco decorrente da exposição às substâncias presentes em áreas contaminadas pouco acrescentaria ao risco ao qual a população americana encontra-se exposta em condições normais, estimado como sendo igual a 25%. Desta forma, o risco total seria igual a 25,0001%.

Entretanto, este é o limite que vem sendo adotado pela agência ambiental americana, embora em alguns casos a definição do limite aceitável seja negociada entre as partes envolvidas, incluindo a população afetada.

Tabela 22: Estimativa dos índices de risco crônico

Moradores

Substância	IDC (mg/kg.dia)	RfD (mg/kg.dia)	Efeito crítico	QR	IR da via	IR total
Via de exposição: inalação						
Mercúrio	0,106E-04	0,85E-04	neurotóxico fígado	0,125E+00		
γ-HCH	0,243E-06	0,30E-03	fígado, rins	0,812E-03	0,126E+00	0,126E+00

Crianças

Substância	IDC (mg/kg.dia)	RfD (mg/kg.dia)	Efeito crítico	QR	IR da via	IR total
Via de exposição: inalação						
Mercúrio	0,702E-04	0,85E-04	neurotóxico fígado	0,826E+00		
γ-HCH	0,240E-05	0,30E-03	fígado, rins	0,801E-02	0,834E+00	
Via de exposição: ingestão de solo						
Mercúrio	0,278E-03	0,30E-03	neurotóxico fígado	0,927E+00		
γ-HCH	0,884E-04	0,30E-03	fígado, rins	0,295E+00	0,122E+01	0,206E+01

IDC - ingestão diária crônica

RfD - dose de referência

QR - quociente de risco

IR - índice de risco

A respeito da exposição dos moradores vizinhos à área de estudo, convém também salientar que a não inclusão do benzeno e do toxafeno na avaliação do risco pode ter proporcionado uma subestimativa do mesmo. Considerando que o risco para efeitos cancerígenos

encontra-se próximo ao limite aceitável, a inclusão destas substâncias poderia resultar em um valor acima deste limite. Outro aspecto que pode ter contribuído para a subestimativa do risco, refere-se à utilização de valores médios de exposição, que pode proporcionar uma quantificação até 100 vezes menor em relação àquela obtida a partir de técnicas estatísticas (Bernardes Jr., 1995).

Tabela 23: Estimativa de risco de câncer

Moradores

Substância	DDMV (mg/kg.dia)	SF (mg/kg.dia) ⁻¹	Efeito crítico	Risco	Risco pela via	Risco final
Via de exposição: inalação						
α-HCH	0,835E-07	0,63E+01	fígado	0,526E-06		
β-HCH	0,540E-08	0,180E+01	fígado	0,972E-08		
γ-HCH	0,114E-06	0,13E+01	fígado, rins	0,148E-06	0,684E-06	0,684E-06

Crianças

Substância	DDMV (mg/kg.dia)	SF (mg/kg.dia) ⁻¹	Efeito crítico	Risco	Risco pela via	Risco final
Via de exposição: inalação						
α-HCH	0,246E-06	0,63E+01	fígado	0,155E-05		
β-HCH	0,165E-07	0,180E+01	fígado	0,296E-07		
γ-HCH	0,300E-06	0,13E+01	fígado e rins	0,391E-06	0,197E-05	
Via de exposição: ingestão de solo						
α-HCH	0,411E-04	0,63E+01	fígado	0,259E-03		
β-HCH	0,317E-05	0,180E+01	fígado	0,571E-05		
γ-HCH	0,110E-04	0,13E+01	fígado e rins	0,144E-04	0,279E-03	0,281E-03

DDMV - dose diária média para toda a existência

SF - fator de carcinogenicidade

Em relação às crianças que usualmente adentram a área, estas estão sujeitas aos efeitos de uma exposição a concentrações situadas acima dos limites considerados aceitáveis. No caso da exposição às substâncias não cancerígenas (mercúrio e gama-HCH), o índice de risco calculado apresentou um valor igual a 2,06, superior ao limite aceitável igual a 1. O valor obtido, embora não expresse uma probabilidade, indica a existência de uma exposição que pode provocar efeitos adversos à saúde, cuja intensidade será função da sensibilidade dos indivíduos expostos. Em relação à participação das vias de exposição na composição do risco, verifica-se que a inalação (41%) e a ingestão acidental de solo (59%) têm participações semelhantes, sendo a ingestão de solo ligeiramente superior. Verifica-se, igualmente, que o mercúrio é o principal responsável pelo risco de efeitos não cancerígenos, sendo responsável por 85% do índice de risco (IR). Em relação ao gama-HCH, a única via considerada relevante é a ingestão de solo, sendo pouco provável a ocorrência de efeitos não cancerígenos provocados pela inalação.

No que se refere à exposição às substâncias consideradas cancerígenas, verifica-se que a probabilidade de incremento de casos de câncer, em virtude da exposição aos isômeros do HCH, é bastante elevada, igual a $0,28 \times 10^{-3}$ (2,81 em 10.000). Neste caso, a principal via de exposição é a ingestão de solo, apresentando um valor de $0,279 \times 10^{-3}$, que corresponde a 99,3% do risco final. Entretanto, o risco inerente à inalação também apresenta-se acima do limite considerado aceitável ($0,197 \times 10^{-5}$).

Entre as substâncias analisadas, o isômero alfa-HCH é responsável por 92,7% do risco final, sendo que somente a ingestão deste elemento a partir do solo responde por 92,2% deste risco.

Na realidade, os valores obtidos para o índice de risco e o risco final podem ser ainda mais elevados, uma vez que não foi quantificado o ingresso das substâncias pela pele, uma importante via de exposição neste caso, que não foi considerada em virtude da inexistência de dados toxicológicos para a mesma.

Outros fatores de incerteza que devem ser apontados além da ausência de dados toxicológicos para algumas substâncias e vias de exposição, são: o emprego de dados de exposição não específicos para a população considerada, erros analíticos e a não consideração da interação entre as substâncias existentes no local (sinergismo e antagonismo). Este último fator é inerente à metodologia, sendo de difícil estimativa no presente momento. Em relação ao erro analítico e aos dados toxicológicos, em estudo

realizado por Bernardes Jr. (1995), em área com contaminação da água subterrânea por solventes halogenados, foram observadas variações no risco final de 33 a 59% devido ao erro analítico e de 28 a 34% devido aos fatores toxicológicos.

Estes fatores de incerteza, entretanto, não invalidam a utilização da metodologia em questão, especialmente na avaliação de risco preliminar, como a realizada no presente estudo, quando o objetivo principal é a verificação da existência de risco visando a adoção de medidas para minimização dos mesmos. Uma avaliação mais detalhada, com o emprego de técnicas estatísticas (como o modelo de Monte Carlo, por exemplo), deve ser realizada por ocasião da definição dos limites a serem atingidos pela remediação.

4.4. Alternativas de Controle

No que se refere às ações para minimização dos riscos atualmente existentes na área de estudo, em função da natureza das atividades desenvolvidas pela população exposta e das vias de exposição existentes, as seguintes providências são recomendadas:

- seja providenciado o isolamento da área, de modo a evitar o acesso ao local de pessoas desinformadas sobre a contaminação existente;
- seja feita a remoção do material proveniente das demolições, o qual deve ser classificado segundo as normas para classificação de resíduos, e destinado para aterros apropriados;
- seja providenciado o recobrimento do solo.

Em função do uso atual da área, tais medidas serão suficientes para reduzir o risco existente, uma vez que será diminuída a possibilidade de contato direto com o solo, assim como as emissões de vapores e partículas do solo para a atmosfera.

O recobrimento do solo poderá ser feito com material contendo óxido de ferro que, segundo Veiga (1995), proporcionaria a fixação do mercúrio existente no solo, evitando sua volatilização. Adicionalmente, um recobrimento com asfalto ou concreto impediria o contato direto com o solo e a emissão de partículas, eliminando as principais vias de exposição aos isômeros do HCH.

Ao ser definido um uso futuro para a área diferente do atual, torna-se recomendável a realização de nova avaliação de risco com base nesse novo cenário. Esta nova avaliação

teria como objetivos verificar a existência de risco e estabelecer, para os principais poluentes, os limites de concentração compatíveis com o uso proposto para a área.

Uma vez definidas as concentrações a serem atingidas pela remediação, poderá ser verificada a viabilidade técnica e econômica do novo uso proposto para a área.

5. CONCLUSÕES

Os procedimentos de investigação mostraram-se satisfatórios para áreas industriais desativadas, possibilitando o reconhecimento das características da atividade desenvolvida no local, bem como a identificação do comprometimento da qualidade ambiental decorrente desta atividade.

Os resultados da aplicação da metodologia na avaliação da área do antigo complexo industrial permitem concluir que a área encontra-se contaminada, estando esta contaminação presente em elevados níveis no solo e, em menor dimensão, na atmosfera.

A metodologia de avaliação de risco mostrou-se oportuna, por embasar as decisões quanto à necessidade de remediação na existência de um risco real à saúde, considerando as condições específicas do local investigado.

Alguns fatores determinam a existência de incertezas associadas à avaliação de riscos. Entre esses fatores podem ser destacados:

- a ausência de dados toxicológicos para um grande número de substâncias e para algumas vias de exposição;
- não considerar a dependência de ação entre as substâncias envolvidas (sinergismo ou antagonismo), que pode resultar na subestimativa ou mesmo na superestimativa do risco decorrente da exposição a múltiplas substâncias;
- o emprego de dados relativos à exposição impróprios à população avaliada, quando adotados valores desenvolvidos para populações de outros países.

Em relação à área de estudo, há um risco inaceitável à saúde das crianças que adentram a área do complexo industrial, sendo este risco relativo aos efeitos cancerígenos e não cancerígenos.

O mercúrio e o isômero gama do HCH são as substâncias responsáveis pelo risco decorrente de efeitos não cancerígenos, sendo as principais vias de exposição a ingestão de solo e a inalação.

Em relação aos efeitos cancerígenos, o incremento na incidência de casos de câncer em virtude da exposição aos contaminantes existentes na área é de $0,28 \times 10^{-3}$ (0,028%), sendo muito superior ao limite aceitável de 10^{-6} . As principais substâncias envolvidas são os isômeros alfa, beta e gama-HCH, sendo o isômero alfa responsável por 92,7% do risco final e a ingestão de solo por 99,3% deste mesmo risco.

O risco para a população residente nas imediações da área foi considerado aceitável. Entretanto, vale destacar que o efeito de alguns compostos presentes na área necessita ser melhor avaliada, como o benzeno e o toxafeno.

O isolamento e a contenção da área são recomendáveis de modo a minimizar os riscos decorrentes da exposição por meio da ingestão de solo e inalação. Entretanto, uma vez definido um uso para a área diferente do atual, deverá ser realizada nova avaliação para verificação dos riscos existentes neste novo cenário, para definir a necessidade de remediação e estabelecer os limites de remediação compatíveis com este novo uso.

6. BIBLIOGRAFIA

AMADORI, E. The production and use of HCH. In: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer, 1995. p.11-13.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Decision support system for exposure and risk assessment. Version 1.0*. 1994.

ASTDR. *Toxicological profile for mercury*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Report n°: TP-93/10, 1994.

ASTM. *Risk based corrective action process - emergency standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum releases sites*. ES 38-94. Philadelphia, American Society for testing and Materials, 1994. 42p.

AZCONA, A. & QUINTANA, I. Case studies on HCH wastes and contaminated sites in the Basque Country. In: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer, 1995, p.64-71.

BERNARDES JÚNIOR, C. Avaliação de risco de longo prazo, em casos de contaminação de águas subterrâneas como instrumento de gerenciamento da remediação. São Paulo, 1995. 192p. (Doutorado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).

BEZERRA, J.F.M. Estimativas de cargas de mercúrio liberadas para o meio ambiente por atividades industriais - Caracterização de Fontes. In: SEMINÁRIO NACIONAL RISCOS E CONSEQUÊNCIAS DO USO DO MERCÚRIO, Rio de Janeiro, 1990. *Anais*. Rio de Janeiro, 1990. p.91-109.

CARELLA, F. & CHIAPPINI, M.L. Legislation for soil quality protection and contaminated sites reclamation in Regione Lombardia (Italy). In: CONTAMINATED SOIL'95, Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht. The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO. 1995. v1, p87-88.

CARPI, A.; LINDBERG, S.E.; PRESTBO, E.M.; BLOOM, N.S. Soil/atmosphere exchange of methylmercury and inorganic mercury: evidence for the photo-stimulated emission of Hg⁰. in:

FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p.135.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF ENVIRONMENT. *Interim Canadian Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites*. Report CCME EPC-CS34. Winnipeg, CCME, 1991. 20p.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF ENVIRONMENT. *National Classification System for Contaminated Sites*. Report CCME EPC-CS39E. Winnipeg, CCME, 1992. 54p.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF ENVIRONMENT. The national contaminated sites remediation program. In: NATO/CCMS PILOT STUDY - FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE, Quebec, 1993. *Compendium of papers and handout materials*.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Subsídios para uma climatologia da estabilidade atmosférica na cidade de São Paulo*. São Paulo, CETESB, 1990, 41p.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Análise Estatística Mensal de Dados de Vento de Superfície na Grande São Paulo e Cubatão - Rede Automática*. São Paulo, CETESB, 1994.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Cadastro de Áreas Contaminadas*. Banco de dados informatizado. São Paulo. CETESB, 1997.

CONSTANTINO, E.; GERATH, M.; MITCHELL, D.; SEIGNEUR, C.; LEVIN, L. Mercury from power plants: a probabilistic approach to the evaluation of potential health risks. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:1129-1138, 1995.

DENNER, J.M. & LOWE, M.F. UK contaminated land policy developments. In: CONTAMINATED SOIL'95. Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht. The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, 1995. v1, p.75-83.

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. *Investigação de Área Contaminada por HCH - Cidade dos Meninos*. Rio de Janeiro, Relatório Técnico FEEMA/CETESB/GTZ, Janeiro/1997. 31p.

FERREIRA, R.H. & APPEL, L.E. Mercury: Sources and Uses in Brazil. in: Development of Environmental Technology in the Poconé Gold 'Garimpo', Mato Grosso, Brazil. CETEM/CNPq, outubro 1990.

FEUILLET, C. The french water agencies contaminated sites remediation program: an example of public policy. In: CONTAMINATED SOIL'95, Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht. The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, 1995. v1, p.93-94.

FLEMING, S.W.; RADZIUS, L.V.; URSITTI, F. *Health Risk Assessment of Mercury Contamination in the Vicinity of ICI Forest Products Cornwall, Ontario*. Ontario Ministry of Environment and Energy, 1995. 114p.

GELMINI, G.A. *Agrotóxicos - Legislação Básica. vol. I*. Campinas. Fundação Cargill, 1991. 398p.

GRINWIS, A. "Deventer Handelskade" project technical interpretation of the choice of a geohydrological isolation option with supplementary measures to facilitate building development. In: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer, 1995, p.181-186.

GRINWIS, A. & DE JONG, G. Ten years of soil clean up in the HCH-project in Twente, The Netherlands. In: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer, 1995, p.177-180.

GUERRIER, P.; WEBER, J.-P.; COTÉ, R.; PAUL, M.; RHAINDS, M. The accelerated reduction and elimination of toxics in Canada: the case of mercury-containing medical instruments in Quebec hospital centres. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:1199-1202, 1995.

GUSTAFSSON, E. Swedish experiences of the ban on products containing mercury. *Water, Air & Soil Pollution*. Dordrecht. **80**:99-102, 1995.

HADDEN, C.T.; CORNABY, B.W.; ZAFRAN, F.Z. Remediation goals for human and ecological exposure to soil mercury at East Fork Poplar Creek, Oak Ridge, Tennessee. in: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p.157.

Hennig, R. Cleaning of mercury contaminated soil by using a combined washing and distillation process. Nato/CCMS Pilot Study International Conference. 1993.

JINGYI, L.; WEIYUAN, H.; LIYA, Q. Mercury contamination in resource rich Guizhou Province in China. in: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p. 154.

JOHNSON, D.W. & LINDBERG, S.E. The biogeochemical cycling of Hg in forests: alternative methods for quantifying total deposition and soil emission. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:1069-1077, 1995.

KALBITZ, K.; POPP, P.; KNAPPE, S. Mobilization of HCH's and PAH's from polluted wetland soils near Bitterfeld and the role of dissolved organic matter. In: CONTAMINATED SOIL'95, Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht, The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, 1995. v1, p.389-390.

KINGSBURY, G.L. & BINGHAM, T. *Reclamation and redevelopment of contaminated land: volume II - European case studies*. EPA/600/SR-92/031. Cincinnati, Risk Reduction Engineering Laboratory, 1992. 6p

KNOPP, L. *Altlastenrecht in der Praxis: unter Berücksichtigung des Rechts der neuen Bundesländer*. Berlin, Verlag, 1992. 186p.

KOVALICK JR., W.W. & KINGSCOTT, J. Progress in clean-up and technological developments in U.S. Superfund Program. In: CONTAMINATED SOIL'95, Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht, The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, 1995. v1. 29-38.

LACERDA, L.D. & SOLOMONS, W. *Merúrio na Amazônia - Uma Bomba Relógio Química?*. Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1992. 78p.

LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L., EVANS, J.C. *Hazardous waste management*. McGraw-Hill, New York. 1994. 1146p.

LANZ, E.; JEMMI, L.; MÜLLER, R.; GREEN, A.; PUGIN, A.; HUGGENBERGER, A. Integrated studies of Swiss waste disposal sites: results from georadar and other geophysical surveys. In: FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON GROUND PENETRATING RADAR, 1994. Proceedings. p.1261-1274.

LEGET, A. Risk assessment at HCH-contaminated locations. in: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer, 1995, p.21-56.

MARTINS, R.V. & J.A.IIMBASSAHY. Preliminary study of mercury contamination of urban atmosphere in a gold production district in Poconé, Mato Grosso. CETEM/CNPq, outubro 1990.

MATSUMURA, F. & BENEZET, H.J. Microbial degradation of insecticides. in: HILL, I.R. & WRIGHT, S.J.L. *Pesticide Microbiology - Microbial Aspects of Pesticide Behaviour in the Environment*. London, Academic Press. 1978. cap. 10. p.623-667.

MATSUYAMA, A.; HAYASAKA, H.; HIGAKI, K.; YABUTA, H.; SANO, T.; AKAZI, H. Remediation technology of mercury contaminated soil by low temperature thermal treatment. in: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p.160.

MESCHEDE, T. & R.VOGELSBERGER. Remediation of a mercury-contaminated site in Egypt. In: CONTAMINATED SOIL'95, Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht, The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, 1995. v1. p.237-238.

OLIVEIRA, R.M. Estudo da Contaminação do Solo e Pasto causada por HCH na Cidade dos Meninos. Rio de Janeiro. 1994. (Mestrado - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Osvaldo Cruz).

PACYNA, J.M. & KEELER, G.J. Sources of mercury in the Arctic. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:621-632, 1995.

PLEIJEL, K. & MUNTHER, J. Modeling the atmospheric chemistry of mercury. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:317-324, 1995.

PUOLANNE, J. & SEPPÄNEN, A. Contaminated soil sites and remedial action in Finland. In: SEMINAR ON THE PREVENTION AND CONTROL OF GROUNDWATER POLLUTION FROM THE STORAGE OF CHEMICALS AND FROM WASTE DISPOSAL, Madrid, 1995. 18p.

RICHARDSON, M.; MITCHELL, M.; COAD, S.; RAPHAEL, R. Exposure to mercury in Canada: a multimedia analysis. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:21-30, 1995.

RULKENS, W. Alternatives and perspectives of technical solutions. in: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer, 1995, p.156-160.

SCHROEDER, W.H. & SCHNEEBERGER, D.R. High-temporal-resolution measurements of total gaseous mercury in air at Alert, Northwest Territories, Canada. in: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p.128.

SEPA - SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Site Remediation Action Plan - We're Well on the Way*. Stockholm, SEPA, 1995. 46p.

SHELL, K.J. & ANDERSON-CARNAHAN, L. A multi-media approach to permitting mercury releases from coal-fired power plants. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:1161-1170, 1995.

SOIL SERVIÇOS TÉCNICOS E CONSULTORIA LTDA. *Mapeamento Hidrogeológico da Área da Base de Ipiranga da Shell*. Relatório técnico. São Paulo, 1993. 202p.

ST. WEIHS. The Austrian register of contaminated sites. In: CONTAMINATED SOIL'95, Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht, The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, 1995. v1, p.103-104.

TATSUKAWA, R.; WAKIMOTO, T.; OGAWA, T. BHC residues in the environment. In: MATSUMURA, F.; BOUSH, G.M.; MISATO, T. *Environmental Toxicology of Pesticides*. New York, Academic Press, 1972. p.229-238.

THÖMING, J.; SOBRAL, L.G.S.; SANTOS, R.L.C.; HEMPEL, M.; WILKEN, R.D. Remediation of Hg contaminated soils by electroleaching. in: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p.161.

TOMES PLUS - Banco de Dados em CD Rom. Micromedex, v.28, 1996.

TURNER, R.R. & G.R.SOUTHWORTH. Removal of mercury from groundwater using air stripping after tin reduction. in: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS- Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p.162.

UBA - Umwelt Bundes Amt. Environmental Data - Germany 1995

URLINGS, L.; CUPERUS, G.; LEIJENDECKERS, M. Remediation techniques for HCJ state of the art, developments and perspectives related to the Dutch situation. In: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer, 1995. p.161-172.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *National Oil and Hazardous Substances Contingency Plan*. Federal Register 31180. Washington, DC, 1982.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Risk Assessment Guidance for Superfund - Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part A)*. EPA/540/1-89/002. Washington, DC. Office of Emergency and Remedial Response, 1989. 264p.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Risk Assessment, Management and Communication of Drinking Water Contamination*. EPA/625/4-89/024. Washington. DC. Office of Drinking Water. 1990. 87p.

U.S.EPA. Clean Air Act Amendments of 1990.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Recycling and Reuse of Material Found on Superfund Sites*. EPA/625/R-94/004. Washington, DC, Office of Research and Development, 1994. 84p.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Integrated Risk Information System (IRIS) - An Electronic Database Containing Health Risk and U.S.EPA Regulatory Information*. Cincinnati, Office of Research and Development, Environment Criteria and Assessment Office, 1995a.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Health Effects Assessment Summary Tables: FY-1995 Annual*. EPA/540/R-95-036. Washington, DC, Office of Research and Development, Office of Emergency and Remedial Response, 1995b.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*. EPA/540/R-95/128. Washington, DC, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996, 470p.

VAN DYCK. E. The contaminated sites policy in Flanders (Belgium). In: CONTAMINATED SOIL'95, Maastricht, 1995. *Proceedings*. Dordrecht, The Research Center Karlsruhe (FZK) & Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO, 1995. v1, 39-48.

VEIGA, M.M. & MEECH, J. Gold mining activities in the Amazon: clean-up techniques and remedial procedures for mercury pollution. *Ambio*, **24**: 371-375. 1995.

VROM - DUTCH MINISTRY OF HOUSING, PHYSICAL PLANNING AND THE ENVIRONMENT. *Soil remediation intervention values*. 1994.

WALLBAUM, E. & FUCHS, W. Environmental pollution as a consequence of HCH production in Sachsen-Anhalt. A situation report. In: TauwMilieu & IWU. *HCH and halogenated pesticides*. Deventer. 1995, p.72-79.

WREN, C.D.& FARRELL, C.W. Mercury in the natural gas industry in Canada. *Water, Air & Soil Pollution*, Dordrecht, **80**:1203-1206. 1995.

YANIN, E.P. Mercury in the environment of the industrial city (Central Russia, Mordovian Republic, Saransk). in: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT, Hamburg, 1996. *Book of abstracts*. Hamburg, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht & Oak Ridge National Laboratory, 1996. p.110.

ANEXO 1

MODELOS MATEMÁTICOS EMPREGADOS PARA ESTIMAR A EXPOSIÇÃO AO HCH

1. EMISSÃO DE VAPORES

A emissão de HCH para a atmosfera foi estimada pelo modelo de Thibodeaux-Hwang (API-DSS, 1994). Este modelo, foi inicialmente desenvolvido para estimar as emissões de compostos voláteis em sistemas de tratamento de resíduos no solo ("landfarming"), sendo empregado tanto para a aplicação de resíduos na superfície do solo, como para a injeção em subsuperfície.

O modelo considera a existência de uma camada de solo contaminado coberta por uma outra de solo limpo, sendo a seguinte equação utilizada para estimar o fluxo de vapores através do solo:

$$E(t) = D_e C_{vs} / [d_1^2 + (2D_e A t (d_2 - d_1) C_{vs}/m_0)]^{0.5}$$

onde:

$E(t)$ - taxa instantânea do fluxo de emissão de voláteis ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

D_e - coeficiente de difusão efetiva da substância para o ar do solo (cm^2/s)

C_{vs} - concentração da substância na fase vapor do solo (g/cm^3)

A - área de solo contaminado (cm^2)

d_1 - profundidade até o topo da camada de solo contaminado (cm)

d_2 - profundidade até a base da camada de solo contaminado (cm)

t - tempo decorrido desde a aplicação do contaminante no solo (s)

m_0 - massa inicial de contaminante no solo (g)

A taxa de emissão média durante um período qualquer é estimada pela seguinte equação:

$$E'(t) = 2D_e C_{vs} A / [d_1 + (2D_e C_{vs} t / C_b + d_1^2)^{0.5}]$$

onde:

$E'(t)$ - taxa de emissão média da substância durante um tempo t (g/s)

C_b - concentração da substância no solo (g/cm^3 solo úmido)

O modelo estabelece como pressupostas as seguintes condições:

- a massa da substância apresenta uma concentração uniforme entre as profundidades consideradas (d_1 e d_2), a espessura da zona contaminada;

- a liberação do contaminante ocorre por difusão molecular, permanecendo constante a concentração no interior da camada contaminada, mas a espessura da camada diminui com o tempo;
- a concentração no ar na superfície do solo é zero (ou negligível em relação à concentração no ar do solo);
- o modelo assume que toda a massa do contaminante volatiliza e não há lixiviação para a água subterrânea ou degradação.

Os parâmetros requeridos e os valores utilizados para estimar a emissão dos isômeros do HCH na área de estudo são apresentados a seguir:

Parâmetro	Unidade	Valor
Área	m ²	0,109E+05
Profundidade do topo da camada contaminada	m	0,100E+00
Profundidade da base da camada contaminada	m	0,300E+01
Porosidade	cm ³ /cm ³	0,500E+00
Umidade	cm ³ /cm ³	0,200E+00
Teor de carbono orgânico	g/g	0,004E+00
Temperatura	°C	0,250E+02
Velocidade do vento (exposição dos moradores)*	m/s	0,164E+01
Velocidade do vento (exposição das crianças)*	m/s	0,161E+01

* Valores calculados a partir de CETESB (1994)

Para as substâncias os seguintes valores foram utilizados para os parâmetros necessários ao modelo:

Parâmetro	Unidade	α -HCH	β -HCH	γ -HCH
Constante de Henry *	(mg/L)/(mg/L)	0,435E-03	0,305E-04	0,574E-03
Coefficiente de partição em carbono orgânico *	cm ³ /g	0,380E+04	0,380E+04	0,108E+04
Coefficiente de difusão no ar *	cm ² /s	0,142E-01	0,142E-01	0,142E-01
Pressão de vapor *	mmHg	0,250E-04	0,280E-06	0,160E-03
Concentração total no solo	mg/kg	0,350E+03	0,270E+02	0,940E+02

* Dados obtidos em U.S.EPA (1996)

2. EMISSÃO DE PARTICULADOS

Na estimativa de emissão de partículas inaláveis foi empregado o modelo de Cowherd (API-DSS, 1994), cujo cálculo baseia-se na seguinte equação:

$$E_{10} = 0,83 f A P (u^+)(1-V) / (PE/50)^2$$

onde:

E_{10} - taxa de emissão média anual de partículas com diâmetro inferior a $10\mu\text{m}$

f - frequência mensal de distúrbios (mes^{-1})

A - área com solo contaminado (m^2)

$P(u^+) = 6,7(u^+ - u^l)$ u^+ - maior velocidade do vento (m/s)

u^l - velocidade do vento limite para erosão (m/s)

V - fração de solo coberto por vegetação (adimensional)

PE - índice de precipitação-evaporação de Thornthwaite (adimensional)

O distúrbio a que se refere o parâmetro f pode ser definido como uma ação que resulta na exposição de material na superfície do solo sujeito a erosão.

O modelo foi desenvolvido com base em medições realizadas no campo a partir de um túnel do vento portátil, assumindo para sua aplicação que o reservatório de material disponível na superfície do solo para emissão é limitado, sendo restaurado após cada evento de distúrbio.

Os parâmetros necessários ao seu emprego e os valores utilizados na área para estimar a emissão de partículas inaláveis contendo HCH foram os seguintes:

Parâmetro	Unidade	Valor
Área	m^2	0,109E+05
Fração coberta com vegetação	-	0,200E+00
Maior velocidade do vento (para moradores) ¹	m/s	0,560E+01
Maior velocidade do vento (para crianças) ¹	m/s	0,680E+01
Velocidade de vento limite para erosão	m/s	0,200E+01
Frequência de distúrbios	1/mes	0,100E+01
Índice de precipitação-evaporação de Thornthwaite (PE_i) ²	-	0,800E+02

(1) Dados obtidos em CETESB (1994)

(2) Calculado a partir da equação:

$$PE_i = (P / T - 10)^{10.9}$$

onde:

PE_i - soma de doze valores mensais obtidos pela equação

P - precipitação média mensal (polegadas)

T - temperatura média mensal (°F)

Os seguintes valores foram utilizados para os parâmetros correspondentes aos isômeros do HCH:

Parâmetro	Unidade	α-HCH	β-HCH	γ-HCH
Concentração total no solo	mg/kg	0,350E+03	0,270E+02	0,940E+02

3. MODELO DE DISPERSÃO

3.1. Modelo Gaussiano

Para estimar a concentração dos isômeros de HCH que atingia as residências foi empregada uma versão simplificada do modelo Gaussiano para dispersão de poluentes na atmosfera (API-DSS, 1994). Este modelo baseia-se na velocidade e direção do vento, assim como nas condições de estabilidade que representam as características de mistura na atmosfera, consequência dos efeitos de turbulência proporcionados pela radiação solar (efeitos térmicos) e pelos ventos (efeitos mecânicos)

A concentração, neste modelo, é dada pela seguinte equação, para cada classe de estabilidade:

$$C_i = (10^3) * (16/2\pi x)^{-0.5} * Q * D * P_i / [u * \sigma_i (2\pi)^{0.5}]$$

onde:

- C_j - concentração em condição de equilíbrio para a distância x para a classe de estabilidade j (mg/m^3)
- x - distância da fonte até o receptor (m)
- Q - taxa de emissão (g/s)
- P_i - frequência durante um ano em que a direção do vento deu-se da fonte para o receptor (adimensional)
- u - velocidade média anual do vento na altura da fonte de liberação de poluentes (m/s)
- σ_j - dispersividade vertical da classe de estabilidade j (m)
- 10^3 - fator de conversão de g para mg
- D - fator que considera qualquer decaimento na atmosfera (adimensional)

A concentração anual média para o receptor é determinada por:

$$C_m = f_j C_j$$

onde:

C_m - concentração média anual (mg/m^3)

f_j - fração do ano representada pela classe de estabilidade j (adimensional)

O modelo estima as concentrações considerando que ocorram as seguintes condições:

- as emissões da substância na fonte ocorrem em condições de equilíbrio e de forma contínua;
- a distribuição da substância no interior da pluma obedece o padrão de Gauss no sentido longitudinal e transversal da mesma;
- a dispersão longitudinal ao sentido da pluma é negligível;
- a velocidade do vento é estável em uma direção constante;
- a dispersão atmosférica pode ser caracterizada por seis classes de estabilidade (A, B, C, D, E e F), utilizadas para estimar os valores de dispersividade;
- não ocorrem deposições de substâncias ou partículas durante o transporte;
- a superfície do terreno é plana;
- a fonte de emissão é puntual (pequena área), sendo o modelo mais apropriado quando a distância do receptor à fonte é grande em relação ao tamanho da fonte.

Os parâmetros requeridos e os valores utilizados para estimar o transporte dos isômeros do HCH em direção às residências são apresentados a seguir:

Parâmetro	Unidade	Valor
Área	m ²	0,109E+05
Profundidade do topo da camada contaminada	m	0,100E+00
Porosidade	cm ³ /cm ³	0,500E+00
Umidade	cm ³ /cm ³	0,200E+00
Densidade do solo	g/cm ³	0,130E+01
Teor de carbono orgânico	g/g	0,004E+00
Temperatura	°C	0,250E+02
Velocidade do vento	m/s	0,164E+01
Frequência do vento em direção ao receptor	-	0,870E-01
Distância do receptor	m	0,820E+02
Frequência da classe de estabilidade A *	-	0,095E+00
Frequência da classe de estabilidade B *	-	0,213E+00
Frequência da classe de estabilidade C *	-	0,123E+00
Frequência da classe de estabilidade D *	-	0,134E+00
Frequência da classe de estabilidade E *	-	0,141E+00
Frequência da classe de estabilidade F *	-	0,294E+00

* Dados obtidos a partir de CETESB (1990)

Os seguintes valores foram utilizados para os parâmetros correspondentes aos isômeros do HCH:

Parâmetro	Unidade	α -HCH	β -HCH	γ -HCH
Constante de Henry *	(mg/L)/(mg/L)	0,435E-03	0,305E-04	0,574E-03
Coeficiente de partição em carbono orgânico *	cm ³ /g	0,380E+04	0,380E+04	0,108E+04
Coeficiente de difusão no ar *	cm ² /s	0,142E-01	0,142E-01	0,142E-01
Pressão de vapor *	mmHg	0,250E-04	0,280E-06	0,160E-03
Concentração total no solo	mg/kg	0,350E+03	0,270E+02	0,940E+02
Coeficiente de decaimento no ar *	-	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00

* Dados obtidos em U.S.EPA (1996)

3.2. Modelo de “box”

Este modelo é normalmente utilizado para estimar concentrações de substâncias no ar ambiente quando os receptores situam-se na área contaminada ou próximos à mesma. Desta forma foi selecionado para estimar as concentrações dos isômeros de HCH no ar no interior da área industrial, sendo estes valores a base para a avaliação do risco da exposição das crianças que adentram esta área.

O modelo baseia-se na premissa de que as emissões não variam com o tempo e há uma mistura completa dos contaminantes no ar, dentro de uma “caixa”, sendo esta limitada acima pela zona de mistura. A concentração média no ar no interior desta “caixa” não varia com o tempo, e é calculada pela equação:

$$C_{ar} = 10^3 E / (u \cdot W \cdot H)$$

onde:

C_{ar} - concentração do poluente no ar (mg/m^3)

E - taxa de emissão média da substância para o período de exposição (g/s)

u - velocidade média anual do vento (m/s)

W - largura da “caixa” perpendicular à direção predominante do vento (m)

H - altura da zona de mistura (m)

10^3 - fator de conversão de g para mg.

A taxa de emissão, neste caso, foi estimada pelo modelo de Thibodeaux-Hwang, sendo adotados os seguintes valores para as demais variáveis:

- velocidade média anual dos ventos - 0,161 m/s
- comprimento da zona contaminada perpendicular à direção do vento (largura da “caixa”) - 30 metros
- altura da zona de mistura (altura da “caixa”) - 2 metros.

4. VALORES DE EXPOSIÇÃO E AVALIAÇÃO DO RISCO

A seguir são apresentados os dados de exposição provenientes dos cálculos efetuados por meio dos modelos, assim como os dados relativos à quantificação do risco efetuado através do "software" API-DSS (API, 1994). Estes dados apresentam-se organizados por substância para as duas populações consideradas - moradores vizinhos à empresa e crianças que adentram a área da mesma.

4.1. DADOS CORRESPONDENTES À EXPOSIÇÃO DOS MORADORES

a. Exposição ao isômero alfa-HCH

Emissions/Dispersion Model Output

Analysis for alfa-HCH (moradores)

Analyses Performed:

Thibodeaux-Hwang volatile emissions
Particulate emissions
Gaussian Model used for dispersion

*** PARAMETERS ***

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Area	m ²	.109E+05
Depth to Top of Cont. Zone	m	.100E+00
Depth to Bottom of Cont. Zone	m	.300E+01
Porosity	cm ³ /cm ³	.500E+00
Water Content	cm ³ /cm ³	.200E+00
Soil Bulk Density	g/cm ³	.130E+01
Fractional Organic Carbon	g/g	.400E-02
Temperature	C	.250E+02
Frequency of Emission	1/mo	.100E+01
Fastest Mile WS	m/s	.560E+01
Threshold Wind Speed	m/s	.100E+01
Vegetative Cover Fraction	(-)	.200E+00
Precip Evap Index	(-)	.300E+02
Wind Speed	m/s	.164E+01
Wind Speed Frequency	(-)	.370E-01
Distance to Receptor	m	.320E+02
Freq of stab class A	(-)	.950E-01
Freq of stab class B	(-)	.213E+00
Freq of stab class C	(-)	.123E+00
Freq of stab class D	(-)	.134E+00
Freq of stab class E	(-)	.141E+00
Freq of stab class F	(-)	.294E+00

Alfa-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Henrys const	(mg/L)/(mg/L)	.435E-03
Organic Carbon Part Coeff	cm ³ /g	.123E+04
Diffusion Coefficient in Air	cm ² /s	.142E-01

Vapor Pressure	mmHg	.250E-04
Total Soil Concentration	mg/kg	.350E+03
Total Soil Concentration	mg/kg	.350E+03
Decay Coefficient	(-)	.000E+00

OUTPUTS

Time to depletion (yr) for Alfa-HCH = .204E+05

	Volatile Emissions (kg/yr)	Particulate Emissions (kg/yr)	Air Concentration (mg/m^3)
Averaging Time, yr = 5			
Alfa-HCH .626E-01	.267E+00	.453E-05	
Averaging Time, yr = 10			
Alfa-HCH .625E-01	.267E+00	.453E-05	
Averaging Time, yr = 15			
Alfa-HCH .625E-01	.267E+00	.453E-05	
Averaging Time, yr = 20			
Alfa-HCH .625E-01	.267E+00	.453E-05	
Averaging Time, yr = 25			
Alfa-HCH .625E-01	.267E+00	.453E-05	
Averaging Time, yr = 30			
Alfa-HCH .624E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 35			
Alfa-HCH .624E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 40			
Alfa-HCH .624E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 45			
Alfa-HCH .624E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 50			
Alfa-HCH .623E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 55			
Alfa-HCH .623E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 60			
Alfa-HCH .623E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 65			
Alfa-HCH .623E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 70			
Alfa-HCH .622E-01	.267E+00	.452E-05	
Averaging Time, yr = 75			
Alfa-HCH .622E-01	.267E+00	.452E-05	

Chemicals in the analysis:

Alfa-HCH

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Body Weight	kg	.600E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.300E+02
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.345E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.300E+01
Air Inhalation Rate	m ³ /hr	.833E+00

Alfa-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	.630E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg/dy	-.100E+01

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life At Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Alfa-HCH	.188E-06	.178E-06	.335E-17	.326E-06	-.178E-06

b. Exposição ao isômero beta-HCH

Emissions/Dispersion Model Output

Analysis for Beta-HCH (moradores)

Analyses Performed:

Thibodeaux-Hwang volatile emissions
Particulate emissions
Gaussian Model used for dispersion

*** PARAMETERS ***

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Area	m ²	.109E+03
Depth to Top of Cont. Zone	m	.100E+00

Depth to Bottom of Cont. Zone	m	.300E+01
Porosity	cm ³ /cm ³	.500E+00
Water Content	cm ³ /cm ³	.200E+00
Soil Bulk Density	g/cm ³	.130E+01
Fractional Organic Carbon	g/g	.400E-02
Temperature	C	.250E+02
Frequency of Emission	1/mo	.100E+01
Fastest Mile WS	m/s	.560E+01
Threshold Wind Speed	m/s	.100E+01
Vegetative Cover Fraction	(-)	.200E+00
Precip Evap Index	(-)	.800E+02
Wind Speed	m/s	.164E+01
Wind Speed Frequency	(-)	.870E-01
Distance to Receptor	m	.820E+02
Freq of stab class A	(-)	.950E-01
Freq of stab class B	(-)	.213E+00
Freq of stab class C	(-)	.123E+00
Freq of stab class D	(-)	.134E+00
Freq of stab class E	(-)	.141E+00
Freq of stab class F	(-)	.294E+00

Beta-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Henrys const	(mg/L)/(mg/L)	.305E-04
Organic Carbon Part Coeff	cm ³ /g	.126E+04
Diffusion Coefficient in Air	cm ² /s	.142E-01
Vapor Pressure	mmHg	.280E-06
Total Soil Concentration	mg/kg	.270E+02
Total Soil Concentration	mg/kg	.270E+02
Decay Coefficient	(-)	.000E+00

OUTPUTS

Time to depletion (yr) for Beta-HCH = .298E+06

	Volatiles Emissions (kg/yr)	Particulate Emissions (kg/yr)	Air Concentration (mg/m ³)

Averaging Time, yr = Beta-HCH	5 .701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr = Beta-HCH	10 .701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr = Beta-HCH	15 .701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr = Beta-HCH	20 .701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr = Beta-HCH	25 .701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr = Beta-HCH	30 .701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr = Beta-HCH	35 .701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr = Beta-HCH	40 .701E-03	.206E-01	.293E-06

Averaging Time, yr =	45		
Beta-HCH	.701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr =	50		
Beta-HCH	.701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr =	55		
Beta-HCH	.701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr =	60		
Beta-HCH	.701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr =	65		
Beta-HCH	.701E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr =	70		
Beta-HCH	.700E-03	.206E-01	.293E-06
Averaging Time, yr =	75		
Beta-HCH	.700E-03	.206E-01	.293E-06

Chemicals in the analysis:

Beta-HCH

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Body Weight	kg	.600E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.300E+02
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.345E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.300E+01
Air Inhalation Rate	m ³ /hr	.833E+00

Beta-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	.180E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg/dy	-.100E+01

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk -	Hazard Quotient (-)
Beta-HCH	.122E-17	.115E-07	.640E-08	.572E-08	-.115E-07

c. Exposição ao isômero gama-HCH

Emissions/Dispersion Model Output

Analysis for gama-HCH (moradores)

Analyses Performed:

Thibodeaux-Hwang volatile emissions
Particulate emissions
Gaussian Model used for dispersion

*** PARAMETERS ***

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Area	m ²	.109E+05
Depth to Top of Cont. Zone	m	.100E+00
Depth to Bottom of Cont. Zone	m	.300E+01
Porosity	cm ³ /cm ³	.500E+00
Water Content	cm ³ /cm ³	.200E+00
Soil Bulk Density	g/cm ³	.130E+01
Fractional Organic Carbon	g/g	.400E-02
Temperature	C	.250E+02
Frequency of Emission	1/mo	.100E+01
Fastest Mile WS	m/s	.560E+01
Threshold Wind Speed	m/s	.100E+01
Vegetative Cover Fraction	(-)	.200E+00
Precip Evap Index	(-)	.800E+02
Wind Speed	m/s	.164E+01
Wind Speed Frequency	(-)	.870E-01
Distance to Receptor	m	.320E+02
Freq of stab class A	(-)	.950E-01
Freq of stab class B	(-)	.213E+00
Freq of stab class C	(-)	.123E+00
Freq of stab class D	(-)	.134E+00
Freq of stab class E	(-)	.141E+00
Freq of stab class F	(-)	.294E+00

Gama-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Henrys const	(mg/L)/(mg/L)	.574E-03
Organic Carbon Part Coeff	cm ³ /g	.107E+04
Diffusion Coefficient in Air	cm ² /s	.142E-01
Vapor Pressure	mmHg	.160E-03
Total Soil Concentration	mg/kg	.941E+02
Total Soil Concentration	mg/kg	.941E+02
Decay Coefficient	(-)	.000E+00

OUTPUTS

Time to depletion (yr) for Gama-HCH = .133E-13

Volatile Emissions (kg/yr)	Particulate Emissions (kg/yr)	Air Concentration (mg/m ³)
-----	-----	-----

Averaging Time, yr =	5		
Gama-HCH	.397E+00	.718E-01	.643E-05
Averaging Time, yr =	10		
Gama-HCH	.393E+00	.718E-01	.638E-05
Averaging Time, yr =	15		
Gama-HCH	.389E+00	.718E-01	.633E-05
Averaging Time, yr =	20		
Gama-HCH	.385E+00	.718E-01	.628E-05
Averaging Time, yr =	25		
Gama-HCH	.382E+00	.718E-01	.623E-05
Averaging Time, yr =	30		
Gama-HCH	.379E+00	.718E-01	.618E-05
Averaging Time, yr =	35		
Gama-HCH	.375E+00	.718E-01	.614E-05
Averaging Time, yr =	40		
Gama-HCH	.372E+00	.718E-01	.610E-05
Averaging Time, yr =	45		
Gama-HCH	.369E+00	.718E-01	.606E-05
Averaging Time, yr =	50		
Gama-HCH	.366E+00	.718E-01	.602E-05
Averaging Time, yr =	55		
Gama-HCH	.364E+00	.718E-01	.598E-05
Averaging Time, yr =	60		
Gama-HCH	.361E+00	.718E-01	.594E-05
Averaging Time, yr =	65		
Gama-HCH	.358E+00	.718E-01	.590E-05
Averaging Time, yr =	70		
Gama-HCH	.355E+00	.718E-01	.587E-05
Averaging Time, yr =	75		
Gama-HCH	.353E+00	.718E-01	.583E-05

Chemicals in the analysis:

Gama-HCH

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Body Weight	kg	.600E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.300E+02
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.345E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.300E+01
Air Inhalation Rate	m ³ /hr	.633E+01

Gama-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	.130E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg/dy	.300E-03

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Gama-HCH	.258E-06	.243E-06	.114E-06	.148E-06	.812E-03

d. Exposição ao mercúrio

Chemicals in the analysis: Mercúrio (moradores)

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Body Weight	kg	.600E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.300E+02
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.345E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.220E+02
Air Inhalation Rate	m^3/hr	.830E+00

Mercúrio

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	-.100E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg/dy	.850E-04
Concentration in Air	mg/m^3	.368E-04

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Mercúrio	.112E-04	.106E-04	.496E-05	-.496E-05	.125E+00

4.2. DADOS RELATIVOS À EXPOSIÇÃO DAS CRIANÇAS

a. Exposição ao isômero alfa-HCH

Emissions/Dispersion Model Output

Analysis for Alfa-HCH

Analyses Performed:

Thibodeaux-Hwang volatile emissions
Particulate emissions
Box Model used for dispersion

*** PARAMETERS ***

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE

Area	m ²	.109E+05
Depth to Top of Cont. Zone	m	.100E+00
Depth to Bottom of Cont. Zone	m	.300E+01
Porosity	cm ³ /cm ³	.500E+00
Water Content	cm ³ /cm ³	.200E+00
Soil Bulk Density	g/cm ³	.130E+01
Fractional Organic Carbon	g/g	.400E-02
Temperature	C	.250E+02
Frequency of Emission	1/mo	.100E+01
Fastest Mile WS	m/s	.680E+01
Threshold Wind Speed	m/s	.100E+01
Vegetative Cover Fraction	(-)	.200E+00
Precip Evap Index	(-)	.800E+02
Wind Speed	m/s	.161E+01
Box Height	m	.200E+01
Box Width	m	.300E+02

Alfa-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE

Henrys const	(mg/L)/(mg/L)	.435E-03
Organic Carbon Part Coeff	cm ³ /g	.123E+04
Diffusion Coefficient in Air	cm ² /s	.142E-01
Vapor Pressure	mmHg	.250E-04
Total Soil Concentration	mg/kg	.350E+03
Total Soil Concentration(sup)	mg/kg	.205E+03

OUTPUTS

Time to depletion (yr) for Alfa-HCH = .204E+05

	Volatile Emissions (kg/yr)		Particulate Emissions (kg/yr)	Air Concentration (mg/m ³)

Averaging Time, yr =		5		
Alfa-HCH	.626E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		10		
Alfa-HCH	.625E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		15		
Alfa-HCH	.625E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		20		
Alfa-HCH	.625E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		25		
Alfa-HCH	.625E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		30		
Alfa-HCH	.624E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		35		
Alfa-HCH	.624E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		40		
Alfa-HCH	.624E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		45		
Alfa-HCH	.624E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		50		
Alfa-HCH	.623E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		55		
Alfa-HCH	.623E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		60		
Alfa-HCH	.623E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		65		
Alfa-HCH	.623E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		70		
Alfa-HCH	.622E-01		.337E+00	.131E-03
Averaging Time, yr =		75		
Alfa-HCH	.622E-01		.337E+00	.131E-03

Chemicals in the analysis:

Alfa-HCH

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE

Body Weight	kg	.350E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.200E+01
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.160E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.200E+01

Air Inhalation Rate	m ³ /hr	.600E+00
Exposure Duration Soil Ingestion yr		.800E+01
Exposure Freq Soil Ingestion dy/yr		.160E+03
Soil Ingestion Rate	mg/day	.150E+03
Fraction Soil Contaminated	(-)	.500E+00

Alfa-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Soil Ingestion Bioavailability (-)		.100E+01
Oral Slope Factor	kg-dy/mg	.630E+01
Oral Reference Dose	mg/kg-dy	-.100E+01
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	.630E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg/dy	-.100E+01
Concentration in Soil	mg/kg	.205E+03

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Alfa-HCH	.449E-05	.197E-05	.246E-06	.155E-05	-.197E-05

INGESTION OF SOIL

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Alfa-HCH	.439E-03	.193E-03	.241E-04	.152E-03	-.193E-03

b. Exposição ao isômero beta-HCH

Emissions/Dispersion Model Output

Analysis for Beta-HCH (criancas)

Analyses Performed:

Thibodeaux-Hwang volatile emissions
Particulate emissions
Box Model used for dispersion

*** PARAMETERS ***

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Area	m^2	.109E+05
Depth to Top of Cont. Zone	m	.100E+00
Depth to Bottom of Cont. Zone	m	.300E+01
Porosity	cm^3/cm^3	.500E+00
Water Content	cm^3/cm^3	.200E+00
Soil Bulk Density	g/cm^3	.130E+01
Fractional Organic Carbon	g/g	.400E-02
Temperature	C	.250E+02
Frequency of Emission	1/mo	.100E+01
Fastest Mile WS	m/s	.680E+01
Threshold Wind Speed	m/s	.100E+01
Vegetative Cover Fraction	(-)	.200E+00
Precip Evap Index	(-)	.800E+02
Wind Speed	m/s	.161E+01
Box Height	m	.200E+01
Box Width	m	.300E+02

Beta-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Henrys const	(mg/L)/(mg/L)	.305E-04
Organic Carbon Part Coeff	cm^3/g	.126E+04
Diffusion Coefficient in Air	cm^2/s	.142E-01
Vapor Pressure	mmHg	.280E-06
Total Soil Concentration	mg/kg	.270E+02
Total Soil Concentration(sup)	mg/kg	.281E+02

OUTPUTS

Time to depletion (yr) for Beta-HCH = .298E+06

	Volatile Emissions (kg/yr)	Particulate Emissions (kg/yr)	Air Concentration (mg/m^3)

Averaging Time, yr =	5		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	10		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	15		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	20		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	25		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	30		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	35		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	40		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	45		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05

Averaging Time, yr =	50		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	55		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	60		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	65		
Beta-HCH	.701E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	70		
Beta-HCH	.700E-03	.260E-01	.876E-05
Averaging Time, yr =	75		
Beta-HCH	.700E-03	.260E-01	.876E-05

Chemicals in the analysis:

Beta-HCH

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Body Weight	kg	.350E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.800E+01
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.160E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.200E+01
Air Inhalation Rate	m ³ /hr	.600E+00
Exposure Duration Soil Ingestion	yr	.800E+01
Exposure Freq Soil Ingestion	dy/yr	.160E+03
Soil Ingestion Rate	mg/day	.150E+03
Fraction Soil Contaminated	(-)	.500E+00

Beta-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Soil Ingestion Bioavailability (-)		.100E+01
Oral Slope Factor	kg-dy/mg	.180E+01
Oral Reference Dose	mg/kg-dy	-.100E+01
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	.180E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg/dy	-.100E+01
Concentration in Soil	mg/kg	.281E+02

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Beta-HCH	.300E-06	.132E-06	.165E-07	.296E-07	-.132E-06

INGESTION OF SOIL

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Beta-HCH	.602E-04	.264E-04	.330E-05	.894E-05	-.264E-04

c. Exposição ao isômero gama-HCH

Emissions/Dispersion Model Output

Analysis for Gama-HCH (criancas)

Analyses Performed:

Thibodeaux-Hwang volatile emissions
Particulate emissions
Box Model used for dispersion

*** PARAMETERS ***

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Area	m^2	.109E+05
Depth to Top of Cent. Zone	m	.100E+00
Depth to Bottom of Cent. Zone	m	.300E+01
Porosity	cm^3/cm^3	.500E+00
Water Content	cm^3/cm^3	.200E+00
Soil Bulk Density	g/cm^3	.130E+01
Fractional Organic Carbon	g/g	.400E-02
Temperature	C	.250E+02
Frequency of Emission	1/mo	.100E+01
Fastest Mile WS	m/s	.680E+01
Threshold Wind Speed	m/s	.100E+01
Vegetative Cover Fraction	(-)	.200E+00
Precip Evap Index	(-)	.800E+02
Wind Speed	m/s	.161E+01
Box Height	m	.200E+01
Box Width	m	.300E+02

Gama-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Henrys const	(mg/L)/(mg/L)	.574E-03
Organic Carbon Part Coeff	cm^3/g	.107E+04
Diffusion Coefficient in Air	cm^2/s	.142E-01
Vapor Pressure	mmHg	.160E-03
Total Soil Concentration	mg/kg	.941E-02
Total Soil Concentration(sup)	mg/kg	.653E+02

OUTPUTS

Time to depletion (yr) for Gama-HCH = .135E+05

	Volatile Emissions (kg/yr)	Particulate Emissions (kg/yr)	Air Concentration (mg/m^3)
Averaging Time, yr = 5 Gama-HCH	.397E+00	.906E-01	.160E-03
Averaging Time, yr = 10 Gama-HCH	.393E+00	.906E-01	.159E-03
Averaging Time, yr = 15 Gama-HCH	.389E+00	.906E-01	.157E-03
Averaging Time, yr = 20 Gama-HCH	.385E+00	.906E-01	.156E-03
Averaging Time, yr = 25 Gama-HCH	.382E+00	.906E-01	.155E-03
Averaging Time, yr = 30 Gama-HCH	.379E+00	.906E-01	.154E-03
Averaging Time, yr = 35 Gama-HCH	.375E+00	.906E-01	.153E-03
Averaging Time, yr = 40 Gama-HCH	.372E+00	.906E-01	.152E-03
Averaging Time, yr = 45 Gama-HCH	.369E+00	.906E-01	.151E-03
Averaging Time, yr = 50 Gama-HCH	.366E+00	.906E-01	.150E-03
Averaging Time, yr = 55 Gama-HCH	.364E+00	.906E-01	.149E-03
Averaging Time, yr = 60 Gama-HCH	.361E+00	.906E-01	.148E-03
Averaging Time, yr = 65 Gama-HCH	.358E+00	.906E-01	.147E-03
Averaging Time, yr = 70 Gama-HCH	.355E+00	.906E-01	.146E-03
Averaging Time, yr = 75 Gama-HCH	.353E+00	.906E-01	.146E-03

Chemicals in the analysis:

Gama-HCH

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Body Weight	kg	.350E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.800E+01
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.160E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.200E+01
Air Inhalation Rate	m ³ /hr	.600E+00
Exposure Duration Soil Ingestion	yr	.800E+01
Exposure Freq Soil Ingestion	dy/yr	.160E+03
Soil Ingestion Rate	mg/day	.150E+03
Fraction Soil Contaminated	(-)	.500E+00

Gama-HCH

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Soil Ingestion Bioavailability (-)		.100E+01
Oral Slope Factor	kg-dy/mg	.130E+01
Oral Reference Dose	mg/kg-dy	.300E-03
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	.130E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg/dy	.300E-03
Concentration in Soil	mg/kg	.653E+02

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Gama-HCH	.548E-05	.240E-05	.300E-06	.391E-06	.801E-02

INGESTION OF SOIL

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Gama-HCH	.140E-03	.613E-04	.767E-05	.997E-05	.204E+00

d. Exposição ao mercúrio

Chemicals in the analysis: Mercúrio (crianças)

Chemical Intake Analysis

Deterministic Run

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Body Weight	kg	.350E+02
Life Time	yr	.640E+02
Exposure Duration Inhalation	yr	.800E+01
Exposure Frequency Inhalation	dy/yr	.160E+03
Exposure Time - Outdoor Air	hr	.200E+01
Air Inhalation Rate	m ³ /hr	.600E+00
Exposure Duration Soil Ingestion	yr	.800E+01
Exposure Freq Soil Ingestion	dy/yr	.160E+03
Soil Ingestion Rate	mg/day	.150E+03
Fraction Soil Contaminated	(-)	.500E+00

Mercúrio

PARAMETER NAME	UNITS	VALUE
Inhalation Soil Bioavailability (-)		.100E+01
Soil Ingestion Bioavailability (-)		.100E+01
Oral Slope Factor	kg-dy/mg	-.100E+01
Oral Reference Dose	mg/kg-dy	.300E-03
Inhalation Slope Factor	kg-dy/mg	-.100E+01
Inhalation Reference Dose	mg/kg-dy	.850E-04
Concentration in Soil	mg/kg	.296E+03
Concentration in Air	mg/m ³	.467E-02

SUMMARY OF THE OUTPUTS

NOTE: A negative RfD, SF, risk, HQ, indicates that RfD or SF was not input -- a dummy negative value was used.

INHALATION OF SOIL EMISSIONS

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Mercúrio	.160E-03	.702E-04	.877E-05	-.877E-05	.826E+00

INGESTION OF SOIL

	Daily Intake (mg/kg-dy)	Chronic Daily Intake (mg/kg-dy)	Life Av Daily Dose (mg/kg-dy)	Risk (-)	Hazard Quotient (-)
Mercúrio	.634E-03	.278E-03	.348E-04	-.348E-04	.927E+00