

Ministério da Saúde

**FIOCRUZ**  
**Fundação Oswaldo Cruz**



Bruna Garcia Pagliari

**Avaliação do risco ambiental por meio da análise do solo contaminado por resíduos industriais em um condomínio de Volta Redonda**

Rio de Janeiro

2021

Bruna Garcia Pagliari

**Avaliação do risco ambiental por meio da análise do solo contaminado por resíduos industriais em um condomínio de Volta Redonda**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Toxicologia Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria de Fátima Ramos Moreira.

Rio de Janeiro

2021

Título do trabalho em inglês: Environmental risk assessment through the analysis of soil contaminated by industrial waste in a condominium in Volta Redonda.

Catalogação na fonte

Fundação Oswaldo Cruz

Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica em Saúde  
Biblioteca de Saúde Pública

P138a

Pagliari, Bruna Garcia.

Avaliação do risco ambiental por meio da análise do solo  
contaminado por resíduos industriais em um condomínio de Volta  
Redonda / Bruna Garcia Pagliari. — 2021.

114 f. : il. color. ; mapas ; tab.

Orientadora: Maria de Fátima Ramos Moreira.

Tese (doutorado) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de  
Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2021.

1. Indústria Siderúrgica. 2. Metais. 3. Resíduos industriais. 4. Solo.
5. Compostos Químicos. 6. Toxicidade. 7. Riscos Ambientais. 8. Risco à  
Saúde Humana. 9. Poluição Ambiental - legislação & jurisprudência.
- I. Título.

CDD – 23.ed. – 628.55098153

Bruna Garcia Pagliari

**Avaliação do risco ambiental por meio da análise do solo contaminado por resíduos industriais em um condomínio de Volta Redonda**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Toxicologia Ambiental.

Aprovada em: 02 de agosto de 2021.

**Banca Examinadora**

Prof. Dr., Ulisses Cesar de Araújo (Membro externo)  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr., Renato Marçullo Borges (Membro externo)  
Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana

Prof.<sup>a</sup> Dra., Liliane Reis Teixeira (Membro interno)  
Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana

Prof.<sup>a</sup> Dra., Joseli Maria da Rocha Nogueira (Membro interno)  
Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - Departamento de Ciências Biológicas

Prof.<sup>a</sup> Dra., Maria de Fátima Ramos Moreira (Orientadora)  
Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana

Rio de Janeiro

2021

Dedico esta Tese à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre me abençoando, iluminando e guiando meus passos para que eu possa vencer todos os obstáculos que a vida impõe.

A minha família, por sempre me apoiarem, incentivarem e pela força em todos os momentos difíceis.

Newton e sua família, pela força nos momentos difíceis que passei longe da minha família.

A minha orientadora Dra. Maria de Fátima Ramos Moreira, pela sua disponibilidade, interesse, paciência e dedicação com que me recebeu e pela contribuição de grande importância para a realização desta pesquisa.

As colegas e amigas do Doutorado, Denise, Rachel, Gilvania, Priscilla, Eliane, Natalia, Carla, Adriana, Natasha, pela força e incentivo.

Enfim, sou grata a todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para realização desta Tese.

*“Andar com fé eu vou, que a fé não costuma faiá”.*

(GIL, 1982).

## **RESUMO**

O Condomínio Volta Grande IV, localizado no bairro Santo Agostinho em Volta Redonda – RJ foi construído em uma área doada em 1998 pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), para o Sindicato dos Metalúrgicos, para a construção de casas destinadas aos funcionários. No entanto, a Companhia, utilizou o terreno como aterro de resíduos industriais, no período entre 1986 e 1999, depositando toneladas de resíduos altamente contaminantes, sem as necessárias exigências de controle ou processos de licenciamento ambiental. Após este período, a siderúrgica passou a depositar seus resíduos apenas em duas células localizadas no interior da empresa responsável pela estocagem e beneficiamento de escória de aciaria, situada junto ao terreno onde foi construído o empreendimento. Assim, o Condomínio Volta Grande IV foi construído sobre resíduo industrial e está localizado a menos de 30 metros do terreno utilizado para depósito de resíduos da CSN. O objetivo desse estudo foi propor formas de remediação para a área do Condomínio Volta Grande IV contaminada com resíduos industriais. A avaliação de risco ambiental foi empregada para avaliar os potenciais efeitos adversos à saúde dos metais (Al, Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Mn, Ni, Zn e Hg) e BTEX de acordo com sua carcinogenicidade. Seis pontos de amostragem em três campanhas forneceram trinta e seis amostras de solo, coletadas em áreas públicas não impermeabilizadas do condomínio, em duas profundidades, uma superficial, 0,20 m, e outra subterrânea entre 2,00 e 3,00 m. Os resultados mostram que os níveis de metais no solo do condomínio são em geral elevados. As crianças não podem ser expostas à mesma dose que os adultos, uma vez que são mais suscetíveis e podem ter maiores danos na saúde. O risco não cancerígeno com base no quociente de risco (QR) e nos valores do índice de saúde (IS) para cada via de exposição e para cada metal foram observados como sendo menores que ( $<$ ) 1, exceto para o Al na via de ingestão para adultos e crianças, portanto, se espera que ocorram riscos à saúde para esse metal. Os resultados mostraram um risco cancerígeno imediato pela ingestão de cromo em crianças. No entanto, a probabilidade total de risco cancerígeno (TRC) para adultos está perto de se tornar inaceitável após a exposição ao Cr por ingestão. Os resultados sugerem que em níveis de exposição semelhantes, as crianças terão maior probabilidade de contaminação por metais do que os adultos. Com base nos resultados da avaliação do risco ambiental à saúde humana, em virtude dos elevados teores de metais (Al, Mn e Zn) e devido ao risco cancerígeno imediato pela ingestão de Cr em crianças, as alternativas possíveis para a área do Condomínio Volta Grande IV são o encerramento definitivo do depósito, a destinação adequada para os resíduos de escória de aciaria e a fitorremediação parece ser a tecnologia mais adequada.

Palavras-chave: Indústria siderúrgica. Metais. Btex. Resíduos industriais. Solo.

## **ABSTRACT**

The Volta Grande IV Condominium, located in the Santo Agostinho neighborhood in Volta Redonda – RJ, was built in an area donated in 1998 by the National Steel Company (NSC) to the Metallurgist Union, for the construction of houses for employees. However, the Company used the land as a landfill for industrial waste, in the period between 1986 and 1999, depositing tons of highly polluting waste, without the necessary control requirements or environmental licensing processes. After this period, the steel company started to deposit its residues only in two cells located inside the company responsible for the storage and processing of steel slag, located next to the land where the project was built. Thus, the Volta Grande IV Condominium was built on industrial waste and is located less than 30 meters from the land used for NSC's waste deposit. The aim of this study was to propose ways of remediation for the Volta Grande IV Condominium area contaminated with industrial waste. Environmental risk assessment was used to assess potential adverse health effects of metals (Al, Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Mn, Ni, Zn and Hg) and BTEX according to their carcinogenicity. Six sampling points in three campaigns provided thirty-six soil samples, collected in non-impermeable public areas of the condominium, at two depths, one superficial, 0.20 m, and the other underground, between 2.00 and 3.00 m. The results show that the levels of metals in the condominium's soil are in general high. Children cannot be exposed to the same doses as adults since they are more susceptible and risk further damage to health. The non-carcinogenic risk based on the hazard quotient (HQ) and the health index (HI) values for each exposure pathway and for each metal were observed to be less than ( $<$ ) 1, except for Al in the exposure pathway by ingestion for adults and children, therefore, it is expected that there will be health risks for this metal. The results showed an immediate carcinogenic risk from ingestion of chromium in children. However, the overall probability of carcinogenic risk (TCR) for adults is close to becoming unacceptable after exposure to Cr by ingestion. The results suggest that at similar exposure levels, children are more likely to be contaminated by metals than adults. The results showed an immediate carcinogenic risk by chromium ingestion for children. However, the overall probability of carcinogenic risk (TCR) for adults is close to becoming unacceptable after exposure to Cr by ingestion. The result suggests that contamination by metals is more likely to occur among children than adults at similar exposure levels. Based on the results of the assessment of the environmental risk to human health, due to the high levels of metals (Al, Mn and Zn) and due to the immediate carcinogenic risk from the ingestion of Cr in children, the possible alternatives for the area of the Volta Grande IV Condominium are the definitive closure of the deposit, the proper destination for the residues of steel slag and phytoremediation seems to be the most adequate technology.

**Keywords:** Industrial waste. Metals. Btex. Soil. Steel industry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Processo de produção do aço.....	25
Figura 2 -	Etapas da avaliação de risco.....	27
Quadro 1 -	Rotas de exposição padronizadas.....	29
Quadro 2 -	Classificação dos contaminantes pela IARC (2021).....	31
Figura 3 -	Técnicas de remediação implantadas para a reabilitação das áreas contaminadas no estado de São Paulo.....	33
Figura 4 -	Contaminantes mais comumente abordados nos RODs para os anos de 2012, 2013 e 2014.....	34
Figura 5 -	Terreno do depósito (células I e II) e o Condomínio Volta Grande IV.....	44
Figura 6 -	Poços de monitoramento das células do depósito.....	44
Figura 7 -	Delimitação da área investigada e comprovadamente contaminada por resíduos industriais da CSN – Volta Redonda/Bairro Santo Agostinho/RJ.....	46
Figura 8 -	Localização do município de Volta Redonda em relação ao estado do Rio de Janeiro.....	51
Figura 9 -	Visão aérea do Condomínio Volta Grande IV.....	52
Figura 10 -	Pontos de coleta das amostras de solo no condomínio Volta Redonda.....	54
Figura 11 -	Sondagem com trado manual do tipo concha.....	55
Figura 12 -	Equipamentos utilizados na sondagem de solo, trado tipo concha e cavadeira.....	55
Figura 13 -	Ponto 1 – Bloco 340.....	56
Figura 14 -	Ponto 2 – Bloco 260.....	56
Figura 15 -	Ponto 3 – Bloco 225.....	56
Figura 16 -	Ponto 4 – Bloco 225.....	56
Figura 17 -	Ponto 5 – Bloco 180.....	56
Figura 18 -	Ponto 6 – Bloco 300.....	56
Figura 19 -	Amostra de solo superficial (“A”) e subterrânea (“B”), respectivamente.....	57
Figura 20 -	Montanha de resíduos de escória de aciaria próxima ao condomínio e ao	

Rio Paraíba do Sul.....	77
Figura 21 - Muda e plantação de <i>Eucalyptus urophylla</i> .....	81
Figura 22 - Muda e árvore de <i>Eucalyptus saligna</i> .....	82
Figura 23 - <i>Pennisetum Glaucum</i> .....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Resumo das remediações selecionadas nos <i>RODs</i> para os anos de 2012, 2013 e 2014.....	34
Tabela 2 -	Valores orientadores para solos de acordo com a Resolução 420/2009, do CONAMA.....	38
Tabela 3 -	Valores orientadores para solo alterados pela CETESB (2016).....	39
Tabela 4 -	Coordenadas, profundidade e o nível da água dos pontos de coleta de solo.....	57
Tabela 5 -	Fatores de exposição usados para a identificação do risco à saúde através de diferentes vias de exposição para o solo.....	60
Tabela 6 -	Valores da dose de referência ( $RfD - mg\ Kg^{-1}$ ) para os metais selecionados nas diferentes vias de exposição.....	61
Tabela 7 -	Valores da dose de referência ( $RfD - mg\ Kg^{-1}$ ) para os BTEX nas diferentes vias de exposição.....	61
Tabela 8 -	Valores do fator cancerígeno ( $FC - mg\ Kg^{-1}$ ) para os metais selecionados nas diferentes vias de exposição.....	62
Tabela 9 -	Valores do fator cancerígeno ( $FC - mg\ Kg^{-1}$ ) para os BTEX nas diferentes vias de exposição.....	62
Tabela 10 -	Média ( $mg\ Kg^{-1}$ ) e desvio padrão da concentração dos metais em amostras de solo do condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda – RJ.....	64
Tabela 11 -	Média ( $mg\ Kg^{-1}$ ) e desvio padrão para a concentração dos BTEX em amostras de solo do condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda – RJ.....	65
Tabela 12 -	Ingestão diária aceitável ( $mg\ Kg^{-1}$ ) por metal e via de exposição para adultos e crianças do condomínio Volta grande IV em Volta Redonda.....	70
Tabela 13 -	Ingestão diária aceitável ( $mg\ Kg^{-1}$ ) por BTEX e via de exposição para adultos e crianças do condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.....	71
Tabela 14 -	Quociente de risco não cancerígeno (QR) por metal e via de exposição para adultos e crianças no condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.....	72
Tabela 15 -	Quociente de risco não cancerígeno (QR) por BTEX e via de exposição para adultos e crianças no condomínio em Volta Redonda.....	73

Tabela 16 -	O risco cancerígeno (RC) por metal e via de exposição para adultos e crianças no Condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.....	74
Tabela 17 -	Risco cancerígeno (RC) por BTEX e via de exposição para adultos e crianças no Condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Fator de absorção da pele
ACI	Área Contaminada sob Intervenção
ACP	Ação Civil Pública
AI	Área Contaminada sob Investigação
Al	Alumínio
AMR	Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação
APP	Área de Preservação Permanente
As	Arsênio
AR	Área Reabilitada para o Uso Declarado
ARA	Avaliação do Risco Ambiental
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BDNAC	Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos
Cd	Cádmio
CEPERJ	Fundação Centro Estadual de Estatísticas, Pesquisas e Formação de Servidores Públicos do Rio de Janeiro
CESBRA	Companhia Estanifera Brasileira
CESTEH	Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplado com Espectrômetro de Massas
Co	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
COSV	Compostos Orgânicos Semi-Voláteis
Cr	Cromo
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional

Cu	Cobre
Cwa	Clima subtropical de inverno seco e verão quente
DE	Duração da exposição
Derm	Dérmica
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DRF	“Dutch Reference Framework”- Estrutura de Referência Holandesa
ECOLOGUS	Engenharia Consultiva Licenciamento Ambiental
ENSP	Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca
FA	Fator de aderência do solo na pele
FAO	Food and Agriculture Organization
FC	Fator cancerígeno
FE	Frequência de exposição
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
FP	Fator de emissão de particulado
FY	“Fiscal Years ” - Anos fiscais
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
Hg	Mercúrio
IARC	Agência Internacional de Pesquisa do Câncer
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IABr	Instituto Aço Brasil
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
IDA	Ingestão diária aceitável
Inal	Inalação
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
Ing	Ingestão
IP	Índice de perigo
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LD	Limites de detecção
LNAPL	Produto menos denso que a água
LQ	Limite de quantificação
Mn	Manganês

MP	Material Particulado
MPE	Extração Multifásica
MPF	Ministério Público Federal
MS	Ministério da Saúde
NBR	Norma Brasileira
Ni	Níquel
NOx	Óxido de Nitrogênio
NP	Níve permissível
Pb	Chumbo
PC	Peso corporal
PCB	Bifelinas Policloradas
PIB	Produto Interno Bruto
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNMA	Política Nacional de Meio Ambiente
QR	Quociente de risco
RC	Risco cancerígeno
RfD	Dose de Referência
RODs	“ <i>Records of Decision</i> ” - Registros da Decisão
RSL	“ <i>Regional Screening Level</i> ” - Nível de Triagem Regional
Sb	Antimônio
S/E	Solidificação/Estabilização
Sn	Estanho
SOx	Óxido de Enxofre
SP	Superfície da pele
Sr	Estrôncio
SRR	“ <i>The Superfund Remedy Report</i> ” - Relatório de Remediação do Superfundo
TAC	Termo de Ajustamento de Conduta
TCE	Tribunal de Contas do Estado do Rio de Janeiro
TI <sub>AR</sub>	Taxa de inalação do ar
TI <sub>Solo</sub>	Taxa de ingestão de solo
TM	Tempo médio
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

TRC	Probabilidade total de risco cancerígeno
UCL	Upper confidence limit
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
USP	Universidade de São Paulo
USEPA	“United States Environmental Protection Agency” - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
V	Vanádio
VI	Valor de Investigação
VP	Valor de Prevenção
VROM	Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
WHO	World Health Organization
Zn	Zinco

## **LISTA DE SÍMBOLOS**

c	Contaminante
C	Concentração
°C	Graus Celsius
Kg	Quilograma
Km	Quilômetros
M	Metros
m³	Metros Cúbicos
Mm	Milímetros
mg	Miligramas

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	20
2	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	24
2.1	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO.....	24
2.2	SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS EMITIDAS PELAS INDÚSTRIAS SIDERÚRGICAS.....	25
2.3	AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL À SAÚDE HUMANA.....	26
2.3.1	<b>Etapas da avaliação de risco.....</b>	26
2.3.1.1	Coleta de dados.....	27
2.3.1.2	Avaliação da exposição.....	27
2.3.1.2.1	<i>Caracterização dos cenários de exposição.....</i>	28
2.3.1.3	Análise de toxicidade.....	30
2.3.1.3.1	<i>Perfil toxicológico.....</i>	31
2.3.1.3.2	<i>Obtenção de doses de referência.....</i>	31
2.3.1.3	Caracterização do risco.....	31
2.4	REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS.....	32
2.4.1	<b>Técnicas empregadas na remediação de solos contaminados no Brasil.....</b>	32
2.4.2	<b>Técnicas internacionais empregadas na remediação de solos contaminados.....</b>	33
2.4.3	<b>Técnicas para remediação do solo.....</b>	35
2.4.3.1	Imobilização <i>in situ</i> .....	35
2.4.3.2	Lavagem/descarga de solo.....	35
2.4.3.3	Solidificação/estabilização (S/E).....	35
2.4.3.4	Fitorremediação.....	36
2.5	LEGISLAÇÃO PARA SOLOS CONTAMINADOS COM METAIS E BTEX.....	37
2.6	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA E HISTÓRICO DE CONTAMINAÇÃO POR RESÍDUOS DO CONDOMÍNIO VOLTA GRANDE IV.....	42

2.6.1	<b>História da cidade.....</b>	42
2.6.2	<b>Clima e precipitação.....</b>	42
2.6.3	<b>Histórico de contaminação.....</b>	43
3	<b>JUSTIFICATIVA.....</b>	47
4	<b>PERGUNTA DA PESQUISA.....</b>	49
5	<b>OBJETIVOS.....</b>	50
5.1	<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	50
5.2	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	50
6	<b>METODOLOGIA.....</b>	51
6.1	<b>ÁREA DE ESTUDO.....</b>	51
6.2	<b>INSPEÇÃO DE CAMPO.....</b>	52
6.3	<b>AMOSTRAGEM DE SOLO.....</b>	52
6.3.1	<b>Coleta das amostras de solo.....</b>	55
6.3.1.1	Identificação, armazenamento e transporte das amostras de solo.....	57
6.3.2	<b>Experimental.....</b>	58
6.4	<b>ÍNDICES DE RISCO À SAÚDE HUMANA.....</b>	58
6.5	<b>AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS PARA REMEDIAÇÃO DO SOLO DO CONDOMÍNIO VOLTA GRANDE IV.....</b>	63
7	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	64
7.1	<b>CONCENTRAÇÃO DOS METAIS E BTEX NO SOLO.....</b>	64
7.2	<b>ÍNDICES DE RISCO À SAÚDE HUMANA.....</b>	69
7.3	<b>FORMAS DE REMEDIAÇÃO PARA A ÁREA DO CONDOMÍNIO VOLTA GRANDE IV.....</b>	76
7.3.1	<b>Encerramento do depósito e destinação adequada para os resíduos de escória de aciaria.....</b>	76
7.3.2	<b>Técnicas para remediação do solo do Condomínio Volta Grande IV contaminado com metais.....</b>	79
7.1.3.2.1	<i>Fitorremediação.....</i>	80
7.1.3.2.2	<i>Lavagem do solo/descarga de solo.....</i>	83
7.1.3.2.3	<i>Imobilização in situ.....</i>	84

7.1.3.2.4	<i>Solidificação/Estabilização</i> .....	84
8	<b>CONCLUSÃO</b> .....	86
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	87
	<b>ANEXO</b> .....	100

## 1. INTRODUÇÃO

A degradação ambiental tem sido vista como uma das maiores preocupações em âmbito mundial (INEA, 2014). As indústrias apresentam um elevado risco para o meio ambiente e consequentemente para a saúde dos seres vivos, em decorrência de seus potenciais impactos ambientais, contaminando com substâncias químicas perigosas, a atmosfera, o solo, os recursos hídricos, os trabalhadores e a população circunvizinha (PORTO *et al.*, 2011; JURAS, 2015).

Em várias áreas do Rio de Janeiro, o desenvolvimento industrial ocorreu sem que houvesse uma preocupação ambiental (INEA, 2014). Uma pesquisa divulgada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) classificou Volta Redonda como a segunda cidade com o maior potencial poluidor do Estado, ficando atrás somente da capital, Rio de Janeiro. As indústrias com os maiores potenciais de emissão de substâncias químicas perigosas à saúde e ao meio ambiente são o refino de petróleo e a siderurgia (IBGE, 2012).

A cidade de Volta Redonda convive há mais de 75 anos com muitos problemas ambientais decorrentes da atividade siderúrgica, principalmente com o passivo ambiental deixado nas primeiras cinco décadas, quando as medidas de gestão ambiental eram inexistentes ou muito precárias (CETEM, 2013).

O município abriga a maior siderúrgica produtora de aço da América Latina, a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), que foi fundada em 1941 e iniciou suas operações no ano de 1946. Desde o início de sua construção, uma série de relatos de irregularidades chamou a atenção da imprensa e do Ministério Público Federal (CETEM, 2013; BRASIL, 2012).

Como exemplo disso pode-se citar o caso do condomínio Volta Grande IV, que foi construído em área doada, em 1998, pela Companhia Siderúrgica Nacional para o Sindicato dos Metalúrgicos de Volta Redonda para uso residencial. A siderúrgica havia utilizado o terreno como aterro de resíduos industriais, no período entre 1986 e 1999, depositando toneladas de resíduos contaminados, sem as necessárias exigências de controle ou processos de licenciamento ambiental (CETEM, 2013; BRASIL, 2012).

Após este período, a companhia siderúrgica passou a depositar seus resíduos apenas em duas células (I e II) localizadas no interior da empresa responsável pela estocagem e beneficiamento de escória de aciaria, situado anexo ao terreno onde foi construído o empreendimento. Nas células, foram dispostos aproximadamente 6.700 m<sup>3</sup> de resíduos, tais como borras ácidas de carboquímico, borras de alcatrão, borras oleosas em geral, lama de estação de

tratamento de efluentes químicos da planta siderúrgica, solo contaminado com óleo e alcatrão, resíduos laboratoriais, material plástico contaminado por cromo e resíduos de tubulação de gás de coqueria. Assim, o Condomínio Volta Grande IV foi construído sobre resíduo industrial (BRASIL, 2012; BRASIL, 2015).

Conforme relatado em Ação Civil Pública (ACP), após vários estudos realizados por empresas de consultoria contratadas pela siderúrgica, foi confirmada a contaminação do solo superficial da área do condomínio por compostos tóxicos e cancerígenos, tais como, o hexaclorobenzeno, PCBs, metais, BTEX, dioxinas e furanos, em concentrações acima das aceitáveis pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e o Ministério da Saúde para fins residenciais e agrícolas (BRASIL, 2012; INEA, 2013; BRASIL, 2015).

As indústrias siderúrgicas emitem para atmosfera, solo e água, diversas substâncias químicas, dentre as quais, destacam-se os metais e os BTEX por serem tóxicos em baixas concentrações. Os resíduos de escória são constituídos de metais (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr), semimetais (As, Sb) e BTEX, principalmente o benzeno. Os BTEX são liberados também no processo em que o carvão é transformado em coque. A sucata é constituída por ferro metálico contendo impurezas como Cu, Sn, Cr e Al. Os aços inoxidáveis mais importantes são os que contêm Cr e Ni, e em menor grau, Cu, Si, Mo e Al. O ferro gusa é uma liga ferro-carbono de alto teor de carbono e teores variáveis de Si e Mn (BRITO *et al.*, 2004; BEZERRA, 2011; CAVALCANTI, 2012; LIMA *et al.*, 2017).

Para este estudo, foram selecionados os elementos zinco, níquel, cobre, cromo, chumbo, alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, cobalto, estanho, manganês e mercúrio, devido ao seu amplo uso na indústria siderúrgica, bem como pela sua toxicidade. Embora seja um elemento essencial no corpo humano, os níveis de zinco acima dos limites máximos permitidos podem induzir efeitos hematológicos, respiratórios, gastrointestinais, neurológicos, imunológicos, dérmicos, oculares e sistêmicos (PLUM; RINK e HAASE, 2010). O acúmulo de Ni e seus compostos no corpo por meio de exposição crônica pode afetar os sistemas cardiovascular e respiratório, pele, fígado e induzir efeitos genotóxicos, teratogênicos e cancerígenos (SOARES; CASAGRANDE e MOUTA, 2011; GENCHI *et al.*, 2020). Assim como o zinco, o cobre é um elemento essencial para o ser humano. No entanto, níveis acima dos limites máximos permitidos podem induzir efeitos neurológicos, psiquiátricos, hematológicos ou hepáticos (SÓCIO *et al.*, 2010). O cromo hexavalente é um importante agente causador da dermatite de contato entre os trabalhadores e também pode causar úlceras cutâneas crônicas e perfurações do septo nasal devido às suas propriedades corrosivas. O cromo trivalente é um nutriente essencial em humanos, enquanto a exposição crônica a compostos de Cr (VI) está

principalmente associada a efeitos cancerígenos (SINGHAL; DESWAL e SINGH, 2015). O chumbo é um metal extremamente tóxico, mesmo em níveis de exposição de traços, responsável por sérios danos aos sistemas nervoso, hematológico, renal, cardiovascular, gastrointestinal e reprodutivo (SALL *et al.*, 2020). O alumínio produz efeitos neurotóxicos em humanos (KLOTZ *et al.*, 2017). A exposição aguda ao antimônio por inalação resulta em efeitos na pele e olhos, e a crônica, causa inflamação nos pulmões, bronquite e enfisema (CETESB, 2017a). A exposição crônica ao arsênio tem sido associada a cânceres de pele, bexiga, pulmão, rim, bem como doenças respiratórias, distúrbios gastrointestinais, cardiovasculares, neurológicas (FAITA *et al.*, 2013). O cádmio e seus compostos são responsáveis pelos cânceres nos rins, pulmão, pâncreas e bexiga (HANEY JR., 2016; IARC, 2021). Os efeitos tóxicos da exposição a diferentes compostos de cobalto são evidenciados nos pulmões, na forma de asma brônquica e fibrose, dermatite alérgica, efeitos gastrointestinais, hematológicos e hepatológicos (CETESB, 2020). A exposição aos compostos do estanho pode causar irritação no sistema respiratório, problemas gastrointestinais, hematológicos, hepáticos, irritação e vermelhidão na pele e olhos (CESTEB, 2020b). Apesar de ser um elemento essencial, a exposição crônica ao manganês afeta, principalmente, o sistema nervoso central (RAMOS, 2013). A exposição crônica ao mercúrio e seus compostos podem causar distúrbios neurológicos, problemas de memória, erupções cutâneas e insuficiência renal (CETESB, 2017b).

A Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) classifica o cromo (Cr) hexavalente, níquel (Ni), cádmio (Cd), arsênio (As), alumínio (Al) como Grupo 1, cancerígenos para humanos, estando principalmente associados aos cânceres de pulmão, nasal e nasofaríngeo. Por sua vez, o chumbo (Pb) é do Grupo 2A, provavelmente carcinogênico para humanos. O trióxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ) e o cobalto (Co) são classificados no Grupo 2B, possivelmente cancerígeno para o ser humano, já o cromo trivalente (Cr III), o trissulfeto de antimônio ( $Sb_2S_3$ ), o mercúrio metálico (Hg) e o cobre (Cu), Grupo 3, em que a evidência de carcinogenicidade é inadequada para o ser humano e inadequada ou limitada para animais de experimentação. Os metais demonstram uma alta tendência de bioacumulação no meio ambiente. Esses elementos geralmente existem em baixas concentrações, mas as atividades antrópicas comumente induzem altos níveis de concentração (IARC, 2021).

O grupo de compostos orgânicos voláteis (COV) aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), coletivamente denominados de BTEX, também possui efeitos tóxicos e cancerígenos à saúde humana. Entre estes, o benzeno é um representante importante dos hidrocarbonetos aromáticos em função de sua alta toxicidade (BRITO *et al.*, 2004; BEZERRA, 2011; LIMA *et al.*, 2017). A IARC classifica o benzeno como Grupo 1, etilbenzeno Grupo 2B

e tolueno e xileno como Grupo 3 (IARC, 2021).

Para eliminar ou reduzir os impactos ambientais de áreas contaminadas, é fundamental que haja o reconhecimento da contaminação, a avaliação dos riscos a saúde humana e ao meio ambiente, e, finalmente, o controle da situação, através da remediação e monitoramento da contaminação (USEPA, 2009; PORFÍRIO; GOMES e JANISSEK, 2014; LIMA, 2015).

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO

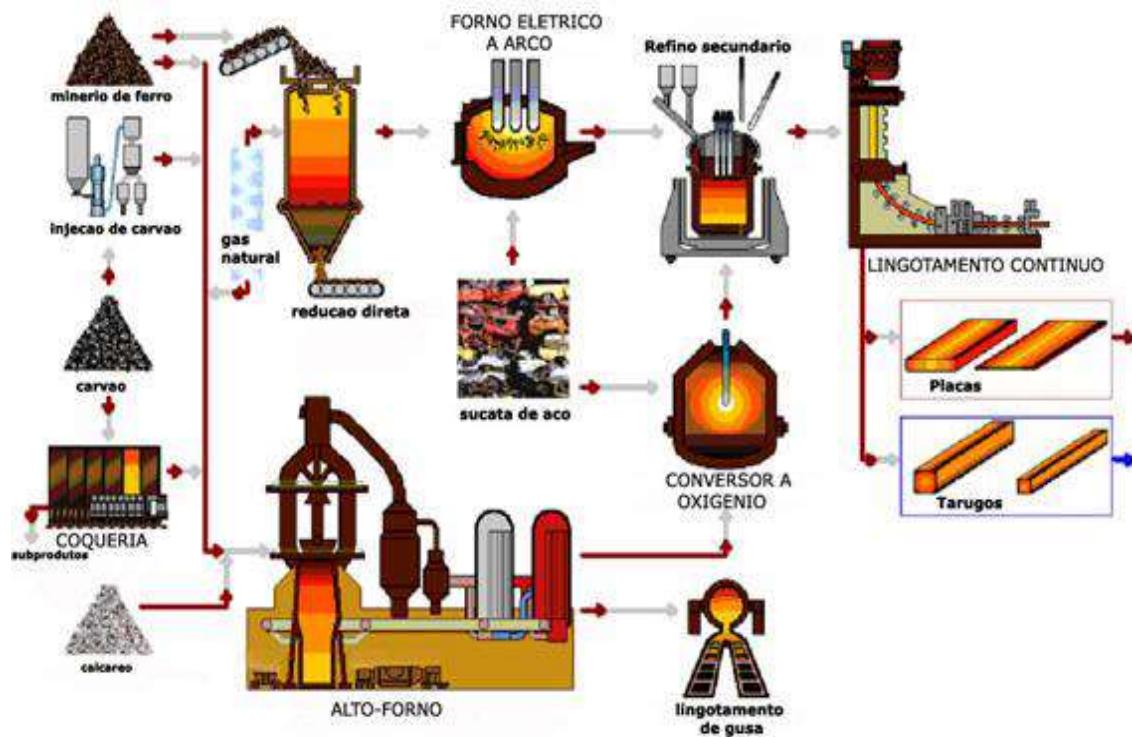
Basicamente, o aço é uma liga de ferro e carbono. O ferro não existe de forma livre na natureza, mas sim nas formas de seus minérios, dentre eles destacam-se a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), limonita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (FIGUEIREDO, 2016).

Na siderurgia, usa-se carvão mineral, e em alguns casos, o carvão vegetal. O carvão é utilizado como combustível, pois atinge altas temperaturas (cerca de 1.500°C), necessárias para a fusão do minério e, como redutor, associando-se ao oxigênio que se desprende do minério com a alta temperatura, deixando livre o ferro. O processo de remoção do oxigênio do ferro para ligar-se ao carbono ocorre no equipamento chamado alto forno (COSTA; ESCORSIM e COSTA, 2007; IABr, 2015; FIGUEIREDO, 2016).

O processo de produção do aço (Figura 1) se inicia com a transformação do minério em pelotas e com a destilação do carvão, para obtenção do coque. No processo de redução, o ferro se liquefaz e é chamado de ferro gusa ou ferro de primeira fusão. O ferro gusa é uma liga ferro-carbono de alto teor de carbono (3 a 4,4%) e teores variáveis de impurezas como o silício (0,5 a 4,0%), manganês (0,5 a 2,5%), fósforo (0,05 a 2,0%) e enxofre (0,20% máx.). Impurezas como calcário, sílica etc., formam a escória, composta por  $\text{SiO}_2$  (29 a 38%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 a 22%),  $\text{CaO} + \text{MgO}$  (44 a 48%),  $\text{FeO} + \text{MnO}$  (1 a 3%) e  $\text{CaS}$  (3 a 4%). A escória é matéria-prima para a fabricação de “cimento metalúrgico”. Finalmente, o gás de alto-forno é um subproduto muito importante devido ao seu alto poder calorífico. Sua composição é  $\text{CO}_2$  (13%), CO (27%),  $\text{H}_2$  (3%) e  $\text{N}_2$  (57%). Este gás é utilizado na própria usina siderúrgica nos regeneradores, fornos diversos de aquecimento, caldeiras etc. (NASCIMENTO; HYPOLITO e RIBEIRO, 2006; COSTA; ESCORSIM e COSTA, 2007; IABr, 2015; FIGUEIREDO, 2016).

A etapa seguinte do processo é o refino do aço em fornos a oxigênio ou elétricos. O ferro gusa é levado para a aciaria, ainda em estado líquido, para ser transformado em aço, mediante queima de impurezas e adições. E então, o aço, em processo de solidificação, é deformado mecanicamente e transformado em chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados, barras etc. (COSTA; ESCORSIM e COSTA, 2007; IABr, 2015; FIGUEIREDO, 2016).

Figura 1: Processo de produção do aço.



Fonte: USP (2013).

## 2.2 SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS EMITIDAS PELAS INDÚSTRIAS SIDERÚRGICAS

As indústrias siderúrgicas emitem para atmosfera, solo e água, diversas substâncias, tais como, material particulado (MP), óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SOx), monóxido de carbono (CO), metais, compostos orgânicos voláteis (COV), compostos aromáticos, dioxinas, furanos, bifelinas policloradas (PCBs), Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e compostos ácidos (ALMEIDA, 1999; NASCIMENTO, HYPOLITO e RIBEIRO, 2006; BORGES, 2007; CAVALCANTI, 2012; MOTUZOVA *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2017).

As fontes principais de emissão dessas substâncias são o transporte e estocagem de matérias-primas (carvão e minério), o tráfego de veículos e, no setor produtivo, a preparação do carvão na coqueira (carregamento, coqueificação, desenfornamento e produção de vapor), a sinterização (maquina de sínter), alto-forno (sopro e aquecimento do ar), aciaria, lingotamento e central termoelétrica (ALMEIDA, 1999; NASCIMENTO, HYPOLITO e RIBEIRO, 2006; BORGES, 2007; CAVALCANTI, 2012; CETEM, 2013; MOTUZOVA *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2017).

Na operação dos altos-fornos, os efluentes são contaminados por sólidos em suspensão, cianetos, fluoretos e zinco. Depois do refino do aço, os efluentes possuem alta concentração de sólidos suspensos, óleos e metais (Cu, Pb, Cr e Ni). Os resíduos sólidos do processo siderúrgico são compostos por óleos e graxas, escória do alto-forno, finos de carvão, lama de lavagem de gases e pós (ALMEIDA, 1999; NASCIMENTO, HYPOLITO e RIBEIRO, 2006; BORGES, 2007; CAVALCANTI, 2012; CETEM, 2013; MOTUZOVA *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2017).

Os resíduos de escória de alto-forno são constituídos de substâncias tóxicas, principalmente metais (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr) e semimetais (As, Sb) que podem ser liberados no meio ambiente através de processos de alteração e lixiviação (CAVALCANTI, 2012).

## **2.3 AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL À SAÚDE HUMANA**

Na avaliação do risco ambiental, conhecida no Brasil como análise de risco, a definição de perigo e risco é fundamental. Segundo o CONAMA (2009), o perigo “é uma situação em que estejam ameaçadas a vida humana, o meio ambiente ou o patrimônio público e privado, em razão da presença de agentes tóxicos, patogênicos, reativos, corrosivos ou inflamáveis no solo ou em águas subterrâneas ou em instalações, equipamentos e construções abandonadas, em desuso ou não controladas”. O risco ambiental é equivalente a dano ambiental, por outras palavras, se pode haver dano, existe um risco. “É a probabilidade de ocorrência de efeito(s) adverso(s) em receptores expostos a contaminantes” (CONAMA, 2009).

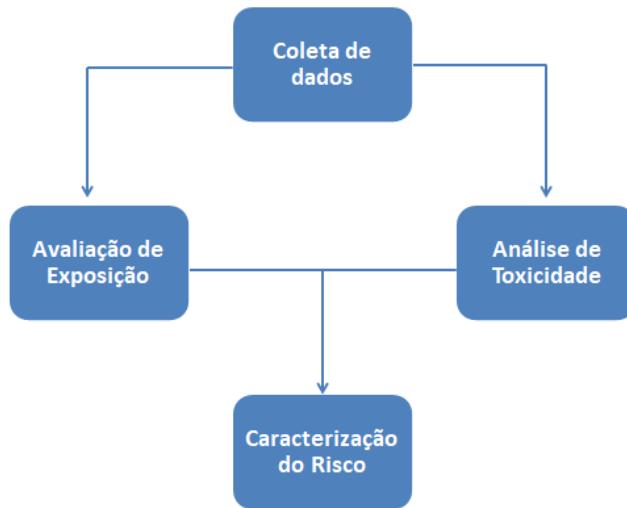
A avaliação do risco ambiental (ARA) estima a probabilidade de que efeitos prejudiciais à saúde humana e aos sistemas ecológicos possam ocorrer, ou estejam ocorrendo, como resultado da exposição a um ou mais fatores físicos, químicos ou biológicos (GERMANO, 2010; TAVARES, 2013).

### **2.3.1 Etapas da avaliação de risco**

As etapas da avaliação de risco (Figura 2) foram adaptadas aos fundamentos técnicos expostos pelo “Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas” (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014). Este Guia utiliza os fundamentos técnicos sugeridos pelo “*Risk assessment guidance for superfund*” (USEPA, 1989), “*Public health assessment guidance manual*” (ATSDR, 2005) e NBR 16209: Avalia-

ção de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas (ABNT, 2013).

Figura 2: Etapas da avaliação de risco.



Fonte: Adaptado de USEPA (1989).

### 2.3.1.1 Coleta de dados

Os seguintes grupos de dados e informações devem estar disponíveis para a avaliação de risco (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014):

- Coleta e análise de amostras nos diferentes compartimentos do meio físico de interesse para a avaliação de risco (solo, sedimento, água subterrânea, água superficial e ar);
- Caracterização do meio físico em subsuperfície (pedologia, geologia, hidrogeologia, etc.) e superfície (climatologia, hidrologia, etc.) que podem afetar o transporte, a attenuação natural e a persistência dos contaminantes;
- Caracterização do uso e ocupação do solo na área de interesse para o estudo, considerando os processos operacionais, industriais e de estocagem de substâncias químicas que podem impactar o meio físico, bem como a tipificação da ocupação de entorno da área a ser avaliada considerando aspectos ligados à ocupação residencial, comercial e/ou industrial.

### 2.3.1.2 Avaliação da exposição

A avaliação da exposição baseia-se no tipo, magnitude e frequência da exposição humana às substâncias químicas de interesse em uma determinada área. A exposição de

um receptor a uma substância química pode se estender por um período de tempo (horas, dias, anos) ou ser um evento isolado. O receptor pode estar diretamente em contato com o meio contaminado e/ou com a fonte primária de contaminação, ou através de outros compartimentos do meio físico (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014). A etapa de avaliação de exposição pode ser dividida em dois passos distintos, a saber:

- Caracterização dos cenários de exposição;
- Quantificação do ingresso (Cálculos detalhados na metologia deste estudo).

#### ***2.3.1.2.1 Caracterização dos cenários de exposição***

A caracterização dos cenários de exposição consiste em definir todas as rotas pelas quais a contaminação se desloca a partir da fonte primária e chega a uma população potencialmente exposta. Cada cenário de exposição deve descrever um único mecanismo pelo qual cada população pode ser exposta a uma substância química, considerando um ponto de exposição e uma via de ingresso (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

Os cenários de exposição devem ser sempre relacionados aos seguintes elementos: a) área fonte de contaminação; b) substâncias químicas de interesse; c) caminho de exposição; d) receptores potenciais; e) ponto de exposição e f) via de ingresso (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

##### **a) Área fonte de contaminação**

Uma área fonte está associada a qualquer atividade humana que possa gerar impactos ambientais em diferentes compartimentos do meio físico (solo, água, ar), como por exemplo: processo produtivo industrial, estocagem de produtos e matérias-primas, a transformação e processamento, extração e beneficiamento de minerais e disposição de resíduos (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

Sua identificação serve de base para determinar quais compartimentos do meio físico podem ser impactados e como as substâncias químicas chegam aos receptores. Nesse sentido, é importante saber informações históricas da área, bem como o período de operação das instalações que geraram o impacto ambiental, o histórico de utilização de substâncias químicas, produtos, matérias-primas ou resíduos manuseados nesta área, relato de acidentes, entre outras informações essenciais para caracterização adequada da área (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

b) Substâncias químicas de interesse

A identificação das substâncias químicas deve ser feita com base no histórico das fontes e pontos de emissão do processo industrial (matérias-primas, produtos, resíduos, etc.) (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

c) Rotas de exposição

A rota de exposição é a trajetória percorrida por uma substância química, em um ou mais compartimentos do meio físico (água subterrânea, água superficial, solo superficial, solo subterrâneo, ar), desde a área fonte até o ponto de exposição de um receptor (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

A caracterização das rotas de exposição deverá ser feita a partir das seguintes informações: compartimentos do meio físico que estão contaminados; mecanismos de transporte das substâncias químicas desde a área fonte até os pontos de exposição; localização dos pontos de exposição; receptores potencialmente expostos; e rotas de exposição padronizados (Quadro 1) (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

Quadro 1: Rotas de exposição padronizadas.

<b>Meio físico</b>	<b>Rotas de exposição</b>
<b>Água</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ingestão direta;</li> <li>- Contato e reação dérmicos;</li> <li>- Contato e reação oculares;</li> <li>- Inalação secundária pelo uso doméstico (vapor, aerossol).</li> </ul>
<b>Solo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ingestão direta (principalmente crianças de 9 meses a 5 anos);</li> <li>- Contato e reação dérmicos;</li> <li>- Contato e reação oculares;</li> <li>- Inalação de compostos químicos voláteis presentes no solo;</li> <li>- Inalação de pó.</li> </ul>
<b>Ar</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inalação;</li> <li>- Contato e reação dérmicos;</li> <li>- Contato e reação oculares.</li> </ul>
<b>Biota/Cadeia alimentar</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Consumo de plantas, animais ou produtos contaminados, secundário ao consumo de água contaminada;</li> <li>- Consumo de plantas, animais ou produtos contaminados, secundário ao consumo ou contato com solo, pó ou ar contaminados;</li> <li>- Consumo de plantas, animais ou produtos contaminados, secundário à inalação ou à evapotranspiração de ar contaminado;</li> <li>- Contato dérmico ou reação a plantas, animais ou produtos contaminados.</li> </ul>
<b>Meios diversos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ingestão direta;</li> <li>- Contato e reação dérmicos;</li> <li>- Contato e reação oculares;</li> <li>- Inalação secundária à volatilidade ou ao arraste dos contaminantes de meios diversos.</li> </ul>

Fonte: Adaptado de ATSDR (2005).

d) Receptores potenciais

O receptor é caracterizado por ser um indivíduo que possua características que identifiquem uma população potencialmente exposta no presente e/ou possa estar exposta no futuro considerando uma das rotas de exposição descritos no quadro acima (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

e) Pontos de Exposição

Os pontos de exposição estão no local onde possa ocorrer o contato das substâncias químicas com o receptor potencial, estando sempre associado à, pelo menos, um receptor e um compartimento do meio físico contaminado, considerando os cenários atuais e futuros de uso e ocupação da área de interesse, tais como, poços e nascentes para abastecimento municipal, industrial, doméstico e agrícola, bem como para atividades recreacionais, ocorrência de solo superficial contaminado; locais onde ocorram sedimentos contaminados com os quais trabalhadores e outras populações possam estar em contato; locais em ambientes abertos e espaços fechados que possam ocorrer concentrações de contaminantes voláteis; e pontos de cultivo de alimentos em solo contaminado (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

f) Vias de ingresso

As vias de ingresso caracterizam-se por serem as vias pelas quais as substâncias químicas podem entrar no organismo dos receptores potencialmente expostos. As vias de ingresso são a ingestão, inalação e contato dérmico. Logo, uma vez identificada uma via de ingresso, esta tem que obrigatoriamente estar relacionada com um caminho de exposição, um compartimento de interesse e um receptor (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

### 2.3.1.3 Análise de toxicidade

A análise de toxicidade identifica as características toxicológicas das substâncias químicas, bem como os parâmetros toxicológicos que serão utilizados na interpretação dos possíveis efeitos adversos à saúde humana, associados a um evento de exposição de um receptor a uma substância química segundo um determinado cenário de exposição (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

### **2.3.1.3.1 Perfil toxicológico**

A avaliação do perfil toxicológico das substâncias químicas compreende a caracterização do tipo e da natureza dos efeitos adversos inerentes a essas substâncias, considerando as diferentes vias e períodos de exposição e as doses nas quais os efeitos podem ocorrer. Nessa avaliação, o impacto potencial das substâncias em questão na saúde humana é estimado, utilizando-se dados provenientes de estudos de toxicidade com animais de experimentação (in vitro ou in vivo) e/ou de estudos clínicos ou epidemiológicos em humanos (Quadro 2) (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

Quadro 2: Classificação dos contaminantes pela IARC (2021).

IARC	Metais	BTEX	Descrição
<b>Grupo 1</b>	Cr (VI), Ni, Cd, As, Al	Benzeno	Cancerígeno para humanos
<b>Grupo 2A</b>	Pb		Provável cancerígeno para humanos
<b>Grupo 2B</b>	Co, Sb (trióxido de antimônio - $Sb_2O_3$ )	Etilbenzeno	Possível cancerígeno para humanos
<b>Grupo 3</b>	Cr (III), Hg, Cu e Sb (trissulfeto de antimônio - $Sb_2S_3$ )	Tolueno e Xileno	Não classificado como cancerígeno para humanos
<b>Grupo 4</b>	-	-	Provável não cancerígeno para humanos

Fonte: IARC (2021).

### **2.3.1.3.2 Obtenção de doses de referência**

As doses de referência são doses (saúde humana) ou concentrações (ambiente) de uma determinada substância, estabelecidas abaixo dos níveis que são conhecidos (ou supostos) por causarem efeitos adversos para a saúde humana. Diversas agências nacionais e internacionais desenvolvem esses valores para auxiliar na tomada de decisão para regulamentação em relação à exposição dos receptores industriais às substâncias químicas (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

### **2.3.1.3 Caracterização do risco**

O risco deve ser quantificado para substâncias químicas cancerígenas e não cancerígenas separadamente. O risco não cancerígeno é avaliado pela comparação entre uma

determinada dose de uma substância química e doses de referência (RfD) correspondentes a via de ingresso avaliada. O risco cancerígeno representa a probabilidade do desenvolvimento do câncer no decorrer da vida de um receptor exposto, resultante da exposição a uma determinada dose de uma substância química para uma rota de exposição. (A quantificação do risco é detalhada na metodologia deste estudo) (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

## 2.4 REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

A Resolução CONAMA nº 420 define remediação como sendo uma das medidas de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes, com o intuito de atingir um risco tolerável para o uso declarado ou futuro da área (CONAMA, 2009).

### 2.4.1 Técnicas empregadas na remediação de solos contaminados no Brasil

No Brasil, após a primeira metade da década de 90, as tecnologias de remediação *in situ* se tomaram cada vez mais utilizadas em áreas contaminadas, por apresentarem baixos custos e não provocarem contaminações secundárias (MORAES; TEIXEIRA e MAXIMIANO, 2014).

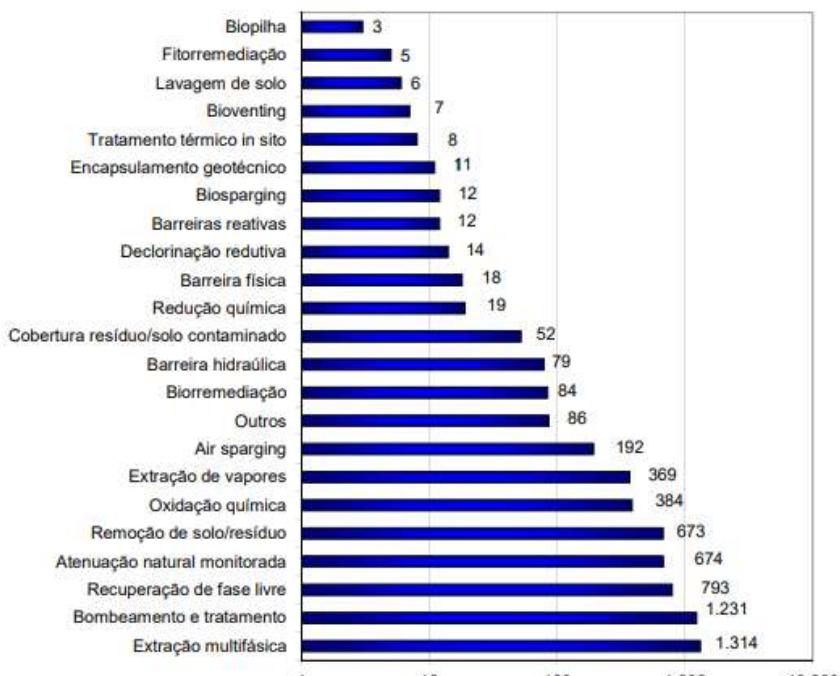
As técnicas de biorremediação e fitorremediação vêm sendo bastante estudadas e têm mostrado grande potencial na remediação de solos contaminados no Brasil (BAPTISTA; CAMMAROTA e FREIRE, 2003; SANTOS *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2008; GABOS *et al.*, 2011; MARQUES; AGUIAR e SILVA, 2011; SOUZA *et al.*, 2011; FERREIRA e MORITA, 2012).

No estado do Rio de Janeiro, segundo a 3<sup>a</sup> edição do Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, as principais técnicas de remediação de solos contaminados executadas no estado foram a escavação de solo, extração multifásica (MPE), bombeamento e tratamento, e dentre os grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas destacam-se COVs, COSVs, BTEX, TPHs, HPAs e PCBs, (INEA, 2015).

Segundo o Cadastro de Áreas Contaminadas do CETESB (2020), dentre as técnicas de remediação, pode-se constatar (Figura 3) que a remoção de solo e/ou resíduo e a extração de vapores destacaram-se como as técnicas mais utilizadas para a reabilitação dos solos da cidade de São Paulo. Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas

cadastradas no estado de São Paulo são os BTEX, PAHs e TPHs. Em seguida, destacam-se os metais e solventes halogenados.

Figura 3: Técnicas de remediação implantadas para a reabilitação das áreas contaminadas no estado de São Paulo.



Fonte: CETESB (2020).

#### 2.4.2 Técnicas internacionais empregadas na remediação de solos contaminados

O relatório de remediação “*The Superfund Remedy Report*” (*SRR*), 15<sup>a</sup> edição, foi publicado pela EPA em julho de 2017. A 15<sup>a</sup> edição do *SRR* resume as ações de remediação com foco na análise das ações corretivas do “*Superfund*” selecionadas nos anos fiscais (*FY*) de 2012 a 2014. O relatório inclui remediações selecionadas em 308 documentos de decisão (“*Records of Decision - RODs*”) assinados neste período de três anos. O *SRR* compila dados sobre a seleção geral de remediações em solos, sedimentos, águas subterrâneas e águas superficiais (USEPA, 2017).

A Tabela 1 resume os tipos de remediações selecionadas nos *RODs* para os anos de 2012, 2013 e 2014. Extração de vapor do solo, tratamento químico (incluindo oxidação química e redução química) e tratamento térmico *in situ* são as tecnologias de tratamento *in situ* mais freqüentemente selecionadas para remediação de solos. Por outro lado, separação física, reciclagem e solidificação/estabilização são os métodos de tratamento *ex situ* mais comuns (USEPA, 2017).

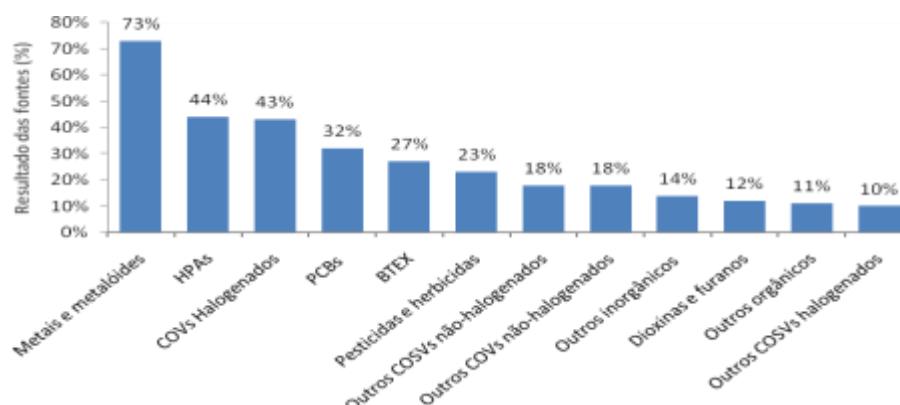
Tabela 1: Resumo das remediações selecionadas nos *RODs* para os anos de 2012, 2013 e 2014.

<b>Tecnologia</b>	<b>Total</b> <b>(Ano Fiscal 2012 – 2014)</b>	<b>Resultado das fontes</b> <b>(%)</b>
<b>Tratamento <i>in situ</i></b>	<b>44</b>	<b>23%</b>
Extração de vapor do solo	14	7%
Tratamento químico	12	6%
Tratamento térmico	10	5%
Biorremediação	7	4%
Solidificação/Estabilização	7	4%
Cobertura (alterada, <i>in situ</i> )	3	2%
Alteração do solo (condicionador)	2	1%
Fraturamento	1	1%
Extração multifásica	1	1%
Fitorremediação	1	1%
<b>Tratamento <i>ex situ</i></b>	<b>55</b>	<b>29%</b>
Separação física	27	14%
Reciclagem	12	6%
Solidificação/Estabilização	5	3%
Tratamento térmico	4	2%
Tratamento químico	3	2%
Fonte P & T (lixiviado)	3	2%
Biorremediação	1	1%
Terras úmidas construídas ( <i>Wetland</i> )	1	1%
Extração de vapor do solo	1	1%
Tratamento <i>ex situ</i> não especificado ( <i>off-site</i> )	7	4%
Tratamento <i>ex situ</i> não especificado ( <i>on-site</i> )	6	3%

Fonte: Adaptado de USEPA (2017).

De acordo com USEPA (2017), metais, HPAs, VOCs halogenados e PCBs são os contaminantes mais comumente abordados nos *RODs* para os anos de 2012, 2013 e 2014 (Figura 4).

Figura 4: Contaminantes mais comumente abordados nos *RODs* para os anos de 2012, 2013 e 2014.



Fonte: Adaptado de USEPA (2017).

### **2.4.3 Técnicas para remediação do solo**

As tecnologias de remediação de solos contaminados com resíduos siderúrgicos foram os métodos físicos (remoção de solo/resíduo, eletrorremediação, vitrificação e tratamento térmico), químicos (imobilização *in situ*, lavagem/descarga de solo e solidificação/estabilização) e biológicos (fitorremediação) (DAĞHAN e ÖZTÜRK, 2015; XU *et al.*, 2021).

Os métodos de remediação física, como a remoção de solo/resíduo, eletrorremediação, vitrificação e tratamento térmico, têm inúmeras aplicações na remediação do solo. No entanto, os estudos de caso de testes de campo em áreas contaminadas com resíduos siderúrgicos ainda são muito escassos. Além do mais, os métodos físicos e químicos vêm sendo questionados devido aos seus altos custos, contaminação secundária e elevados insumos de energia (XU *et al.*, 2021).

#### **2.4.3.1 Imobilização *in situ***

A imobilização metálica *in situ* tem grande potencial de aplicação na remediação de solos, sendo adequada para áreas extensas, devido à sua alta eficiência, resposta rápida e baixo custo. O fosfato e o biochar (biomassa e carvão) têm sido amplamente usados por serem econômicos e prontamente disponíveis. Os efeitos dos agentes de imobilização são controlados pelas condições do solo, tipos de metais e taxas de aplicação (XU *et al.*, 2021).

#### **2.4.3.2 Lavagem/descarga de solo**

Este processo de remediação é efetuado pela injeção de água, solução ácida ou básica, através de cavidades situadas no subsolo. O método extrai íons metálicos através da solubilização, que é feita com o uso de aditivos químicos para ajustar o pH do solo, auxiliando na quelação ou promovendo a troca catiônica (SCHMIDT, 2010; TAVARES, 2013).

#### **2.4.3.3 Solidificação/estabilização (S/E)**

A estabilização por Solidificação/Estabilização (S/E) é um método que promove o isolamento de contaminantes, como os metais, mas não a sua remoção. Trata-se da imobilização física ou química dos contaminantes, através da introdução de material que pode

provocar a solidificação ou uma reação química ou modificação do pH que acarretará na imobilização destes compostos. É considerado um processo simples e barato, por utilizar equipamentos convencionais e facilmente disponíveis, contudo o processo exige um longo período de monitoramento porque o processo pode reverter e liberar os contaminantes (TAVARES, 2013; JIA; LI e WANG, 2018).

Alguns trabalhos têm descrito formas de realizar a imobilização química apartir da matéria orgânica (CASTALDI; SANTONA e MELIS, 2005), além de resíduos industriais com características alcalinas, como escórias de siderurgia (MAGALHÃES *et al.*, 2011).

#### 2.4.3.4 Fitorremediação

As técnicas de fitorremediação de solos contaminados com metais são tecnologias de grande potencial para utilização em países tropicais como o Brasil. A técnica consiste em utilizar espécies de plantas que apresentam elevado potencial de remover, degradar, metabolizar ou imobilizar os metais entre outros contaminantes, mediante técnicas como a fitoextração e fitoestabilização. O processo da fitoextração funciona através da absorção dos contaminantes pelas raízes, na fitoestabilização os contaminantes são incorporados na lignina da parede vegetal ou ao húmus do solo, na fitoestimulação as raízes em crescimento promovem a proliferação de microrganismos de degradação na rizosfera, que usam os metabólitos exudados da planta como fonte de carbono e energia e na fitodegradação os contaminantes são degradados ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas (ZEITOUNI; BERTON e ABREU, 2007; MAGALHÃES, 2008; NALON, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2011; DA SILVA, 2012; AMARAL, 2013; TAVARES, 2013; WEIRICH, 2013; SILVA *et al.*, 2019).

As vantagens da fitorremediação incluem o baixo custo, aplicação *in situ*, é possível tratar vários contaminantes de forma simultânea, possui estética agradável, as plantas são facilmente monitoradas em comparação com microorganismos, aplica-se a áreas extensas e melhora a qualidade do solo. No entanto, as desvantagens incluem resultados mais lentos, o crescimento e o desenvolvimento de algumas plantas são dependentes da estação, do clima e do tipo de solo, o contaminante pode encontrar-se em concentrações muito tóxicas a ponto de não permitir o desenvolvimento das plantas, apresenta resultados mais satisfatórios quando aplicado à superfície do solo ou às águas existentes a pouca profundidade, podem ser produzidos metabólitos mais tóxicos do que os compostos originais, sendo que na fitovolatilização estes contaminantes podem ser liberados para a atmosfera, caso não sejam

tomados os devidos cuidados, pode favorecer o bioacúmulo na cadeia trófica (TAVARES, 2013).

## 2.5 LEGISLAÇÃO PARA SOLOS CONTAMINADOS COM METAIS E BTEX

No Brasil, as ações regulamentadoras e normativas em relação ao solo foram elaboradas aos poucos ao longo dos anos e não vem sendo atualizadas. Poucas legislações foram elaboradas para orientação das ações dos responsáveis pela contaminação do solo, assim como para atuação de empresas de consultorias e profissionais da área (MORAES; TEIXEIRA; MAXIMIANO, 2014).

Em 1975, a Lei 6.225/1975, do Ministério da Agricultura, demonstrou a primeira preocupação com o solo propriamente dito, porém mais voltado ao combate à erosão (BRASIL, 1975).

Com o advento da Lei Federal 6.938/1981, que dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente - PNMA, em seu Art. 2º, Inciso II, foi definida como princípio a “racionalização do uso do solo” e, em seu Art. 3º, foi reconhecida a importância do solo como recurso ambiental individualizado. O Art.4º, Inciso VI, também determina que os recursos ambientais, incluindo “solo”, devem ser preservados e restaurados “com vistas à sua utilização racional e disponibilidade permanente, concorrendo para a manutenção do equilíbrio ecológico propício à vida” (BRASIL, 1981).

A contaminação do solo é um tema ambiental recente. A Legislação Federal específica para áreas contaminadas foi publicada, em 2009, pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. A Resolução nº 420, (Alterada pela Resolução 460/2013 – altera o prazo do art. 8º, e acrescenta novo parágrafo), estabelece critérios e valores orientadores referentes à presença de substâncias químicas no solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento de áreas contaminadas (CONAMA, 2009).

Esta resolução reúne, em seu ANEXO II, os valores de prevenção e intervenção adaptados da legislação da CETESB SP de 2005, modificando o termo intervenção por investigação. Os valores são calculados com base no risco à saúde humana. Na Tabela 2, são apresentados os valores de referência de qualidade, prevenção e investigação (agrícola, residencial e industrial) de solo, para algumas substâncias inorgânicas (metais) e hidrocarbonetos aromáticos voláteis (BTEX) (CONAMA, 2009).

Para considerar uma área contaminada, após investigar a concentração das substâncias químicas de interesse, é realizada a comparação dos resultados analíticos com os

valores orientadores, que são definidos da seguinte forma (CONAMA, 2009):

- Valor de Referência de Qualidade (VRQ): “É a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos” (Art. 6º, Inciso XXII);
- Valor de Prevenção (VP): “É a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais [...]” (Art. 6º, Inciso XXIII);
- Valor de Investigação (VI): “É a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado” (Art. 6º, Inciso XXIV);

Tabela 2: Valores orientadores para solos de acordo com a Resolução 420/2009, do CONAMA.

Substâncias	Valores orientadores para solo (mg Kg <sup>-1</sup> )				
	Referência de Qualidade (VRQ)		Prevenção (VP)	Agrícola	Investigação (VI)
				Residencial	Industrial
<b>Inorgânicos</b>					
Arsênio (As)	E	15	35	55	150
Cádmio (Cd)	E	1,3	3	8	20
Chumbo (Pb)	E	72	180	300	900
Alumínio (Al)	E	-	-	-	-
Antimônio (Sb)	E	2	5	10	25
<b>Metais</b>	Cobalto (Co)	E	25	35	65
	Cobre (Cu)	E	60	200	400
	Cromo (Cr)	E	75	150	300
	Manganês (Mn)	E	-	-	-
	Mercúrio (Hg)	E	0,5	12	36
	Níquel (Ni)	E	30	70	100
	Zinco (Zn)	E	300	450	1.000
	Estanho (Sn)	E	-	-	-
<b>Hidrocarbonetos aromáticos voláteis</b>					
Benzeno	NA	0,03	0,06	0,08	0,15
Tolueno	NA	0,14	30	30	75
<b>BTEX</b>	Etilbenzeno	NA	6,2	35	40
	Xilenos	NA	0,13	25	30
	Estireno	NA	0,2	15	35

E: a ser definido pelo Estado; NA: não se aplica para substâncias orgânicas. Adaptado de CONAMA (2009).

No ano de 2016, a partir da Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016, foi aprovada a alteração dos valores orientadores para solos no Estado de São Paulo, conforme Tabela 3. Ao contrário do Estado do Rio de Janeiro, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) apresenta os valores de referência de qualidade para algumas substâncias, com enfoque somente no solo e para valores referentes às substâncias de interesse alteradas pela CETESB (CETESB, 2016).

Tabela 3: Valores orientadores para solo alterados pela CETESB (2016).

Substâncias	Referência de Qualidade (VRQ)	Novos valores orientadores para solo (mg Kg <sup>-1</sup> )			Investigação (VI)
		Prevenção (VP)	Agrícola	Residencial	
<b>Inorgânicos</b>					
Chumbo (Pb)	17	72	150*	240*	4400*
Cobre (Cu)	35	60	760*	2100*	1000 <sup>(a)*</sup>
<b>Metais</b>	Mercúrio (Hg)	0,05	0,5	1,2*	0,9*
Níquel (Ni)	13	30	190*	480*	3800*
Zinco (Zn)	60	86*	1900*	7000*	1000 <sup>(a)*</sup>
<b>Hidrocarbonetos aromáticos voláteis</b>					
BTEX	Benzeno	-	0,002*	0,02*	0,08
	Tolueno	-	0,9*	56*	14*
	Etilbenzeno	-	0,03*	0,2*	0,6*
	Xilenos	-	0,03*	12*	3,2*
	Estireno	-	0,5*	50*	60*
					480*

<sup>(a)</sup>Adotado valor limite de 1% do peso seco do solo (10.000 mg Kg<sup>-1</sup>). \*Valores Orientadores para Solos alterados pela CETESB (2016). Adaptado de CETESB (2016).

Em seu Art. 13º e Art. 20º, a resolução menciona que a área deverá ser classificada de acordo com a concentração de substâncias químicas e deverão ser observados os seguintes procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo, como descrito a seguir (CONAMA, 2009):

- Classe 1: “Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ” (Art. 12º, Inciso I). “Não requer ações” (Art. 20º, Inciso I);
- Classe 2: “Solos que apresentam concentrações de, pelo menos, uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP” (Art. 12º, Inciso II). “Poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação” (Art. 20º, Inciso II);
- Classe 3: “Solos que apresentam concentrações de, pelo menos, uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI” (Art. 13, Inciso III). “Requer identificação

da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea” (Art. 20º, Inciso III);

- Classe 4: “Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI” (Art. 13, Inciso IV) (Art. 20º, Inciso IV).

Ainda na Resolução CONAMA nº 420/2009, foi instituído o Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas (BDNAC), em seu Parágrafo 3º, com a finalidade de disponibilizar ao público informações sobre áreas contaminadas críticas e suas principais características, a partir dos dados disponibilizados pelos órgãos e entidades estaduais de meio ambiente ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA (CONAMA, 2009; IBAMA, 2017).

No Estado do Rio de Janeiro, em 2013, o INEA lançou a 1ª Edição do Cadastro de Áreas Contaminadas, que contava com 160 áreas contaminadas e reabilitadas. Entre 2014 e 2015, foi realizada uma revisão do mesmo, totalizando 270 e 328 áreas, respectivamente (INEA, 2015).

O INEA disponibiliza duas tabelas em seu sítio, uma voltada para indústrias, aterros de resíduos e viação, e a outra, para postos de combustível. Nessas tabelas, são destacadas características de áreas contaminadas, como Número do processo no INEA, Razão Social, Endereço, Município, Atividade, Situação, Uso Atual, Meio Impactado (solo e/ou água subterrânea) e Contaminantes Prioritários, Presença de fase Livre de produto menos denso que a água (LNAPL) ou produto adsorvido no solo (situação de perigo iminente à saúde humana), Medida de Intervenção Adotada e Classificação das Áreas (INEA, 2015).

Segundo o Art. 38º, inciso IV, da Resolução CONAMA nº 420/2009, as áreas são classificadas em (CONAMA, 2009):

- AI (Área Contaminada sob Investigação): “aquela em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou nas águas subterrâneas acima dos valores de investigação” (Art. 25º).
- ACI (Área Contaminada sob Intervenção): “Aquela em que for constatada a presença de substâncias químicas em fase livre ou for comprovada, após investigação detalhada e avaliação de risco, a existência de risco à saúde humana” (Art. 26º).
- AMR (Área em Processo de Monitoramento para Reabilitação): “Aquela em que o risco for considerado tolerável, após a execução de avaliação de risco” (Art. 27º).
- AR (Área Reabilitada para o uso declarado): “Área que, após período de monitoramento, definido pelo órgão ambiental competente, que confirme a eliminação do

perigo ou a redução dos riscos a níveis toleráveis” (Art. 36).

No Estado do Rio de Janeiro, foram instituídos alguns instrumentos legais para áreas contaminadas. A Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONEMA) nº 44/2012, que “dispõe sobre a obrigatoriedade da identificação de eventual contaminação ambiental do solo e das águas subterrâneas por agentes químicos, no processo de licenciamento ambiental estadual”, menciona a necessidade de controle da qualidade do solo e das águas subterrâneas, com a identificação de eventual contaminação, visando à recuperação e reabilitação das áreas, para garantir as funções social, econômica e ambiental das mesmas (CONEMA, 2012).

Em seu Parágrafo único, a Resolução cita padrões de referência que devem ser aplicados ao solo, quando não houver Valores Orientadores para substâncias químicas no Anexo II da Resolução CONAMA nº 420/2009:

- Valores Orientadores - CETESB 2005 (Alterada pela Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22/11/2016, “que dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências”) (CETESB, 2016);
- “*Regional Screening Levels*” - USEPA 2009 (Alterada pela “*Regional Screening Level*” (RSL) – “*Generic Tables*”) (USEPA, 2019);
- “*Dutch Reference Framework*” (DRF 2009).

O Projeto de Lei Complementar nº 33/2013, que define as condições disciplinadoras de uso e ocupação para ordenamento territorial da cidade do Rio de Janeiro, menciona em seu §4º (RIO DE JANEIRO, 2013):

“§4º Em terrenos que tenham abrigado usos e atividades potencialmente nocivos, inclusive o industrial, deverão ser feitos estudos para avaliação de possível contaminação do solo, subsolo e da água subterrânea, para subsidiar a tomada de decisão da municipalidade.”

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) vem desenvolvendo também normas específicas para as fases do gerenciamento de áreas contaminadas. Entre as quais, podem ser destacadas as normas para sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental (ABNT, 2007), avaliação preliminar (ABNT, 2011b), investigação confirmatória (ABNT, 2011a), investigação detalhada (ABNT, 2013).

## 2.6 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA E HISTÓRICO DE CONTAMINAÇÃO POR RESÍDUOS DO CONDOMÍNIO VOLTA GRANDE IV

### 2.6.1 História da cidade

A formação socioespacial de Volta Redonda remonta aos ciclos econômicos anteriores à instalação da Companhia Siderúrgica Nacional. Até o início do século XIX, o município tinha sua economia voltada para produção de cana-de-açúcar e café, enquanto do século XX até a década de 1940, sua principal atividade era a pecuária extensiva. Porém, nenhuma dessas atividades econômicas foi capaz de fazer com que Volta Redonda tivesse uma identidade tão expressiva como após a instalação da CSN. O município ficou conhecido como a "cidade do aço", pois cerca de 30% do PIB local correspondia ao setor siderúrgico, conferindo importância econômica para região. Com a privatização da CSN, o município procurou reorientar suas atividades econômicas ampliando o setor de comércio e prestação de serviços (TCE RJ, 2016).

Além da Companhia Siderúrgica Nacional, Volta Redonda abriga também as fábricas de cimento do Grupo Votorantim e Tupi, a Usina de Oxigênio e Nitrogênio da White Martins, a Indústria Nacional de Aços Laminados (INAL), a Companhia Estanífera Brasileira (CESBRA) e da S/A Tubonal, fabricante de tubos de aço. Em diversos pontos da cidade, principalmente próximo à Rodovia dos Metalúrgicos, há outras indústrias de menor porte, voltadas para a área de metal-mecânica, alimentos e vestuário (ECOLOGUS, 2015).

A localização do município, em fundo de vale, dificulta a dispersão dos poluentes atmosféricos, contendo substâncias químicas tóxicas, que são lançadas diariamente, principalmente pela indústria siderúrgica, como a CSN. E, no inverno, os efeitos negativos da inversão térmica podem ser potencializados, devido à camada de poluição que permanece sobre a cidade, provocando danos ao meio ambiente e à saúde da população de Volta Redonda (ECOLOGUS, 2015).

### 2.6.2 Clima e precipitação

O clima em Volta Redonda é subtropical de inverno seco e frio e verão quente e chuvoso (*Cwa*), de acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger. A pluviosidade média anual é de 1.377,9 mm, sendo os meses de dezembro, janeiro e fevereiro os meses que apresentam maior média de precipitação, e os meses de junho, julho e agosto os meses mais

secos. Julho é o mês mais seco com 19 mm. Apresentando uma média de 240 mm, o mês de Janeiro é o mês de maior precipitação. No entanto, Volta Redonda possui variação sazonal extrema na precipitação mensal de chuva. A umidade relativa do ar é considerada alta, geralmente na faixa dos 77%. A temperatura média é de 21°C. Janeiro é o mês mais quente do ano com uma temperatura média de 24,1°C e a temperatura média mais baixa do ano ocorre no mês de julho, 17,4°C. As temperaturas médias têm uma variação de 6,7°C durante o ano. A direção predominante dos ventos é sentido Noroeste. No entanto, por estar localizado em fundo de vale, há predominância de calmaria atmosférica (ECOLOGUS, 2015; CLIMATE-DATA, 2019).

### **2.6.3 Histórico de contaminação**

Em 1998, a CSN doou um terreno para o Sindicato dos Metalúrgicos de Volta Redonda. Neste local, foi construído o Condomínio Volta Grande IV, destinado aos seus funcionários. No entanto, de 1986 a 1999, a CSN utilizou o terreno como depósito de toneladas de resíduos industriais perigosos, sem as necessárias exigências de controle ou processos de licenciamento ambiental. Após este período, a siderúrgica passou a depositar seus resíduos apenas em duas células localizadas no interior da empresa responsável pela estocagem e beneficiamento de escória de aciaria, situada junto ao terreno, onde foi construído o empreendimento. Assim, o Condomínio Volta Grande IV foi construído sobre resíduo industrial e está localizado a menos de 30 metros do terreno utilizado para depósito de resíduos da CSN, no bairro Santo Agostinho (BRASIL, 2012; INEA, 2013; BRASIL, 2015). Como indicado na Figura 5, uma parte do terreno do depósito foi dividido em duas células (I e II), nas quais foram depositadas aproximadamente 6.700m<sup>3</sup> de resíduos. Por não ter na época um registro de controle de seus produtos lançados, a CSN divulgou apenas parte dos resíduos, dentre eles borras ácidas, de alcatrão e oleosas, materiais plásticos contaminados com cromo e resíduos labororiais. O restante do terreno é utilizado para disposição de escória de aciaria (BRASIL, 2012; INEA, 2013; BRASIL, 2015).

Figura 5: Terreno do depósito (células I e II) e o Condomínio Volta Grande IV.



Fonte: Google Earth 2016. \*Área utilizada para a disposição de resíduos durante o período de implantação das células.

Em 27 de janeiro de 2000, a partir da assinatura do Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) entre a CSN, o INEA e o Governo do Estado do Rio de Janeiro, foram previstos os compromissos de monitoramento das células I e II por meio da instalação de quatro poços e da desativação das mesmas (Figura 6). Após auditoria realizada por uma empresa contratada pela CSN, foi detectada a contaminação das águas dos poços, contendo substâncias, tais como, o naftaleno, BTEX e chumbo e cádmio (BRASIL, 2012; BRASIL, 2015).

Figura 6: Poços de monitoramento das células do depósito.



Fonte: ESKES (2013).

No ano de 2003, os moradores do condomínio mostraram grande preocupação devido ao aparecimento de rachaduras e do afloramento de um líquido com odor forte no chão de suas residências, assim como, em todo o condomínio. No ano seguinte, a CSN contratou outra empresa para a realização de estudos complementares, ocasião em que foi confirmada a contaminação do solo e da água subterrânea com hexaclorobenzeno, PCBs, metais, BTEX, dioxinas e furanos, com níveis acima dos limites de intervenção estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) (BRASIL, 2012; BRASIL, 2015).

Em 2009, foi contratada mais uma empresa de consultoria pela CSN, a fim de reavaliar a contaminação do solo e da água subterrânea, assim como o desempenho técnico dos sistemas implantados para remediar os aquíferos da área contaminada, recomendou a adoção de algumas medidas, dentre as quais, o bombeamento nos poços implantados e desativados e o seu monitoramento, remoção do solo superficial contaminado e a não utilização da água subterrânea nas áreas de risco (BRASIL, 2012; BRASIL, 2015).

A Companhia, no ano de 2010, contratou uma empresa de consultora ambiental para realizar uma avaliação técnica de todos os estudos realizados, e o INEA complementou os estudos antes da realização de uma análise de risco.

Em 2012, em audiência pública, a CSN apresentou os resultados dos trabalhos de campo de investigação e diagnóstico da área contaminada, confirmando a contaminação do solo superficial da área do condomínio com compostos cancerígenos e tóxicos, tais como, o hexaclorobenzeno, PCBs, metais, BTEX, dioxinas e furanos, em concentrações acima das aceitáveis pela CETESB e o Ministério da Saúde para fins residenciais e agrícolas (BRASIL, 2012; BRASIL, 2015).

Devido à omissão de informações relevantes pela CSN, acreditava-se que a origem da contaminação era principalmente devido ao vazamento das células de resíduos do depósito. No entanto, a partir de novas investigações realizadas por uma das empresas, se constatou que a contaminação é muito mais abrangente do que propriamente o local em que estão as células. De acordo com os diagnósticos, os aterros de resíduos industriais originários da CSN foram utilizados provavelmente para a realização de terraplanagem da área em que foi implantado o condomínio.

O Condomínio Volta Grande IV está entre as áreas cadastradas pelo INEA e foi classificado (INEA, 2015), conforme dados abaixo:

- **Número do Processo:** E-07/506398/2011
- **Razão social:** Companhia Siderúrgica Nacional - Condomínio Volta Grande IV

- **Endereço:** Rua 1043, Bairro Santo Agostinho.
- **Município:** Volta Redonda
- **Atividade:** Aterro de resíduos
- **Situação:** Desativada
- **Uso atual:** Residencial
- **Coordenadas UTM:** 595389/7513328
- **Meio impactado/Contaminantes prioritários:**
  - **Solo:** Metais, COSV (Compostos orgânicos semi voláteis) e PCB (Bifenilas policloradas)
  - **Água subterrânea:** metais, COSV e PCB
- **Fase livre:** Produto no solo
- **Medida de intervenção:** Restrição ao uso do solo e medidas de intervenção não executadas
- **Classificação da área conforme Resolução CONAMA nº 420/2009: ACI**

O cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas do INEA indicou que a área investigada e comprovadamente contaminada por resíduos industriais da CSN, apresentada na Figura 7, aproximadamente metade do Condomínio Volta Grande IV, está comprovadamente contaminada. Apesar de a área possuir restrição de uso do solo, as medidas de remediação ainda não foram executadas (BRASIL, 2012; BRASIL, 2015).

Figura 7: Delimitação da área investigada e comprovadamente contaminada por resíduos industriais da CSN – Volta Redonda/Bairro Santo Agostinho/RJ.



Fonte: INEA, 2013.

### 3. JUSTIFICATIVA

O impacto gerado pelas indústrias sobre a saúde dos trabalhadores, da população circunvizinha aos polos industriais e do meio ambiente, tem gerado, em âmbito mundial, grandes discussões e pesquisas científicas sobre o relacionamento do homem com o meio ambiente e suas consequências (FREITAS, 2002; CAVALCANTI, 2012; INEA, 2014).

Os países desenvolvidos vêm adotando gradativamente tecnologias de controle da poluição, de forma conjunta com os órgãos ambientais e de saúde pública, no entanto, no Brasil esse controle é quase inexistente (PORTO *et al.*, 2011; MORAES, TEIXEIRA, MAXIMIANO, 2014; OLIVEIRA, 2014; LIMA, 2015).

Segundo estudos, a indústria química, petroquímica e a metalúrgica são consideradas as mais poluentes no Brasil. Dentre os setores da indústria metalúrgica, a siderurgia é considerada a atividade mais poluente. O crescimento recente do setor siderúrgico no Brasil, embora proporcione ganhos econômicos, vem intensificando impactos negativos para o meio ambiente. Sua demanda por insumos e energia é muito grande. A necessidade de processamento de insumos, para obtenção do aço, faz com que a indústria siderúrgica seja responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos, tais como, pós, lamas, escórias (de alto-forno e de aciaria), carepas de laminação, etc. (IPEA, 2012; JENNINGS, 2013).

De acordo com a última atualização realizada pelo Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas do INEA, o Estado do Rio de Janeiro possui 328 áreas contaminadas, englobando atividades industriais, aterro de resíduos e viação. Nessa 3<sup>a</sup> edição do Cadastro, Volta Redonda foi notificada dez vezes, sendo quatro casos envolvendo atividades industriais e seis casos de aterros de resíduos irregulares (INEA, 2015).

A CSN foi notificada em oito dos dez casos, em sua maioria envolvendo aterros irregulares espalhados pelo Município de Volta Redonda, tais como Márcia I, II, III, IV, Wandir I e II, e a área do estudo, o Condomínio Volta Grande IV, ambos sem soluções definidas (INEA, 2015; BRASIL, 2015).

A proposta da pesquisa surgiu a partir de um projeto em que foi firmada uma parceria entre o Centro de Estudos em Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana (CESTEH) e a Secretaria Municipal de Saúde de Volta Redonda, a partir de uma demanda do Ministério Público Federal (MPF). Foi identificada a necessidade de análise dos potenciais efeitos à saúde dos moradores do condomínio Volta Grande IV localizado anexo ao depósito de resíduos da CSN.

Em ação civil pública, o Ministério Público Federal (MPF) mencionou que a

Siderúrgica concluiu a utilização do aterro no ano de 2000 (BRASIL, 2012). No entanto, em visita realizada ao local no ano de 2017, foi possível observar que a companhia continua depositando resíduos de escória de aciaria, em grande quantidade e sem a devida proteção, no terreno anexo ao condomínio Volta Grande IV. São cerca de 100 caminhões por dia depositando a substância a menos de 50 metros do Rio Paraíba do Sul. A “montanha” de resíduos possui mais de 30 metros de altura, ultrapassando os muros que cercam o local. Em razão da falta de proteção, esse passivo fica suscetível às intempéries do tempo, e disponível para uma possível contaminação do ambiente, pela possibilidade de lixiviação de compostos químicos, podendo ocorrer uma possível contaminação do lençol freático, ar, solo e moradores do entorno. Há também risco de contaminação do Rio Paraíba do Sul, com consequências sobre o abastecimento público de dezenas de cidades do Vale do Paraíba, de cidades da Baixada Fluminense e da capital, Rio de Janeiro. Portanto, o condomínio foi construído sobre resíduo industrial e está localizado a menos de 30 metros do terreno atualmente utilizado pela siderúrgica, para estocagem e beneficiamento de escória de aciaria (LUCENA, 2019; BRASIL, 2015).

Segundo dados do INEA, aproximadamente metade do Condomínio Volta Grande IV, está comprovadamente contaminado, e apesar de a área possuir restrição de uso do solo e água subterrânea, as medidas de remediação ainda não foram executadas (BRASIL, 2015).

Além de a siderúrgica ter sido responsável pela contaminação de várias áreas em Volta Redonda, em sua maioria, áreas de preservação permanente, a CSN contribuiu para o agravamento dos riscos à saúde da população do entorno, tendo em vista, que os resíduos industriais contêm substâncias altamente tóxicas e que não foram tomadas medidas de reabilitação da área contaminada, e até hoje a empresa deposita resíduos de escória de aciaria de forma irregular (BRASIL, 2012; INEA, 2015).

#### **4. PERGUNTA DA PESQUISA**

Qual o risco da exposição ao solo contaminado da população residente no condomínio Volta Grande IV?

## 5. OBJETIVOS

### 5.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o risco ambiental por meio da análise do solo contaminado por resíduos industriais no condomínio Volta Grande IV.

### 5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

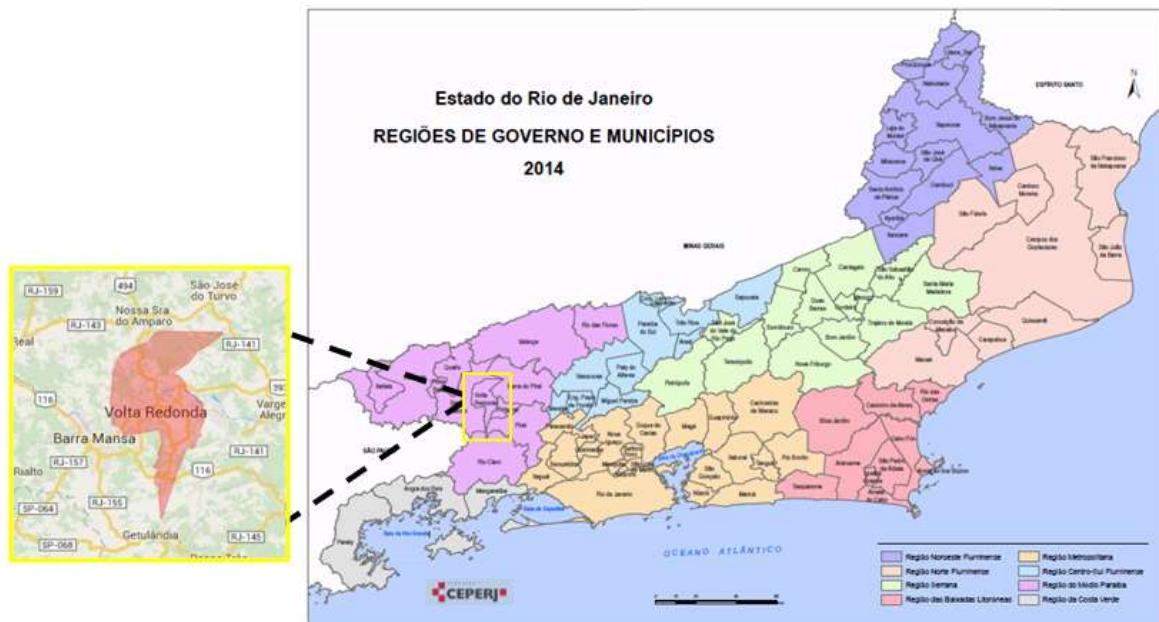
- Realizar inspeção de campo para verificar vestígios de contaminação;
- Investigar a presença de BTEX e metais (Al, Sb, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Sn, Mn, Ni, Zn e Hg) em amostras de solo, superficiais e subterrâneas, coletadas em áreas públicas ainda não impermeabilizadas do Condomínio Volta Grande IV;
- Calcular o risco para efeitos cancerígenos e não cancerígenos de exposição ao solo contaminado, por meio da estimativa da dose dos contaminantes por ingestão, inalação e contato dérmico, e cálculo dos Índices de Perigo para esses efeitos;
- Avaliar o risco ambiental à saúde humana no Condomínio Volta Grande IV.

## 6. METODOLOGIA

### 6.1 ÁREA DE ESTUDO

O local avaliado foi o condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda, município da microrregião do Vale do Paraíba, Sul do Rio de Janeiro ( $182.483\text{ Km}^2$ ), no eixo Rio - São Paulo. O município limita-se (Figura 8) ao Norte, Noroeste e Oeste com o Município de Barra Mansa, a Sudeste, com Barra Mansa e Rio Claro, ao Sul, Sudeste e Leste, com Piraí e Pinheiral, e a Nordeste com Barra do Piraí e Piraí (CEPERJ, 2014; ECOLOGUS, 2015; TCE RJ, 2016).

Figura 8: Localização do município de Volta Redonda em relação ao estado do Rio de Janeiro.



Fonte: Adaptado de CEPERJ (2014) e TCE RJ (2016).

O município possui uma população de 257.803 habitantes, sendo 1.412,75 habitantes por  $\text{Km}^2$ . O condomínio Volta Grande IV está localizado no bairro de Santo Agostinho - zona leste do município, entre a margem direita do rio Paraíba do Sul e a rodovia Lúcio Meira (BR-393). É composto por 808 imóveis, divididos em 8 blocos, com cerca de 3.000 moradores. Segundo o INEA, a área é classificada como área contaminada sob intervenção (ACI) (INEA, 2014; BRASIL, 2012; BRASIL, 2015).

Conforme a Figura 9, podemos visualizar que ao Norte do condomínio Volta Grande IV, passa o Rio Paraíba do Sul, ao Sul, encontra-se o Condomínio Volta Grande II, à Leste, o depósito de resíduos da CSN, à Oeste, o Condomínio Volta Grande III.

Figura 9: Visão aérea do Condomínio Volta Grande IV.



Fonte: Google Earth 2021.

## 6.2 INSPEÇÃO DE CAMPO

A inspeção de campo foi realizada no dia 31 de outubro de 2017, com reconhecimento da área e verificação da existência de contaminação (montanhas de escória de aciaria depositada pela CSN). Para análise da situação atual da área, foram delimitados os pontos de amostragem de solo.

## 6.3 AMOSTRAGEM DE SOLO

Os blocos do condomínio são separados da área do depósito por muros de aproximadamente 4 metros de altura. Todas as calçadas, ruas, quintais, quarteirões e praças foram impermeabilizados para que a população não tivesse contato direto com o solo. A coleta das amostras de solo em áreas públicas não impermeabilizadas do condomínio contribuiu para analisar a situação atual da área, principalmente em seu entorno, considerando a distância do aterro de escória siderúrgica.

Seis pontos de amostragem em três campanhas forneceram 36 amostras de solo, coletadas nas profundidades superficiais e subterrâneas. A amostragem do solo foi realizada nos mesmos seis pontos nas três campanhas (Figura 10).

A primeira campanha foi realizada em um dia ensolarado de junho de 2018 com uma temperatura de 32°C. Embora as chuvas sejam constantes na cidade independentemente da época do ano, um dos meses mais secos da cidade é junho. A velocidade média do vento foi de 13,2 km/h na direção norte-nordeste.

As outras duas campanhas foram realizadas em setembro de 2019 e maio de 2020. Em ambas as amostragens, os dias foram nublados. Em setembro, as condições climáticas eram de temperatura igual a 20°C e velocidade média do vento de 9,2 km/h na direção sul. A amostragem de maio apresentou condições intermediárias com temperatura de 25°C e velocidade média do vento de 10,5 km/h na direção norte.

Na época das chuvas, a declividade do terreno faz com que a água escoe pelos canais impermeabilizados do condomínio (ruas, calçadas, praças, quadras) em direção ao Rio Paraíba do Sul. Os pontos de coleta foram delimitados com base na trajetória de contaminação do líquido durante a precipitação e a distância do aterro de escória siderúrgica, considerando aqueles mais próximos da “pilha” (Pontos 2 e 3), pontos intermediários (Pontos 1 e 4) e os mais distantes (Pontos 5 e 6).

Figura 10: Pontos de coleta das amostras de solo no condomínio Volta Redonda.



Fonte: Google Earth, 2019.

### 6.3.1 Coleta das amostras de solo

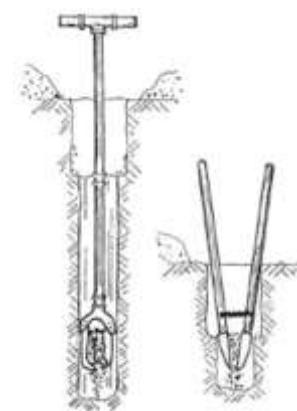
Para a coleta das amostras de solo, foram realizadas perfurações com trado manual tipo concha (ABNT, 2007) de 4" de diâmetro nominal (Figura 11).

Figura 11: Sondagem com trado manual do tipo concha.



Os instrumentos utilizados na perfuração foram o trado manual do tipo concha com seus respectivos extensores, cavadeira, pá e marreta (Figura 12).

Figura 12: Equipamentos utilizados na sondagem de solo, trado tipo concha e cavadeira.



Os locais em que foram coletadas as amostras de solo (Figuras 13 a 18):

Figura 13: Ponto 1 – Bloco 340



Figura 14: Ponto 2 – Bloco 260



Figura 15: Ponto 3 – Bloco 225



Figura 16: Ponto 4 – Bloco 225



Figura 17: Ponto 5 – Bloco 180



Figura 18: Ponto 6 – Bloco 300



Os pontos foram georreferenciados (Tabela 4). As amostras foram coletadas em duas profundidades, uma superficial (nomenclatura “A”), com profundidade média de 0,20 m, e subterrânea (nomenclatura “B”) com profundidade média variando entre 2,00 e 3,00 m, devido ao nível de água.

Tabela 4: Coordenadas, profundidade e o nível da água dos pontos de coleta de solo.

Pontos (Amostras)	Coordenadas (Latitude/Longitude)	Profundidade (m)	Nível da água (m)
<b>1A</b>	22°28'53.85"S / 44° 4'27.59"O	0,2	1,5
<b>1B</b>		2,0	
<b>2A</b>	22°28'56.37"S / 44° 4'19.07"O	0,2	2,5
<b>2B</b>		3,0	
<b>3A</b>	22°29'3.62"S / 44° 4'16.50"O	0,2	1,5
<b>3B</b>		2,0	
<b>4A</b>	22°29'5.05"S / 44° 4'21.11"O	0,2	2,0
<b>4B</b>		3,0	
<b>5A</b>	22°29'4.07"S / 44° 4'30.94"O	0,2	1,5
<b>5B</b>		2,0	
<b>6A</b>	22°28'59.75"S / 44° 4'33.17"O	0,2	1,5
<b>6B</b>		2,0	

### 6.3.1.1 Identificação, armazenamento e transporte das amostras de solo

As amostras foram transferidas para frascos de vidro (1000 mL) devidamente identificados e armazenados sob refrigeração a 4°C, em caixa térmica, durante a coleta até o transporte para o Laboratório (Figura 19). As amostras foram coletadas com luvas descartáveis, sem contato nas partes internas dos frascos, sendo os mesmos abertos somente na hora do seu preenchimento.

Figura 19: Amostra de solo superficial (“A”) e subterrânea (“B”), respectivamente.



### 6.3.2 Experimental

Um laboratório certificado pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente (INEA) - RJ analisou as amostras, onde um espectrômetro PerkinElmer (Norwalk, CT., EUA) Optima™ 8300 ICP-OES realizou as medições dos treze metais de interesse (Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Al, Sb, As, Cd, Co, Sn, Mn e Hg) de acordo com o método SM-3120B (APHA; AWWA e WEF, 2012). A determinação dos BTEX foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplado com Espectrômetro de Massas (CG-EM) com detector íon-trap, respectivamente modelos CP-3800 e SATUM 2200, ambos da Varian, seguindo o método EPA-8260C.

Uma mistura de ácidos nítrico e clorídrico digeriu as amostras de solo e a solução foi aquecida até reduzir o volume. Em seguida, realizou-se a filtração e a água deionizada completou o volume. Após o processo de digestão das amostras, o ICP-OES realizou a determinação do teor de metal total. A digestão ácida usada como pré-tratamento seguiu o Método EPA 3005A - “Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy”. As curvas de calibração foram preparadas usando amostras em branco enriquecidas com microvolumes adequados das soluções padrão para cada metal. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram 0,07 e 0,25 mg Kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a determinação dos BTEX, foi seguido o método EPA 8260C - rev 03 - “Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS)”, modelos CP-3800 e SATUM 2200, ambos da Varian. As curvas de calibração foram preparadas usando amostras em branco enriquecidas com microvolumes adequados das soluções padrão para cada BTEX. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram 0,0005 e 0,001 mg Kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 6.4 ÍNDICES DE RISCO À SAÚDE HUMANA

A avaliação dos riscos potenciais cancerígenos e não cancerígenos que podem surgir da exposição de adultos e crianças que vivem na área de estudo a metais e BTEX no solo foram determinados quantitativamente pela combinação de vias de exposição. Essas vias de risco envolvem a ingestão diária aceitável (IDA) de metais e BTEX em (mg kg<sup>-1</sup>) através da ingestão (Ing), inalação (Inal) ou exposição dérmica (Derm) usando os métodos descritos nas Equações 1 a 3 (LANGE, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

$$\text{IDA}_{\text{Ing}} = \frac{C_{\text{Solo}} \times TI_{\text{Solo}} \times FE \times DE}{PC \times TM \times 10^6} \quad (1)$$

$$\text{IDA}_{\text{Ina}} = \frac{C_{\text{Solo}} \times TI_{\text{Ar}} \times FE \times DE}{PC \times TM \times EP} \quad (2)$$

$$\text{IDA}_{\text{Derm}} = \frac{C_{\text{Solo}} \times SP \times FA \times ABS \times FE \times DE}{PC \times TM \times 10^6} \quad (3)$$

$\text{IDA}_{\text{Ing}}$  representa a via de ingestão,  $\text{IDA}_{\text{Inal}}$  inalação e  $\text{IDA}_{\text{Derm}}$  contato dérmico. Os Outros parâmetros e suas funções correspondentes são descritos na Tabela 5. Os fatores de exposição utilizados neste estudo são baseados no estudo realizado por Gabarrón; Faz e Acosta (2017).

Tabela 5: Fatores de exposição usados para a identificação do risco à saúde através de diferentes vias de exposição para o solo.

Fatores	Unidade	Crianças	Adultos	Referência
Concentração no solo ( $C_{\text{Solo}}$ ) - 95% (UCL) - Upper confidence limit	$\text{mg Kg}^{-1}$	O valor limite máximo da media aritmética no intervalo de 95% de confiança		(USEPA, 1992)
Taxa de ingestão ( $\text{TI}_{\text{Solo}}$ )	$\text{mg dia}^{-1}$	200	100	(USEPA, 2002)
Frequência da exposição (FE)	$\text{dias ano}^{-1}$	122	122	(GABARRÓN; FAZ e ACOSTA, 2017)
Duração da exposição (DE)	Anos	6	24	(USEPA, 2002)
Peso corporal (PC)	Kg	15	70	(USEPA, 1986)
Tempo médio (TM)				
Cancerígenos	Dias	$70 \times 365$	$70 \times 365$	(USEPA, 1989)
Não cancerígenos		$\text{DE} \times 365$	$\text{DE} \times 365$	
Taxa de inalação do ar ( $\text{TI}_{\text{AR}}$ )	$\text{m}^3$	7.6	20	Children (LU <i>et al.</i> , 2014); Adults (USEPA, 1986)
Fator de emissão de particulado (FP)	$\text{m}^3 \text{ Kg}^{-1}$	$1.32 \times 10^9$	$1.32 \times 10^9$	(USEPA, 1996)
Superfície da pele (SP)	$\text{cm}^2$	8000	5700	
Fator de aderência do solo na pele (FA)	$\text{mg cm}^{-2}$	0.2	0.07	(USEPA, 2004)
Fator de absorção da pele (ABS)	-	0.001	0.001	

Fonte: GABARRÓN; FAZ e ACOSTA, 2017; LANGE, 2018.

O risco foi avaliado por meio do quociente de risco (QR), que representa o potencial efeito não cancerígeno dos metais e BTEX nas amostras de solo, relacionando a IDA ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) com sua dose de referência (RfD –  $\text{mg Kg}^{-1}$ ) (Tabelas 6 e 7) para cada via de exposição e contaminante, conforme descrito na equação 4 (LANGE, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

$$\text{QR} = \frac{\text{IDA}}{\text{RfD}} \quad (4)$$

Tabela 6: Valores da dose de referência ( $\text{RfD} - \text{mg Kg}^{-1}$ ) para os metais selecionados nas diferentes vias de exposição.

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Hg</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>
<b>RfD<sub>Ing</sub></b>	3,00E-04	5,60E-04	2,00E-02	3,00E-04	4,00E-04	6,00E-01	3,00E-01	2,00E-02	4,00E-02	3,00E-03	3,50E-03	4,00E-04	1,40E-02
<b>RfD<sub>Inal</sub></b>	1,50E-05	5,70E-05	2,00E-02	3,00E-04	4,00E-04	6,00E-01	3,00E-01	6,00E-06	4,00E-02	2,86E-05	3,50E-03	4,00E-04	1,40E-02
<b>RfD<sub>Derm</sub></b>	3,00E-04	5,00E-04	3,00E-04	3,00E-04	4,00E-04	6,00E-01	3,00E-01	8,00E-04	4,00E-02	7,50E-05	7,00E-03	4,00E-04	1,40E-02

$\text{RfD}_{\text{Ing}}$ : Valor da dose de referência para ingestão;  $\text{RfD}_{\text{Inal}}$ : Valor da dose de referência para inalação;  $\text{RfD}_{\text{Derm}}$ : Valor da dose de referência para contato dérmico. Fonte: USEPA IRIS, 2011; TECNICAL GUIDELINES, 2014; RAIS, 2017.

Tabela 7: Valores da dose de referência ( $\text{RfD} - \text{mg Kg}^{-1}$ ) para os BTEX nas diferentes vias de exposição.

	<b>Benzeno</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Etilbenzeno</b>	<b>Xilenos</b>
<b>RfD<sub>Ing</sub></b>	4,00E-03	8,00E-02	1,00E-01	2,00E-01
<b>RfD<sub>Inal</sub></b>	4,00E-03	8,00E-02	1,00E-01	2,00E-01
<b>RfD<sub>Derm</sub></b>	4,00E-03	8,00E-02	1,00E-01	2,00E-01

$\text{RfD}_{\text{Ing}}$ : Valor da dose de referência para ingestão;  $\text{RfD}_{\text{Inal}}$ : Valor da dose de referência para inalação;  $\text{RfD}_{\text{Derm}}$ : Valor da dose de referência para contato dérmico. Fonte: USEPA IRIS, 2011; TECNICAL GUIDELINES, 2014; RAIS, 2017.

Conforme descrito na Equação 5, o índice de perigo (IP) para vários contaminantes, expresso como a soma de QR para cada contaminante e via de exposição, descreve o efeito cumulativo não cancerígeno de sua combinação em amostras de solo. Se  $\text{IP} < 1,0$  não se espera que os riscos para a saúde ocorram para determinado metal;  $\text{IP} > 1,0$  pode haver potenciais efeitos para a saúde e a probabilidade tende a aumentar à medida que o valor do IP aumenta (LANGE, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

$$\text{IP} = \sum \text{QR}_i = \text{QR}_{\text{Ing}} + \text{QR}_{\text{Inal}} + \text{QR}_{\text{Derm}} \quad (5)$$

O risco cancerígeno – RC (sem dimensão) representa a probabilidade de um indivíduo desenvolver qualquer tipo de câncer ao longo de sua vida e é calculado pela combinação da IDA com os respectivos fatores cancerígenos (FC) (Tabelas 8 e 9) de cada contaminante (c). A descrição é apresentada na equação 6 (LANGE, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

Tabela 8: Valores do fator cancerígeno ( $FC - mg Kg^{-1}$ ) para os metais selecionados nas diferentes vias de exposição.

	As	Cd	Co	Hg	Sn	Sb	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb	Al	Mn
<b>FC<sub>Ing</sub></b>	1,50E+00	3,80E-01	-	-	-	-	-	-	-	5.00E-01	8.50E-03	-	-
<b>FC<sub>Inal</sub></b>	1,50E+00	6,30E+00	8,40E-01	-	-	-	-	9.80E+00	-	4.10E-01	4.20E-02	-	-
<b>FC<sub>Derm</sub></b>	1,50E+00	-	8,40E-01	-	-	-	-	9.80E+00	-	2.00E-01	8.50E-03	-	-

FC<sub>Ing</sub>: Fator cancerígeno para ingestão; FC<sub>Inal</sub>: Fator cancerígeno para inalação; FC<sub>Derm</sub>: Fator cancerígeno para contato dérmico. Fonte: TECNICAL GUIDELINES, 2014; RAIS, 2017.

Tabela 9: Valores do fator cancerígeno ( $FC - mg Kg^{-1}$ ) para os BTEX nas diferentes vias de exposição.

	Benzeno	Tolueno	Etil benzene	Xilenos
<b>FC<sub>Ing</sub></b>	5.50E-02	-	1.10E-02	-
<b>FC<sub>Inal</sub></b>	5.50E-02	-	1.10E-02	-
<b>FC<sub>Derm</sub></b>	5.50E-02	-	1.10E-02	-

FC<sub>Ing</sub>: Fator cancerígeno para ingestão; FC<sub>Inal</sub>: Fator cancerígeno para inalação; FC<sub>Derm</sub>: Fator cancerígeno para contato dérmico. Fonte: TECNICAL GUIDELINES, 2014; RAIS, 2017.

$$RC = IDA_c \times FC_c \quad (6)$$

A Equação 7 fornece uma imagem completa do risco de câncer ao longo da vida de um indivíduo, combinando todos os metais e vias de exposição. A probabilidade total de risco cancerígeno (TRC) é considerada insignificante se  $<10^{-6}$ , aceitável se  $10^{-6} < TRC < 10^{-4}$  e alto (inaceitável) se  $>10^{-4}$  (1 caso em cada 10.000) (LANGE, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

$$TRC = \sum TRC_c = RC_{Ing} + RC_{Inal} + RC_{Derm} \quad (7)$$

TCR representa a probabilidade total de risco cancerígeno, TCR<sub>c</sub> é a probabilidade total de risco cancerígeno para cada via de exposição e cada contaminante (c), RC<sub>Ing</sub> a exposição por ingestão, RC<sub>Inal</sub> por inalação e RC<sub>Derm</sub> por contato dérmico.

## 6.5 AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS PARA REMEDIAÇÃO DO SOLO DO CONDOMÍNIO VOLTA GRANDE IV

Um levantamento bibliográfico foi conduzido na base de dados Scopus por seu sistema de busca, cruzando-se os seguintes descritores em inglês “soil remediation”, “metal”, “steel industry” e “metallurgy” e no Google scholar em português “remediação do solo”, “metal”, “indústria siderúrgica” e “metalurgica”. Os estudos foram analisados no período entre 2007 a 2021.

Para a seleção do material foi realizada uma análise de seus elementos introdutórios (resumo, introdução e sumário) a fim de verificar a pertinência do material com a proposta da presente pesquisa. Foram excluídos os artigos que não se relacionavam com siderurgia e/ou metalurgia.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 CONCENTRAÇÃO DOS METAIS E BTEX NO SOLO

A Tabela 10 mostra as médias e desvios-padrão para as concentrações dos metais (As, Cd, Co, Hg, Sn, Sb, Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Al e Mn), e a Tabela 11 para os BTEX, em amostras de solo de áreas públicas não impermeabilizadas do condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda - RJ.

Tabela 10: Média ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) e desvio padrão da concentração dos metais em amostras de solo do condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda - RJ.

Pontos	As	Cd	Co	Hg	Sn	Sb	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb	Al	Mn
P-1A	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$6,6 \pm 5,6$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$130,5 \pm 95,7$	$13,3 \pm 4,7$	$17,0 \pm 5,7$	$55,5 \pm 27,3$	$21,1 \pm 12,7$	$4.571,7 \pm 3.311,9$	$1.762,0 \pm 1.718,5$
P-1B	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$6,9 \pm 5,8$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$100,3 \pm 32,7$	$14,8 \pm 1,3$	$20,2 \pm 3,9$	$38,6 \pm 7,5$	$25,3 \pm 9,0$	$3.160,0 \pm 4.023,2$	$480,9 \pm 640,2$
P-2A	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$12,2 \pm 10,5$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$111,2 \pm 53,5$	$20,3 \pm 9,1$	$28,1 \pm 11,0$	$47,7 \pm 6,0$	$18,0 \pm 1,8$	$7.815 \pm 6.333,8$	$844,8 \pm 777,5$
P-2B	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$18,4 \pm 16,6$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$71,5 \pm 23,7$	$14,2 \pm 6,1$	$20,7 \pm 9,5$	$39,3 \pm 6,2$	$19,6 \pm 10,8$	$7.608,5 \pm 6.476,2$	$756,8 \pm 669,0$
P-3A	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$8,8 \pm 7,4$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$74,6 \pm 23,1$	$13,8 \pm 2,6$	$11,8 \pm 10,1$	$70,5 \pm 24,8$	$12,2 \pm 4,2$	$6.773,5 \pm 5.063,1$	$1.644,2 \pm 1.423,3$
P-3B	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$11,6 \pm 10,4$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$82,2 \pm 41,9$	$14,0 \pm 2,7$	$18,5 \pm 5,6$	$85,5 \pm 46,1$	$21,8 \pm 14,9$	$7.434,2 \pm 5.592,6$	$1.937,8 \pm 1.913,5$
P-4A	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$61,0 \pm 96,2$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$63,8 \pm 26,9$	$10,6 \pm 8,5$	$21,1 \pm 17,5$	$51,2 \pm 19,5$	$18,7 \pm 6,5$	$6.385,5 \pm 5.076,7$	$1.370,0 \pm 1.222,2$
P-4B	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$7,1 \pm 6,2$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$45,5 \pm 42,7$	$8,7 \pm 5,2$	$13,8 \pm 6,8$	$45,5 \pm 1,5$	$20,1 \pm 7,0$	$5.141,3 \pm 5.197,1$	$1.025,8 \pm 1528,2$
P-5A	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$7,2 \pm 6,2$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$80,1 \pm 30,8$	$7,7 \pm 0,9$	$14,7 \pm 8,0$	$36,7 \pm 9,3$	$23,2 \pm 4,3$	$7.610,2 \pm 6.287,0$	$1.443,0 \pm 1.592,7$
P-5B	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$6,7 \pm 5,7$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$69,1 \pm 26,3$	$7,6 \pm 0,4$	$13,0 \pm 4,1$	$29,5 \pm 4,4$	$21,7 \pm 9,5$	$7.123,3 \pm 5.353,2$	$537,5 \pm 460,7$
P-6A	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$10,2 \pm 8,6$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$36,3 \pm 10,0$	$8,4 \pm 3,4$	$12,3 \pm 8,4$	$41,7 \pm 10,1$	$14,7 \pm 2,4$	$9.874,8 \pm 7.908,3$	$207,0 \pm 167,5$
P-6B	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$6,2 \pm 5,2$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$\leq 0,25$	$51,2 \pm 22,0$	$7,0 \pm 5,7$	$11,2 \pm 10,3$	$30,1 \pm 12,5$	$54,3 \pm 75,9$	$7.444,5 \pm 6.731,4$	$590,7 \pm 508,2$

Limite de quantificação de todos os metais =  $0,25 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

Tabela 11: Média ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) e desvio padrão para a concentração dos BTEX em amostras de solo do condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda - RJ.

<b>Pontos</b>	<b>Benzeno</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Etilbenzeno</b>	<b>Xilenos</b>
<b>P-1A</b>	$\leq 0,001$	$0,028 \pm 0,046$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-1B</b>	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-2A</b>	$\leq 0,001$	$0,034 \pm 0,057$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-2B</b>	$\leq 0,001$	$0,029 \pm 0,049$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-3A</b>	$\leq 0,001$	$0,021 \pm 0,035$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-3B</b>	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-4A</b>	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-4B</b>	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-5A</b>	$\leq 0,001$	$0,028 \pm 0,046$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-5B</b>	$\leq 0,001$	$0,024 \pm 0,040$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-6A</b>	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$
<b>P-6B</b>	$\leq 0,001$	$0,034 \pm 0,057$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$

Limite de quantificação de todos os BTEX =  $0,001 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

A Resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece três classes de valores norteadores para solos, o valor de referência de qualidade (VRQ), o valor de prevenção (VP) e o valor de intervenção (VI). VRQ é a concentração de uma determinada substância, que define o solo como limpo, utilizado como referência na prevenção e controle de contaminação. VP é a concentração acima da qual podem ocorrer alterações nocivas na qualidade do solo, com consequências para o homem e os animais, devendo ser adotadas medidas preventivas contra a contaminação. Finalmente, VI é a concentração acima da qual existem riscos potenciais para a saúde humana. No entanto, cada estado estabelece seu próprio VRQ (CONAMA, 2009).

A Empresa de Tecnologia e Saneamento Básico do Estado de São Paulo (CETESB) elaborou uma lista com valores norteadores para a concentração de metais e BTEX, entre outros, no solo, que será utilizada para comparação por serem iguais à CONAMA, exceto os VRQ (CETESB, 2016).

Para obter os índices de risco à saúde humana após a exposição ao solo contaminado por qualquer via de exposição, as concentrações de metais e BTEX do solo também foram comparadas com os níveis permissíveis (NP) em alimentos para consumo humano. A NP para solos agrícolas pode ser prejudicial à saúde humana em caso de ingestão, inalação ou contato com a pele (FAO, 2011; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

Os metais arsênio, cádmio, mercúrio, estanho e antimônio se apresentaram no limite de quantificação ( $0,25 \text{ mg Kg}^{-1}$ ).

A concentração média de cobalto nas amostras de solo superficiais variaram de 6,6 a  $61,0 \text{ mg Kg}^{-1}$ . A CETESB estabeleceu VRQ e VP iguais a  $13$  e  $25 \text{ mg Kg}^{-1}$  (CETESB, 2016). O VRQ e VP se apresentaram acima do limite somente no ponto P-4A. O cobalto não foi avaliado pela FAO (2011). Dois estudos realizados na Malásia, um analisou a presença de metais em sedimentos superficiais de uma área de mineração de bauxita (KUSIN *et al.*, 2018) e o outro investigou a presença de metais em solos superficiais de áreas impactadas por minas de ferro (DIAMI; KUSIN e MADZIN, 2016). Um relatou níveis de cobalto inferiores, na faixa de 0,1 a  $2,7 \text{ mg Kg}^{-1}$  (KUSIN *et al.*, 2018) e a outra pesquisa relatou valores semelhantes e muito superiores aos encontrados no Condomínio, variando de 4,5 a  $107,5 \text{ mg Kg}^{-1}$  (DIAMI; KUSIN e MADZIN, 2016).

A concentração média de zinco nas amostras de solo superficiais variaram de 36,3 a  $130,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ , muito superiores aos estabelecidos pela FAO (2011), de  $2,0 \text{ mg Kg}^{-1}$ , assim como o VRQ ( $60 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e VP ( $86 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) da CETESB, com exceção do ponto P-6A (CETESB, 2016). Um estudo realizado nas cidades de Mariana e Barra Longa, Estado de Minas Gerais, avaliou os impactos à saúde de metais derivados da ruptura da Barragem do Fundão usando amostras de solo superfícias. Os autores encontraram a concentração de zinco na faixa de 0,01 a  $18,62 \text{ mg Kg}^{-1}$  em Mariana e 0,01 a  $32,35 \text{ mg Kg}^{-1}$  em Barra Longa, valores bem inferiores aos encontrados no condomínio (SILVA *et al.*, 2019). Na Nigéria, os autores também encontraram valores de Zn inferiores, na faixa de 6,72 a  $13,57 \text{ mg Kg}^{-1}$  (BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019). No entanto, dois outros estudos também realizados na Nigéria relataram níveis de concentração muito mais elevados. Uma das pesquisas (TSAFE *et al.*, 2012) encontrou valores iguais a  $68,91 \text{ mg Kg}^{-1}$ , enquanto a outro (OGUNDELE; ADIO e OLUDELE, 2015) obteve uma faixa de concentração de zinco entre 30,8 e  $219,23 \text{ mg Kg}^{-1}$ , valores semelhantes e superiores aos encontrados em Volta Redonda.

A FAO (2011) estabeleceu um valor de  $0,20 \text{ mg Kg}^{-1}$  a concentração de níquel,

muito inferior aos encontrados em amostras de superfície que variam de 7,7 a 20,3 mg Kg<sup>-1</sup>. Por outro lado, a CETESB estabeleceu VRQ e VP iguais a 13 e 30 mg Kg<sup>-1</sup> (CETESB, 2016), respectivamente, o que significa que os níveis encontrados nessas amostras estão de acordo com a legislação. Os valores de níquel relatados em ambos os estudos realizados em MG, Mariana (0,05 a 4,59 mg Kg<sup>-1</sup>) e Barra Longa (0,005 a 13,49 mg Kg<sup>-1</sup>), e em outro na Nigéria (1,83 a 14,87 mg Kg<sup>-1</sup>) foram semelhantes e/ou inferiores aos encontrados no condomínio (SILVA *et al.*, 2019; OGUNDELE; ADIO e OLUDELE, 2015). Outra pesquisa desenvolvida também na Nigéria encontrou concentração de níquel em amostras de superfície de solo variando de 0,16 a 0,42 mg Kg<sup>-1</sup>, valores bem inferiores aos presentes no condomínio (BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

A concentração média de cobre nas amostras de superfície foi muito superior a 0,20 mg Kg<sup>-1</sup>, estabelecida pela FAO (2011). Entretanto, se encontrou bem abaixo de 35 (VRQ) e 60 mg/Kg<sup>-1</sup> (VP), aceitos pela CETESB (CETESB, 2016), variando de 11,8 a 28,1 mg Kg<sup>-1</sup>. Os estudos realizados em Mariana e Barra Longa também relataram concentrações de cobre abaixo das encontradas no condomínio. As concentrações de cobre variaram de 0,002 a 8,29 mg Kg<sup>-1</sup> em Mariana e 0,002 a 10,32 mg Kg<sup>-1</sup> em Barra Longa (SILVA *et al.*, 2019). Da mesma forma, as concentrações de cobre (0,14 a 0,17 mg Kg<sup>-1</sup>) em outra pesquisa na Nigéria foram inferiores àquelas obtidas no condomínio (BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019). Por sua vez, outra investigação do mesmo país relatou uma faixa de concentração entre 4,83 e 80,13 mg Kg<sup>-1</sup> (OGUNDELE; ADIO e OLUDELE, 2015), valores superiores aos nossos resultados.

A concentração média de cromo nas amostras de superfície variou de 36,7 a 70,5 mg Kg<sup>-1</sup>. Segundo a CETESB, o VRQ é igual a 40 mg Kg<sup>-1</sup>, enquanto o VP é 75 mg Kg<sup>-1</sup> (CETESB, 2016). O VRQ foi ultrapassado, mas o VP está de acordo com a legislação em vigor. Por outro lado, esses valores são muito superiores a 0,50 mg Kg<sup>-1</sup>, aceito pela FAO (2011). Dois estudos realizados na Nigéria relataram níveis de cromo inferiores aos encontrados no condomínio. Seus resultados foram iguais a 16,73 mg Kg<sup>-1</sup> (TSAFE *et al.*, 2012) e variaram de 0,01 a 0,07 mg Kg<sup>-1</sup> (BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019). No entanto, outro relatou concentrações de cromo entre 10,57 e 77,10 mg Kg<sup>-1</sup> (OGUNDELE; ADIO e OLUDELE, 2015), compreendendo faixa de valores semelhante a da atual pesquisa.

As concentrações médias de chumbo nas amostras de superfície variaram de 12,2 a 23,2 mg Kg<sup>-1</sup>, o que também está de acordo com o VRQ (17 mg Kg<sup>-1</sup>) e VP (72 mg Kg<sup>-1</sup>) (CETESB, 2016). No entanto, esses valores são muito superiores aos estabelecidos pela

FAO (2011), 0,35 mg Kg<sup>-1</sup>. Em Mariana e Barra Longa, os níveis de chumbo encontrados foram semelhantes e inferiores, respectivamente, aos de Volta Redonda. Nessas cidades, as concentrações de chumbo variaram de 0,005 a 12,63 mg Kg<sup>-1</sup> na primeira e 0,005 a 8,47 mg Kg<sup>-1</sup> na última (SILVA *et al.*, 2019). Três estudos na Nigéria avaliaram a concentração de chumbo em amostras de solo de superfície. Em um deles, todas as amostras apresentaram concentração média de  $0,86 \pm 0,06$  mg Kg<sup>-1</sup>, bem abaixo da encontrada no condomínio (BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019). No entanto, os outros dois resultados relatados, 29,66 mg Kg<sup>-1</sup> (TSAFE *et al.*, 2012) e uma faixa de concentração de 24 a 157,66 mg Kg<sup>-1</sup> (OGUNDELE; ADIO e OLUDELE, 2015), maior do que aqueles obtidos em Volta Redonda.

A concentração média de alumínio nas amostras de solo superficiais variaram de 4.571,7 a 9.874,8 mg Kg<sup>-1</sup>, muito superior à estabelecida pela FAO (2011), de 2,0 mg Kg<sup>-1</sup>. O VRQ e VP não foram estabelecidos pelo CONAMA e CETESB para este elemento (CONAMA, 2009; CETESB, 2016). O Al e o Mn são um dos principais elementos encontrados nos solos e geralmente estão presentes em altas concentrações em comparação com outros metais (IQBAL e SHAH, 2014). Em pesquisa realizada na Malásia, os autores encontraram níveis de alumínio entre 13.735 e 22.149 mg Kg<sup>-1</sup>, muito superiores àqueles encontrados no condomínio (KUSIN *et al.*, 2018).

A concentração de manganês nas amostras de solo superficiais variou de 207,0 a 1.762,0 mg Kg<sup>-1</sup>, muito superior à estabelecida pela FAO (2011), de 2,0 mg Kg<sup>-1</sup>. O VRQ e VP também não foram estabelecidos pelo CONAMA e CETESB para este metal (CONAMA, 2009; CETESB, 2016). Na Malásia, dois estudos relataram concentrações de manganês bem superiores às alcançadas no condomínio, na faixa de 920,5 a 5.285 mg Kg<sup>-1</sup> e 13.735 a 22.149 mg Kg<sup>-1</sup> (KUSIN *et al.*, 2018).

Entre os BTEX analisados, apenas o tolueno se apresentou acima do limite de quantificação igual a 0,001 mg Kg<sup>-1</sup>. A concentração do tolueno nas amostras de solo superficiais variou de 0,001 a 0,034 mg Kg<sup>-1</sup>, inferior ao VP (0,9 mg Kg<sup>-1</sup>), determinado pela legislação (CETESB, 2016). Apesar do VP, a CESTESB não tem VRQ estabelecido. Da mesma forma, a FAO (2011) também não tem limite para essa substância. Um estudo realizado em Santa Catarina analisou amostras de solo de uma área industrial contaminada com borra oleosa oriunda do processo de refino de óleos lubrificantes usados. Os autores encontraram níveis de BTEX iguais a 41,40 mg Kg<sup>-1</sup> (benzeno), 30,90 mg Kg<sup>-1</sup> (tolueno), 960,00 mg Kg<sup>-1</sup> (etilbenzeno) e 1522,70 mg Kg<sup>-1</sup> (xileno), bem superiores aos encontrados no Condomínio (RINALDI e DA SILVA, 2008).

## 7.2 ÍNDICES DE RISCO À SAÚDE HUMANA

As Tabelas (12 e 13) apresentam a concentração dos metais e dos BTEX em amostras de solo superficiais do condomínio Volta Grande IV, correspondentes ao valor do limite máximo da média aritmética no intervalo de 95% de confiança ( $C_{Solo}$ ), os valores de toxicidade (RfD e FC) e as ingestões diárias aceitáveis (IDA) por contaminante e via de exposição (ingestão, inalação e contato dérmico) para adultos e crianças.

Por sua vez, as Tabelas (14 e 15) destacam os possíveis riscos não cancerígenos para As, Cd, Co, Hg, Sn, Sb, Zn, Ni, Cu, Cr, Pb, Al, Mn, Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xilenos a partir dos quocientes de risco (QR) e dos índices de perigo (IP), e nas Tabelas (16 e 17) são observados os riscos cancerígenos (RC) e as probabilidades totais de riscos cancerígenos (TRC) para As, Cd, Ni, Cr e o benzeno.

Tabela 12: Ingestão diária aceitável ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) por metal e via de exposição para adultos e crianças do condomínio Volta grande IV em Volta Redonda.

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Hg</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>
<b>RfD<sub>Ing</sub></b>	3,00E-04	5,60E-04	2,00E-02	3,00E-04	4,00E-04	6,00E-01	3,00E-01	2,00E-02	4,00E-02	3,00E-03	3,50E-03	4,00E-04	1,40E-02
<b>RfD<sub>Inal</sub></b>	1,50E-05	5,70E-05	2,00E-02	3,00E-04	4,00E-04	6,00E-01	3,00E-01	6,00E-06	4,00E-02	2,86E-05	3,50E-03	4,00E-04	1,40E-02
<b>RfD<sub>Derm</sub></b>	3,00E-04	5,00E-04	3,00E-04	3,00E-04	4,00E-04	6,00E-01	3,00E-01	8,00E-04	4,00E-02	7,50E-05	7,00E-03	4,00E-04	1,40E-02
<b>FC<sub>Ing</sub></b>	1,50E+00	3,80E-01	-	-	-	-	-	-	-	5,00E-01	8,50E-03	-	-
<b>FC<sub>Inal</sub></b>	1,50E+00	6,30E+00	8,40E-01	-	-	-	-	9,80E+00	-	4,10E-01	4,20E-02	-	-
<b>FC<sub>Derm</sub></b>	1,50E+00	-	8,40E-01	-	-	-	-	9,80E+00	-	2,00E-01	8,50E-03	-	-
<b>C<sub>Solo</sub> (95%UCL)</b>	2,50E-01	2,50E-01	3,57E+01	2,50E-01	1,40E+00	4,00E-01	1,07E+02	1,53E+01	2,25E+01	5,92E+01	2,10E+01	9,57E+03	1,77E+03
<b>Adultos</b>													
<b>IDA<sub>Ing</sub></b>	1,19E-07	1,19E-07	1,70E-05	1,19E-07	6,68E-07	1,91E-07	5,11E-05	7,31E-06	1,07E-05	2,83E-05	1,00E-05	4,57E-03	8,43E-04
<b>IDA<sub>Inal</sub></b>	1,81E-11	1,81E-11	2,58E-09	1,81E-11	1,01E-10	2,89E-11	7,74E-09	1,11E-09	1,63E-09	4,29E-09	1,52E-09	6,93E-07	1,28E-07
<b>IDA<sub>Derm</sub></b>	4,76E-10	4,76E-10	6,80E-08	4,76E-10	2,67E-09	7,62E-10	2,04E-07	2,91E-08	4,29E-08	1,13E-07	4,00E-08	1,82E-05	3,36E-06
<b>Crianças</b>													
<b>IDA<sub>Ing</sub></b>	1,11E-06	1,11E-06	1,59E-04	1,11E-06	6,24E-06	1,78E-06	4,77E-04	6,82E-05	1,00E-04	2,64E-04	9,36E-05	0,04	7,87E-03
<b>IDA<sub>Inal</sub></b>	3,21E-11	3,21E-11	4,58E-09	3,21E-11	1,80E-10	5,13E-11	1,37E-08	1,96E-09	2,89E-09	7,60E-09	2,69E-09	1,23E-06	2,27E-07
<b>IDA<sub>Derm</sub></b>	8,91E-09	8,91E-09	1,27E-06	8,91E-09	4,99E-08	1,43E-08	3,81E-06	5,45E-07	7,89E-08	2,11E-06	7,49E-07	3,41E-04	6,29E-05

RfD<sub>Ing</sub>: Valor da dose de referência para ingestão; RfD<sub>Inal</sub>: Valor da dose de referência para inalação; RfD<sub>Derm</sub>: Valor da dose de referência para contato dérmico; FC<sub>Ing</sub>: Fator cancerígeno para ingestão; FC<sub>Inal</sub>: Fator cancerígeno para inalação; FC<sub>Derm</sub>: Fator cancerígeno para contato dérmico; C<sub>Solo</sub>: Concentração do metal no solo; UCL: Limite de confiança superior; IDA<sub>Ing</sub>: Ingestão diária aceitável; IDA<sub>Inal</sub>: Inalação diária aceitável; IDA<sub>Derm</sub>: Contato dérmico diário aceitável.

Com base nos fatores de exposição listados na Tabela 5, encontramos a IDA por metal e via de exposição (Tabela 12) para adultos e crianças inferior à dose de referência (RfD). A exceção foi o Al nos adultos e crianças por ingestão. A ingestão diária crônica para as três vias aumentou na seguinte ordem: IDA<sub>Inal</sub> < IDA<sub>Derm</sub> < IDA<sub>Ing</sub> para adultos e crianças. A comparação da IDA para crianças e adultos mostra que a dose diária aceitável para crianças é menor por ingestão e contato dérmico, o que significa que essa faixa etária é mais suscetível a essas vias. A ingestão de uma dose aceitável para adultos já representa um risco para a saúde das crianças. Os estudos realizados na Nigéria e em São Paulo

relataram os mesmos resultados, encontrando crianças mais suscetíveis a um nível maior de dose de exposição do que os adultos (LANGE, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

Tabela 13: Ingestão diária aceitável ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) por BTEX e via de exposição para adultos e crianças do condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.

	<b>Benzeno</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Etilbenzeno</b>	<b>Xileno</b>
<b>RfD<sub>Ing</sub></b>	4.00E-03	8.00E-02	1.00E-01	2.00E-01
<b>RfD<sub>Inal</sub></b>	4.00E-03	8.00E-02	1.00E-01	2.00E-01
<b>RfD<sub>Derm</sub></b>	4.00E-03	8.00E-02	1.00E-01	2.00E-01
<b>FC<sub>Ing</sub></b>	5.50E-02	-	1.10E-02	-
<b>FC<sub>Inal</sub></b>	5.50E-02	-	1.10E-02	-
<b>FC<sub>Derm</sub></b>	5.50E-02	-	1.10E-02	-
<b>C<sub>Solo</sub> (95%UCL)</b>	1,00E-03	3,00E-02	1,00E-03	1,00E-03
<b>Adulos</b>				
<b>IDA<sub>Ing</sub></b>	4,77E-10	1,43E-08	4,77E-10	4,77E-10
<b>IDA<sub>Inal</sub></b>	7,23E-14	2,17E-12	7,23E-14	7,23E-14
<b>IDA<sub>Derm</sub></b>	1,91E-12	5,72E-11	1,91E-12	1,91E-12
<b>Crianças</b>				
<b>IDA<sub>Ing</sub></b>	4,46E-09	1,34E-07	4,46E-09	4,46E-09
<b>IDA<sub>Inal</sub></b>	1,28E-13	3,85E-12	1,28E-13	1,28E-13
<b>IDA<sub>Derm</sub></b>	3,57E-11	1,07E-09	3,57E-11	3,57E-11

RfD<sub>Ing</sub>: Valor de referência para ingestão; RfD<sub>Inal</sub>: Valor de referência para inalação; RfD<sub>Derm</sub>: Valor de referência para contato dérmico; FC<sub>Ing</sub>: Fator cancerígeno para ingestão; FC<sub>Inal</sub>: Fator cancerígeno para inalação; FC<sub>Derm</sub>: Fator cancerígeno para contato dérmico; C<sub>Solo</sub>: Concentração dos BTEX no solo; UCL: Limite de confiança superior; IDA<sub>Ing</sub>: Ingestão diária aceitável; IDA<sub>Inal</sub>: Inalação diária aceitável; IDA<sub>Derm</sub>: Contato dérmico diário aceitável.

A ingestão diária aceitável por BTEX e via de exposição foi inferior à dose de referência (Tabela 13) para adultos e crianças. A IDA para as três vias aumentou na seguinte ordem: IDA<sub>Inal</sub> < IDA<sub>Derm</sub> < IDA<sub>Ing</sub> para as duas faixas etárias. Em comparação com os adultos, as crianças se apresentaram mais suscetíveis às vias de ingestão e contato dérmico.

Tabela 14: Quociente de risco não cancerígeno (QR) por metal e via de exposição para adultos e crianças no condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Hg</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Al</b>	<b>Mn</b>
<b>Adultos</b>													
<b>QR<sub>Ing</sub></b>	3,97E-04	2,13E-04	8,50E-04	3,97E-04	1,67E-03	3,18E-07	1,70E-04	3,66E-04	2,68E-04	9,43E-03	2,86E-03	1,14E+01	6,02E-02
<b>QR<sub>Inal</sub></b>	1,21E-06	3,18E-07	1,29E-07	6,03E-08	2,53E-07	4,82E-11	2,58E-08	1,85E-04	4,08E-08	1,50E-04	4,34E-07	1,73E-03	9,14E-06
<b>QR<sub>Derm</sub></b>	1,59E-06	9,52E-07	2,27E-04	1,59E-06	6,68E-06	1,27E-09	6,80E-07	3,64E-05	1,07E-06	1,51E-03	5,71E-06	4,55E-02	2,40E-04
<b>IP</b>	3,99E-04	2,14E-04	1,08E-03	3,98E-04	1,68E-03	3,20E-07	1,71E-04	5,87E-04	2,69E-04	1,11E-02	2,86E-03	1,15E+01	6,05E-02
<b>Crianças</b>													
<b>QR<sub>Ing</sub></b>	3,70E-03	1,98E-03	7,95E-03	3,70E-03	1,56E-02	2,97E-06	1,59E-03	3,41E-03	2,50E-03	8,80E-02	2,67E-02	1,00E+02	5,62E-01
<b>QR<sub>Inal</sub></b>	2,14E-06	5,63E-07	2,29E-07	1,07E-07	4,50E-07	8,55E-11	4,57E-08	3,27E-04	7,23E-08	2,66E-04	7,69E-07	3,08E-03	1,62E-05
<b>QR<sub>Derm</sub></b>	2,97E-05	1,78E-05	4,23E-03	2,97E-05	1,25E-04	2,38E-08	1,27E-05	6,81E-04	1,97E-06	2,81E-02	1,07E-04	8,53E-01	4,49E-03
<b>IP</b>	3,74E-03	2,00E-03	1,22E-02	3,73E-03	1,57E-02	2,99E-06	1,60E-03	4,42E-03	2,50E-03	1,16E-01	2,69E-02	1,01E+02	5,67E-01

QR<sub>Ing</sub>: Quociente de risco por ingestão; QR<sub>Inal</sub>: Quociente de risco por inalação; QR<sub>Derm</sub>: Quociente de risco dérmico; IP: Índice de perigo.

Conforme descrito na Tabela 14, os resultados obtidos para o quociente de risco não cancerígeno (QR) para adultos e crianças indicaram a via oral como contribuinte significativo para o risco total, principalmente para o Al, seguida pela absorção cutânea e inalação de partículas de sujeira. A exceção foi o Ni nos adultos, cuja via de inalação contribuiu mais do que a dérmica. A soma dos respectivos valores de QR por via de exposição resultou em índice de perigo (IP) <1 para todas as vias de exposição em adultos e crianças. A exceção foi o Al na via de ingestão para adultos (1,15E+01) e crianças (1,01E+02), portanto, se espera que ocorram riscos à saúde para esse metal. Os resultados de IP obtidos para crianças foram cerca de uma ordem de magnitude maiores do que os obtidos para adultos, indicando que a exposição a metais representa um risco maior para a saúde infantil. A ordem decrescente de IP observada foi Al > Mn > Cr > Pb > Sn > Co > Ni > As > Hg > Cu > Cd > Zn > Sb para ambos os receptores. Estudo desenvolvido em São Paulo relatou os mesmos achados, em que crianças apresentaram valores mais elevados em todas as vias de exposição (LANGE, 2018).

Tabela 15: Quociente de risco não cancerígeno (QR) por BTEX e via de exposição para adultos e crianças no condomínio em Volta Redonda.

	<b>Benzeno</b>	<b>Tolueno</b>	<b>Etilbenzeno</b>	<b>Xilenos</b>
<b>Adultos</b>				
<b>QR<sub>Ing</sub></b>	1,19E-07	1,79E-07	4,77E-09	2,39E-09
<b>QR<sub>Inal</sub></b>	1,81E-11	2,71E-11	7,23E-13	3,62E-13
<b>QR<sub>Derm</sub></b>	4,78E-10	7,15E-10	1,91E-11	9,55E-12
<b>IP</b>	1,20E-07	1,79E-07	4,79E-09	2,39E-09
<b>Crianças</b>				
<b>HQ<sub>Ing</sub></b>	1,12E-06	1,68E-06	4,46E-08	2,23E-08
<b>HQ<sub>Inal</sub></b>	3,20E-11	4,81E-11	1,28E-12	6,40E-13
<b>HQ<sub>Derm</sub></b>	8,93E-09	1,34E-08	3,57E-10	1,79E-10
<b>IP</b>	1,12E-06	1,69E-06	4,50E-08	2,25E-08

QR<sub>Ing</sub>: Quociente de risco por ingestão; QR<sub>Inal</sub>: Quociente de risco por inalação; QR<sub>Derm</sub>: Quociente de risco dérmico; IP: Índice de perigo.

Os resultados obtidos na Tabela 15 para o QR não cancerígeno para adultos e crianças indicaram a via oral como contribuinte significativo para o risco total, seguida pela absorção cutânea e inalação de partículas de sujeira. A soma dos respectivos valores de QR resultaram em IP <1 para todas as vias de exposição em ambas as faixas etárias. Portanto, não se espera que ocorram riscos à saúde. Os resultados de IP indicaram que a exposição aos BTEX representa um risco maior para a saúde infantil. A ordem decrescente de IP observada foi Tolueno > Benzeno > Etilbenzeno > Xilenos para adultos e crianças. Um estudo realizado na China também relatou ausência de riscos para a saúde (TAN *et al.*, 2014).

Tabela 16: O risco cancerígeno (RC) por metal e via de exposição para adultos e crianças no Condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.

	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>
<b>Adultos</b>				
<b>RC<sub>Ing</sub></b>	1,79E-07	4,52E-08	-	1,42E-05
<b>RC<sub>Inal</sub></b>	2,72E-11	1,14E-10	1,09E-08	1,76E-09
<b>RC<sub>Derm</sub></b>	7,14E-10	-	2,85E-07	2,26E-08
<b>TRC</b>	1,79E-07	4,53E-08	2,96E-07	1,42E-05
<b>Crianças</b>				
<b>RC<sub>Ing</sub></b>	1,67E-06	4,22E-07	-	1,32E-04
<b>RC<sub>Inal</sub></b>	4,82E-11	2,02E-10	1,92E-08	3,12E-09
<b>RC<sub>Derm</sub></b>	1,34E-08	-	5,34E-06	4,22E-07
<b>TCR</b>	1,68E-06	4,22E-07	5,36E-06	1,32E-04

RC<sub>Ing</sub>: Risco de câncer por ingestão; RC<sub>Inal</sub>: Risco de câncer por inalação; RC<sub>Derm</sub>: Risco de câncer por contato dérmico; TRC: Probabilidade total de risco cancerígeno.

A Tabela 16 mostra o risco cancerígeno (RC) para adultos e crianças. O RC foi calculado apenas para o arsênio, cádmio, cromo e níquel, uma vez que ambos são classificados como Grupo 1, cancerígeno para humanos, pelo IARC. Não avaliamos o chumbo por pertencer ao Grupo 2A, provavelmente carcinogênico para humanos (IARC, 2021). Apenas a concentração total de cromo foi determinada nas amostras de solo. Porém, como o Cr<sup>6+</sup> está presente na escória de aço e é mais estável do que o Cr<sup>3+</sup> no ambiente (ATSDR, 2012), assumimos que todo cromo é VI seguindo o princípio da precaução (LIEBER, 2008). O risco cancerígeno do As e do Cr foram analisados considerando todas as vias de exposição, enquanto para o Cd foram considerados apenas a ingestão e inalação, e para o Ni, somente a inalação e o contato dérmico, uma vez que o fator cancerígeno (FC) dérmico do cádmio e de ingestão no níquel não foram estimados na literatura. A probabilidade total de risco cancerígeno (TRC) é considerada insignificante se  $<10^{-6}$ , aceitável se  $10^{-6} < \text{TRC} < 10^{-4}$  e alto (inaceitável) se  $>10^{-4}$  (1 caso em cada 10.000) (LANGE, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

De acordo com a Tabela 6, o valor de risco cancerígeno total obtido para crianças está acima de  $10^{-4}$  (1,32E-04) para o cromo, o que é um risco inaceitável, mostrando, portanto, um risco potencial por ingestão em crianças. Embora o TRC para cromo em adultos esteja (1,42E-05), dentro da faixa tolerável, sem dúvida, excederá  $10^{-4}$  após a exposição a outros carcinógenos (compostos orgânicos voláteis) presentes no local. O TRC obedeceu à seguinte ordem para ambas as faixas etárias, Cr > Ni > As > Cd. Os autores do estudo em São

Paulo também encontraram um risco potencial para Cr por ingestão em crianças (1,14E-04) (LANGE, 2018). Uma avaliação de risco à saúde na Nigéria também atribuiu o risco potencial de câncer à exposição ao Cr por ingestão em crianças (BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019). Nossos achados em relação ao TRC estavam de acordo com os relatados na literatura (LANGE, 2018; SUN e CHEN, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019), que constatou que a exposição por ingestão é o principal contribuinte para o câncer em crianças. Esses autores também encontraram a ingestão de poeira ou solo com alta concentração de metais para aumentar o nível de metais no sangue das crianças (LANGE, 2018; SUN e CHEN, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019).

Tabela 17: Risco cancerígeno (RC) por BTEX e via de exposição para adultos e crianças no Condomínio Volta Grande IV em Volta Redonda.

	<b>Benzeno</b>
<b>Adultos</b>	
<b>RC<sub>Ing</sub></b>	2,62E-11
<b>RC<sub>Inal</sub></b>	3,98E-15
<b>RC<sub>Derm</sub></b>	1,05E-13
<b>TRC</b>	2,63E-11
<b>Crianças</b>	
<b>RC<sub>Ing</sub></b>	2,45E-10
<b>RC<sub>Inal</sub></b>	7,04E-15
<b>RC<sub>Derm</sub></b>	1,96E-12
<b>TRC</b>	2,47E-10

RC<sub>Ing</sub>: Risco de câncer por ingestão; RC<sub>Inal</sub>: Risco de câncer por inalação; RC<sub>Derm</sub>: Risco de câncer dérmico; TRC: Probabilidade total de risco cancerígeno.

O RC (Tabela 17) foi calculado apenas para o benzeno por ser classificado como Grupo 1, cancerígeno para humanos, pelo IARC. O risco de câncer de benzeno foi analisado considerando todas as vias de exposição. O TRC para adultos e crianças é considerado insignificante em todas as vias de exposição. O TRC se apresentou maior nas crianças.

As crianças são mais suscetíveis a riscos para a saúde em comparação com os adultos, pois diferem quanto à fisiologia, metabolismo, crescimento, desenvolvimento e comportamento (PERLROTH e BRANCO, 2017). A vulnerabilidade das crianças em comparação com os adultos, conforme observada na via de ingestão, pode estar relacionada a taxas de ingestão mais altas por unidade de peso corporal, em que o contato oral não

intencional com solos contaminados é um fator contribuinte adicional para o aumento da suscetibilidade (LANGE, 2018; SUN e CHEN, 2018; BWATANGLANG; ALEXANDER e TIMOTHY, 2019). As crianças têm uma absorção maior de contaminantes através do trato gastrointestinal. A taxa metabólica das crianças é mais rápida, por isso elas digerem as refeições mais rapidamente do que os adultos. Por estarem em processo de crescimento, seus órgãos ainda não se desenvolveram totalmente; mesmo quantidades relativamente pequenas podem causar danos irreversíveis (PERLROTH e BRANCO, 2017).

Um artigo intitulado “Risk of exposure to metals in soil contaminated by steel industry waste for a population in Volta Redonda, RJ” (ANEXO 1), contendo resultados de metais e risco à saúde humana, foi aceito para publicação na Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science na próxima edição julho/agosto de 2021, vol:16, iss:4.

## 7.3 FORMAS DE REMEDIAÇÃO PARA A ÁREA DO CONDOMÍNIO VOLTA GRANDE IV

Após análise dos resultados da avaliação do risco ambiental à saúde humana no condomínio Volta Grande IV, em virtude da elevada concentração dos metais, principalmente Al, Mn e Zn, e devido ao risco potencial de câncer pela exposição ao Cr por ingestão em crianças, foram analisadas duas alternativas possíveis para a área do Condomínio Volta Grande IV.

### **7.3.1 Encerramento do depósito e destinação adequada para os resíduos de escória de aciaria**

A produção de aço bruto no ano de 2017 foi de 34,4 milhões de toneladas, o que representou crescimento de 9,8% em comparação ao ano de 2016. Na produção mundial de aço, a indústria brasileira, no biênio 2016-2017, teve representatividade de 2,1%, caindo do 8º para o 9º lugar no ranking liderado pela China. Já na América Latina, o Brasil manteve a 1ª posição na produção de aço, correspondendo a 53,5% do total da região em 2017 (IABr, 2018).

A Indústria Siderúrgica possui características específicas, como o grande volume de produção, o elevado consumo de energia e de matérias com significativas emissões

de poluentes, e há grande preocupação com o volume e a forma de destinação de seus resíduos, pois de acordo com o Relatório de Sustentabilidade do Instituto Aço Brasil, a produção de cada tonelada de aço, no ano de 2017, gerou 607 kg de coprodutos e resíduos. A geração de escória de alto-forno contabilizou 42% e a de escória de aciaria, 27%. Os demais coprodutos e resíduos foram os finos, pós, lamas, dentre outros (IABr, 2018).

A área do depósito utilizado pela Companhia Siderurgica Nacional para estocagem e beneficiamento de escória de aciaria deve ser encerrada definitivamente, pois está em funcionamento desde a década de 70, de forma irregular em uma área de preservação permanente (APP), sem as necessárias exigências de controle ou processos de licenciamento ambiental. O MPF afirmou que não existe nenhum plano de contingência para acidentes ambientais, bem como de estudo de estabilidade das pilhas de escória e de capacidade de suporte do solo (DA SILVA e PEREIRA, 2020).

O depósito é um agravante para a saúde dos moradores do condomínio Volta Grande IV, visto que o mesmo está localizado anexo ao condomínio (Figura 20), e a “montanha” de resíduos possui mais de 30 metros de altura, ultrapassando os muros que cercam o local. Em razão da falta de proteção, esse passivo fica suscetível às intempéries do tempo, e disponível para uma possível contaminação do ambiente, pela possibilidade de lixiviação de compostos químicos, podendo ocorrer uma possível contaminação do lençol freático, ar, solo e moradores do entorno. Há também risco de contaminação do Rio Paraíba do Sul, que se localiza a menos de 50 metros do depósito, com consequências sobre o abastecimento público de dezenas de cidades do Vale do Paraíba, de cidades da Baixada Fluminense e da capital, Rio de Janeiro (BRASIL, 2015; LUCENA, 2019; DA SILVA e PEREIRA, 2020).

Figura 20: Montanha de resíduos de escória de aciaria próximo ao condomínio e ao Rio Paraíba do Sul.



Fonte: LUCENA, 2019.

É necessário realizar um estudo para investigar detalhadamente a composição química da escória de aciaria, do solo e do lençol freático, para analisar quais tecnologias seriam necessárias para remediar a área do depósito. Antes de remediar a área, é necessário que os resíduos de escória sejam vendidos, reutilizados internamente, doados ou armazenados em outro local que atenda as exigências ambientais vigentes.

A multinacional norte-americana Harsco Metals, prestadora de serviço à CSN, opera o beneficiamento da escória, mantendo-a na maior parte em depósito, e também destinando aproximadamente 38% do volume recebido no mês a adquirentes interessados na fabricação de cimento, pavimentação de ruas e apoio de vias férreas. No entanto, a quantidade de material depositado continua a aumentar progressivamente, e não há registro histórico de período em que as saídas tenham superado as entradas (DA SILVA e PEREIRA, 2020). Em virtude disso, se torna fundamental encerrar definitivamente o uso do depósito e retirar todo o resíduo.

De acordo com o Relatório de Sustentabilidade do Instituto Aço Brasil (2018), as escórias de alto-forno foram vendidas 92% em 2017, sendo basicamente para a produção de cimento (99%). No caso das escórias de aciaria, foram vendidos 36% em 2017 e reutilizados internamente, 23%. A sua principal aplicação, 50%, foi como base para a pavimentação de vias e estradas (IABr, 2018).

De acordo com uma pesquisa realizada no Rio Grande do Sul a utilização da escória de aciaria em misturas asfálticas, substituindo a brita convencional, é uma alternativa vantajosa economicamente e ambientalmente, visto que possui preço de venda menor (PACHECO, 2017). Na china, as escórias de ferro e aço também têm sido muito utilizadas como alternativa para resolver o problema de descarte, principalmente em usos industriais: como pavimentação ou materiais de construção, para a produção de cimento, e para retornar ao processo de fundição como materiais de sinterização (WANG *et al.*, 2021).

Um estudo analisou o impacto ambiental da utilização de escórias em substituição aos agregados naturais na construção de rodovias. Os resultados da avaliação do ciclo de vida revelaram que o impacto ambiental da referida construção pode ser reduzido fazendo uso das escórias (FERREIRA *et al.*, 2016).

A pesquisa realizada por Pacheco (2017) analisou quatro misturas com diferentes percentuais do agregado, conhecida comercialmente como neobrita, e através dos ensaios Marshall, de resistência à tração e do ensaio de módulo de resiliência comprovou-se que o uso do agregado siderúrgico em misturas asfálticas atende às especificações da norma do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes (DNIT) quanto à resistência das

misturas. O autor menciona que a alta densidade do agregado siderúrgico torna o seu transporte mais caro, visto que são taxados por peso (em toneladas), sendo mais econômico executar este tipo de mistura em obras próximas de alguma usina fornecedora deste tipo de agregado.

Em relação ao uso na agricultura, um estudo realizado na China analisou os riscos ambientais da aplicação de escórias de ferro e aço em solos. Relatou que, para garantir a saúde do solo, a segurança alimentar e a qualidade ambiental, esses rejeitos não devem ser utilizados para condicionamento do solo diretamente em terras agrícolas, sem qualquer pré-tratamento para redução de poluentes nocivos e com risco de segurança ambiental (WANG *et al.*, 2021).

### **7.3.2 Técnicas para remediação do solo do Condomínio Volta Grande IV contaminado com metais**

A investigação para remediação tem como finalidade fornecer subsídios para a concepção e detalhamento de um projeto de remediação, que seja tecnicamente adequado, legalmente cabível e economicamente viável, para cada situação de contaminação, visando prevenir danos presentes ou futuros ao meio ambiente, à saúde humana e segurança pública (CETESB, 2013).

Na cidade de Volta Redonda, as áreas de relevo apresentam solos argilosos profundos, ácidos e com baixa porosidade, por sua vez, as áreas de várzea, nas margens dos rios, são predominantemente compostas por solos férteis ricos em matéria orgânica (ECOLOGUS, 2015).

O solo possui características e propriedades que podem ser avaliadas como possíveis indicadores da capacidade de adsorção dos solutos pelo mesmo, dentre essas características, destacam-se a matéria orgânica e o pH (KOSKINEN e HARPER, 1990).

A matéria orgânica pode influenciar a mobilidade e solubilidade dos metais (WENG *et al.*, 2002), assim como favorecer a sua retenção no solo. Os mecanismos envolvidos nesse sequestro incluem a complexação e a adsorção (OLIVEIRA, 2017).

O pH e o tempo de contato influenciam a distribuição dos metais entre frações do solo. Em pHs ácidos, menores que 7, os metais estão biodisponíveis para absorção pelas plantas, assim como para serem lixiviados pela água da chuva e alcançarem as águas subterrâneas (MELO *et al.*, 2008, NATALE *et al.*, 2012).

Na área de estudo, o pH das amostras de solo se apresentou de ácido a alcalino,

variando de 6,7 a 7,8 e a matéria orgânica com elevado teor, variando de 19,0 a 315,4 g Kg<sup>-1</sup>.

#### *7.1.3.2.1 Fitorremediação*

Na busca por alternativas de remediação de solos contaminados, tem se destacado medidas que englobam o tempo demandado pelo processo, o custo, a eficiência na descontaminação e a simplicidade na execução. A fitorremediação tem sido estudada e expandida por várias partes do mundo como América, Europa e Ásia, pois possui mecanismos promissores para remediar solos contaminados (ZEITOUNI; BERTON e ABREU, 2007; MAGALHÃES, 2008; NALON, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2011; DA SILVA, 2012; AMARAL, 2013; TAVARES, 2013; WEIRICH, 2013; SILVA *et al.*, 2019).

A técnica consiste em utilizar espécies de plantas que apresentam elevado potencial genético de remover, degradar, metabolizar ou imobilizar os metais entre outros contaminantes (ZEITOUNI; BERTON e ABREU, 2007; MAGALHÃES, 2008; NALON, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2011; DA SILVA, 2012; AMARAL, 2013; TAVARES, 2013; WEIRICH, 2013; SILVA *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2021).

No mecanismo de fitoestabilização, as plantas são usadas para transformar metais tóxicos presentes no solo, em formas menos tóxicas, por indução de mudança na especiação do metal, de forma a aumentar a sua biodisponibilidade para adsorção no sistema radicular, imobilizando/estabilizando os metais, ou por libertação para o solo de compostos que ao precipitarem ou complexarem os metais concorrem para a sua estabilização/imobilização (FERNANDO, 2005).

O primeiro passo para a implementação da técnica de fitorremediação é o estudo de espécies de plantas com potencial fitoestabilizador ou fitoextrator dos contaminantes. É necessário estudar quais espécies são propiciais para o clima da região e tipo de solo, e se as plantas são tolerantes aos contaminantes presentes na área analisada (ZEITOUNI; BERTON e ABREU, 2007; MAGALHÃES, 2008; NALON, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2011; DA SILVA, 2012; AMARAL, 2013; TAVARES, 2013; WEIRICH, 2013; SILVA *et al.*, 2019).

Em virtude disso, foram analisados estudos já realizados em áreas contaminadas com mineração, resíduos siderúrgicos, metalúrgicos ou similares, no estado do Rio de Janeiro, e verificou-se as espécies de plantas mais eficientes na remoção dos metais.

As espécies sugeridas foram o *Eucalyptus urophylla* e o *Eucalyptus saligna* para os metais Mn e Zn, devido a sua eficiência na fitoextração desses contaminantes, e

porque os metais podem ser recuperados na biomassa regenerada (MAGALHÃES, 2008; MAGALHÃES, 2011).

Um estudo realizado no Rio de Janeiro avaliou a técnica da fitoestabilização para remediar um solo contaminado com Cd, Zn, Mn e Pb, utilizando as espécies *Eucalyptus urophylla* (Figura 21) e *Eucalyptus saligna* (Figura 22) em conjunto com os resíduos de escória de aciaria e carepa de laminação. Os resíduos são provenientes do pátio de minério da CSN no Porto de Itaguaí e próximo ao local de disposição de resíduo perigoso da Cia Mercantil e Industrial Ingá. O experimento foi realizado na casa de vegetação na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, no município de Seropédica. O substrato foi tratado com dois agentes inertizantes, um resíduo industrial com característica alcalina (escória de aciaria) nas doses de 4 e 6% e outro com alto teor de óxido de ferro usado como adsorvente (carepa de laminação), em dose única de 1%. Verificou-se que o substrato, não tratado, apresentava alto teor de metais na fração hidrossolúvel. Os tratamentos causaram uma redução nas concentrações de Cd em solução, e aumento nas fases mais estáveis e não biodisponíveis. A menor dose de escória de aciaria aplicada foi suficiente para que houvesse diminuição nas concentrações de Cd e Zn na solução. Esse efeito é evidenciado pelo desenvolvimento das plantas, onde foi observado que a adição dos inertizantes favoreceu um melhor desenvolvimento das plantas de eucalipto, sendo que na maior dose de escória de aciaria houve maior crescimento do *Eucalyptus urophylla*. O *Eucalyptus saligna* não apresentou diferenças na altura e nem no diâmetro das plantas nas diferentes doses de escória de aciaria (MAGALHÃES, 2008; MAGALHÃES *et al.*, 2011).

Figura 21: Muda e plantação de *Eucalyptus urophylla*.



Fonte: <https://www.floralondrina.com.br> e [https://www.researchgate.net/figure/Eucalyptus-urophylla-plantation-with-dense-fern-Dicranopteris-dichotoma-in-South-China\\_fig1\\_308932667](https://www.researchgate.net/figure/Eucalyptus-urophylla-plantation-with-dense-fern-Dicranopteris-dichotoma-in-South-China_fig1_308932667).

Figura 22: Muda e árvore de *Eucalyptus saligna*.



Fonte: <https://www.floralondrina.com.br> e  
[https://pt.wikipedia.org/wiki/Eucalyptus\\_saligna#/media/Ficheiro:Eucalyptus\\_saligna.JPG](https://pt.wikipedia.org/wiki/Eucalyptus_saligna#/media/Ficheiro:Eucalyptus_saligna.JPG).

A espécie *Pennisetum glaucum* indicou adaptação e resistência na presença dos metais Al e Cr. O estudo avaliou a concentração de metais em diferentes solos adjacentes a vias urbanas e rodovias no Estado do Rio de Janeiro e analisou o potencial de fitorremediação na reabilitação desses solos, utilizando as espécies *Crotalaria juncea* e *Pennisetum glaucum*. As amostras de solos foram coletadas junto a duas importantes vias urbanas: Linha Vermelha e Avenida Brasil e duas relevantes rodovias: Via Dutra e BR-465. O estudo revelou que os solos são afetados principalmente pela contaminação de Cd, Ni, Pb, V e Zn, devido à influência do tráfego. Os valores de pH nas áreas urbanas (Linha Vermelha e Avenida Brasil) foram mais alcalinos do que em locais mais afastados (BR-465 e Via Dutra), sugerindo maior influência da abrasão nas vias urbanas. Quanto à fitorremediação, em geral, a espécie *Crotalaria juncea* foi promissora para fitoextraír Sr e fitoestabilizar Cd, Mn, Zn. No caso da espécie *Pennisetum glaucum* (Figura 23), o estudo indicou ser promissora para a fitoextração de Cd e Sr e fitoestabilização de Cd, Cr, Cu e Zn. Além disso, o desenvolvimento das espécies após 60 dias de cultivo nos solos estudados indicou adaptação e resistência na presença de diversos metais como Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn (BERNARDINO, 2018).

Figura 23: *Pennisetum glaucum*.



Fonte: <http://www.jssementes.com.br/sementes/81-pennisetum-glaucum-milheto.html>.

Pérez-Esteban *et al.* (2013) verificaram que o aumento da matéria orgânica pode ser eficaz para a estabilização de metais e para aumentar a fitoestabilização da espécie estudada nos solos.

A fitorremediação parece ser a técnica mais adequada para a área do condomínio Volta Grande IV, por se tratar de um solo rico em matéria orgânica, visto que o mecanismo de fitoestabilização é mais eficiente em solos que apresentem elevados teores de matéria orgânica. O alto conteúdo de matéria orgânica favorece a melhoria das condições de crescimento das plantas e tende a tornar os vegetais mais tolerantes a concentrações maiores de metais. Além do mais, a fitorremediação é um método economicamente viável, ecologicamente correto para a remediação do solo, possui alta eficiência, aplicação *in situ*, trata vários contaminantes de forma simultânea, possui estética agradável, aplica-se a áreas extensas e melhora a qualidade do solo.

#### 7.1.3.2.2 Lavagem do solo/descarga de solo

Em um estudo, o ácido cítrico e quitosana solúvel em água, como agentes de lavagem naturais e degradáveis foram usados para remover o Zn do solo pelo método de lavagem em duas etapas. Os resultados indicaram que a lavagem em duas etapas com ácido cítrico e quitosana, diminuiu significativamente a concentração total de Zn no solo. Após o processo de remediação com lavagem de solo em duas etapas, os teores de Zn em diferentes espécies químicas diminuíram, especialmente para a fração ligada ao carbonato (HU *et al.*, 2021).

Outro estudo aplicou ácido cítrico para remover Cd, Pb, Cu e Zn do solo contaminado com resíduos siderúrgicos e descobriu que, a uma concentração de 0,1 M e pH de 5, a solução de lavagem do solo removeu no máximo 89,1% de Cd, 26,8% de Pb, 41,7% de Zn, 14,2% de Cu por experimento de lixiviação em batelada, respectivamente, enquanto a eficiência de remoção dos metais estudados também atingiu 91,3%, 11,1%, 39,2% e 11,1% por experimento de lixiviação em coluna, respectivamente (KE *et al.*, 2020).

O uso de agentes quelantes além de caros, em grandes quantidades resulta em desperdício de recursos, altos custos de remediação, e também danifica as propriedades físico-químicas e biológicas do solo (WANG *et al.*, 2020).

#### *7.1.3.2.3 Imobilização in situ*

Um estudo observou o aumento da imobilização de Cd, Pb e Zn em solos contaminados com resíduos industriais, a partir da adição de grandes quantidades de fosfato ( $2.300 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) (MCGOWEN; BASTA e BROWN, 2001). No entanto, o uso excessivo de aditivos de fosfato nos solos pode levar à eutrofização de ambientes aquáticos (WANG *et al.*, 2018).

A aplicação de “biochar” em solos tem vários resultados benéficos na estabilização de metais e crescimento de plantas. O “biochar” é a união das palavras em inglês biomass (biomassa) e charcoal (carvão), e identifica um biocarvão obtido pela queima de biomassa de origem animal ou vegetal, em baixas quantidades ou ausência de oxigênio. O “biochar” tem várias propriedades excelentes, incluindo sua estrutura microporosa, grande área de superfície e grupos funcionais abundantes, que são favoráveis à imobilização de metal (HONG *et al.*, 2019). Um estudo realizado na China usou “biochar” produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja para estabilizar o Pb em solos próximos à fundição de Pb/Zn, e os resultados destacaram que a aplicação de ambos os “biochars” poderia efetivamente melhorar as características do solo, incluindo estabilidade de agregados, capacidade de retenção de água, nutrientes, e reduzir significativamente as frações disponíveis de Pb (ABDELHAFEZ; LI e ABBAS, 2014).

#### *7.1.3.2.4 Solidificação/Estabilização*

Um estudo teve como objetivo aplicar a técnica de solidificação/estabilização, em um solo contaminado em laboratório com crescentes quantidades do resíduo industrial

borra oleosa ácida, utilizando como agente encapsulante o cimento Portland CP\_V ARI. A metodologia consistiu na realização de ensaios de lixiviação em coluna, sendo que, previamente foram realizados ensaios de caracterização geotécnica para o solo em estudo. Os resultados evidenciam a capacidade do equipamento de lixiviação em coluna em possibilitar a análise da efetividade do encapsulamento. A partir do cálculo da taxa de redução dos metais pode-se confirmar que a adição de cimento Portland mostrou-se eficaz na redução dos parâmetros analisados. Os metais Al, Cd, Mg e Zn apresentaram bons índices de redução, todos acima de 90% (ROJAS, 2007).

Por outro lado, os métodos físicos e químicos vêm sendo questionados devido aos seus altos custos e contaminação secundária (XU *et al.* 2021).

## 8. CONCLUSÃO

A avaliação contínua da exposição desta população através de monitoramento biológico e ambiental é necessária uma vez que os teores de metais (Al, Mn, Zn, e Cr) no solo do Condomínio são em geral elevados.

As crianças não podem ser expostas às mesmas doses que os adultos, uma vez que são mais suscetíveis e correm o risco de maiores danos à saúde. Assim, a ingestão diária aceitável certamente precisa ser menor do que a dos adultos.

No caso do risco não carcinogênico, apenas o Al apresentou riscos à saúde para adultos e crianças pela via da ingestão. Por outro lado, há um risco cancerígeno imediato também pela ingestão de cromo para crianças. No entanto, a probabilidade total de risco cancerígeno (TRC) para adultos está perto de se tornar inaceitável após exposição ao Cr por ingestão.

Após a exposição ao solo por qualquer via, a contaminação por metais é mais provável de ocorrer entre crianças do que adultos em níveis semelhantes de exposição. Assim, o condomínio construído sobre uma área contaminada por resíduos da indústria siderúrgica suscita preocupação, exigindo o monitoramento contínuo de sua população.

Com base nos resultados, foram indicados dois caminhos para mitigar o risco à saúde humana para a área do Condomínio Volta Grande IV.

A primeira alternativa para a área é o encerramento definitivo do depósito utilizado pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) para estocagem e beneficiamento de escória de aciaria. Em seguida, deve-se realizar a remediação do solo contaminado. Entretanto, antes de remediar a área, é necessário que os resíduos de escória sejam vendidos, reutilizados internamente, doados ou armazenados em outro local que atenda as exigências ambientais vigentes. Os resíduos podem ser usados para a produção de cimento, como base para a pavimentação de vias e estradas ou materiais de construção.

Após análise de técnicas para remediação de solos contaminados por metais, a fitorremediação parece ser a mais adequada para a área do condomínio Volta Grande IV, onde o solo é rico em matéria orgânica, além de ser um método relativamente barato e ecologicamente correto. Por outro lado, os métodos físicos e químicos têm elevados custos e contaminação secundária.

## REFERÊNCIAS

ABDELHAFEZ, A.A.; LI, J.H.; ABBAS, M.H.H. Feasibility of biochar manufactured from organic wastes on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil. **Chemosphere**, 117, pp. 66-71, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16209**. Avaliação de risco a saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas. 2013.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15515-2**. Passivo ambiental em solo e água subterrânea: Parte 2 - Investigação confirmatória. 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15515-1**. Passivo ambiental em solo e água subterrânea: Parte 1 - Avaliação preliminar. 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15492**: Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento. 2007.

**ALMEIDA, I. T. A Poluição Atmosférica por Material Particulado na Mineração a Céu Aberto.** 1999. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-31012002-170628/publico/ita.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2019.

**AMARAL, D. C. Estudos ultraestruturais e da capacidade bioacumuladora de Zn, Cd e Pb por plantas em área de mineração de zinco.** 2013. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/handle/1/983>. Acesso em: 16 abr. 2021.

**APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater.** 22nd ed. Washington, 2012. 1496 p.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Public health assessment guidance manual**. Atlanta, 2005. Disponível em: [https://www.atsdr.cdc.gov/hac/phamanual/pdfs/phagm\\_final1-27-05.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/hac/phamanual/pdfs/phagm_final1-27-05.pdf). Acesso em: 05 Jun. 2021.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Atlanta, 2012. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>. Acesso em: 05 Jun. 2021.

**BAPTISTA, S. J.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. D. C.** Avaliação da bioestimulação em solos argilosos contaminados com petróleo. In: **2º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo & gás. Rio de Janeiro Anais**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

**BERNARDINO, C. A. R. Avaliação de metais e fitorremediação de solos adjacentes a rodovias do Rio de Janeiro.** 2018. 137 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.coc.ufrj.br/pt/documents2/doutorado/2018-1/3158-bernardino-car-td-18-1>. Acesso em: 16 abr. 2021.

**BEZERRA, P. G. Contaminação de águas subterrâneas por BTEX na bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia.** 2011. 88 p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Universidade Federal da Bahia, Salvador. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/24700>. Acesso em: 17 nov. 2018.

**BORGES, R. C. Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn.** 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. Disponível em: <https://tede.ufrrj.br/jspui/bitstream/tede/266/1/2007%20-%20Renata%20Coura%20Borges.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2019.

**BRASIL. Ação civil pública, com pedido de antecipação dos efeitos da tutela in limine.** Volta Redonda – RJ, 2012. Disponível em: <[http://www.prrj.mpf.mp.br/arquivos\\_pdf/ACP%20CSN%20VOLTA%20GRANDE%20IV.pdf](http://www.prrj.mpf.mp.br/arquivos_pdf/ACP%20CSN%20VOLTA%20GRANDE%20IV.pdf)>. Acesso em: 13 fev. 2019.

**BRASIL. Ação civil pública, com pedido de liminar.** Volta Redonda – RJ, 2015.

**BRASIL. Lei nº 6.225, de 14 de julho de 1975.** Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L6225.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6225.htm). Acesso em: 20 ago. 2017.

**BRASIL. Lei nº 6938 de 31 de agosto de 1981.** Disponível em [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm). Acesso em: 22 ago. 2017.

**BRITO, F. V. et al.** Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Copyright 2004.

**BWATANGLANG, I. B.; ALEXANDER, P.; TIMOTHY, N. A.** Vehicle-Derived Heavy Metals and Human Health Risk Assessment of Exposure to Communities along Mubi-Yola Highway in Adamawa State (Nigeria). **Journal of Scientific Research and Reports**, v. 23, n. 1, p. 1-13, 2019. <https://doi.org/10.9734/jsrr/2019/v23i130110>.

**CASTALDI, P.; SANTONA, L.; MELIS, P.** Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth. **Chemosphere**, v. 60, p. 365–371, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.098>.

**CAVALCANTI, P. P. S. Gestão ambiental na indústria siderúrgica – Aspectos relacionados às emissões atmosféricas.** 2012. 54 p. Graduação (Engenharia Metalúrgica) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopolio10004547.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2017.

**CEPERJ - FUNDAÇÃO CENTRO ESTADUAL DE ESTATÍSTICAS, PESQUISAS E FORMAÇÃO DE SERVIDORES PÚBLICOS DO RIO DE JANEIRO. Produto Interno Bruto do Estado do Rio de Janeiro – 2014.** CEPERJ, 2014. Disponível em: <http://www.ceperj.rj.gov.br/ceep/pib/pib.html>. Acesso em: 03 nov. 2017.

**CETEM - CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL (Brasil).** **Volta Redonda (RJ) convive com efeitos cumulativos de 71 anos de atividade siderúrgica.** CETEM, 2013 Disponível

em: <<http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=135>>. Acesso em: 15 fev. 2020.

**CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Antimônio.** São Paulo: CETESB, 2017a. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Antimonio.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2021.

**CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Cobalto.** São Paulo: CETESB, 2020a. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Cobalto.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2021.

**CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016.** São Paulo: CETESB, 2016. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>. Acesso em: 18 out. 2017.

**CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** São Paulo: CETESB, 2013. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das--acs>. Acesso em: 15 set. 2017.

**CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Mercúrio.** São Paulo: CETESB, 2017b. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Mercurio.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2021.

**CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo.** São Paulo: CETESB, 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2021/03/TEXTO-EXPLICATIVO-2020.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2021.

**CLIMATE-DATA. Clima Volta Redonda.** Disponível em: <https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/rio-de-janeiro/volta-redonda-4043/>. Acesso em: 14 abr. 2019.

**CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de Dezembro de 2009.** CONAMA, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2017.

**CONEMA - CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Conema nº44 de 14/12/2012.** CONEMA, 2012. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=249192>. Acesso em: 15 nov. 2017.

**COSTA, E. T. S. et al.** Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.32, n.6, pp.2533-2546, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000600030>.

**COSTA, V. L.; ESCORSIM, S.; COSTA, D. L.** Processo produtivo e produção de aço: a inserção do Grupo Gerdau S.A. no cenário mundial. **Congresso Internacional de**

**Administração: Gestão estratégica para o Desenvolvimento Sustentável.** 2007.

DAĞHAN, H.; ÖZTÜRK, M. Soil pollution in Turkey and remediation methods. *Soil Remediation and Plants*, p.287-312, 2015. Elsevier Inc. All rights reserved. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-799937-1.00010-3>. Acesso em: 17 ago. 2018.

DA SILVA, J. F. **Prospecção de plantas fitorremediadoras em solos contaminados por metais pesados.** 2012. 91 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus. Disponível: <https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/3075/1/jose%20felicio.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2021.

DA SILVA, L. C. B.; PEREIRA, R. N. F. CSN e a montanha de escória: O Caso do Descarte de Resíduos Siderúrgicos à Margem do Rio Paraíba do Sul em Volta Redonda. **Rev. Episteme Transversalis**, v.11, n.3, p.278-301, 2020.

DIAMI, S. M.; KUSIN, F. M.; MADZIN, Z. Potential ecological and human health risks of heavy metals in surface soils associated with iron ore mining in Pahang, Malaysia. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7314-9>.

DRF - DUTCH REFERENCE FRAMEWORK. **Soil Remediation Circular 2009.** DRF, 2009. Disponível em: <<http://esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/ENGELSE%20versie%20circulaire%20Bodemsanering%202009.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

ECOLOGUS - ENGENHARIA CONSULTIVA. **Plano municipal de gestão integrada de resíduos sólidos PMGIRS.** ECOLOGUS, 2015. Disponível em file:///C:/Users/Bruna%20Pagliari/Desktop/PLANO%20MUNICIPAL%20DE%20GESTÃO%20INTEGRADA%20DE%20RESÍDUOS%20SÓLIDOS%20VOLTA%20REDONDA%20.%20COMPLETo.pdf. Acesso em: 15 jun. 2017.

ESKES, S. **III Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo.** 2013. Disponível em [http://www.abas.org/cimas/ivcimas/iiicimas/pt/apresentacoes/01\\_10\\_14h30\\_sander\\_eskes.pdf](http://www.abas.org/cimas/ivcimas/iiicimas/pt/apresentacoes/01_10_14h30_sander_eskes.pdf). Acesso em: 10 jan. 2019.

FAITA, F.; CORI, L.; BIANCHI, F.; ANDREASSI, M. G. Arsenic-Induced Genotoxicity and Genetic Susceptibility to Arsenic-Related Pathologies. **Int J Environ Res Public Health**, v. 10, n. 4, pp.1527-46, 2013.

FAO - FOOD STANDARDS PROGRAMME CODEX COMMITTEE ON CONTAMINANTS IN FOODS. **Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF.** Fifth session. The Hague, The Netherlands, FAO, 2011. 90 p. Disponível em: [http://www.fao.org/tempref/codex/meetings/cccf/ccc5/cf05\\_inf.pdf](http://www.fao.org/tempref/codex/meetings/cccf/ccc5/cf05_inf.pdf). Acesso em: 19 mar. 2020.

FERNANDO, A. L. **Fitorremediação por Miscanthus x giganteus de solos contaminados com metais pesados.** Eds. J. F. Santos-Oliveira. UNL. Lisbon: UNL, 2005.

FERREIRA, I. D.; MORITA, D. M. Biorremediação de solo contaminado por isobutanol, Bis-2-etil-hexilftalato e Di-isodeciltalato. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.36, n.2, p.643-652, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832012000200033>. Acesso em: 15 jul. 2018.

FERREIRA V. J. et al. Evaluation of the steel slag incorporation as coarse aggregate for road construction: technical requirements and environmental impact assessment. **J Clean Prod**, p.130:175–186, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.094>.

FREITAS, C. M. Avaliação de riscos como ferramenta para a vigilância ambiental em saúde. **Inf. Epidemiol. Sus**, v.11 n.4, 2002. <http://dx.doi.org/10.5123/S0104-16732002000400005>.

FIGUEIREDO, I. P. **Avaliação de emissões atmosféricas na indústria siderúrgica sob a ótica do controle e monitoramento: o caso da CSN**. 2016. 97 p. Graduação (Engenharia Ambiental) - Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GABARRÓN, M.; FAZ, A.; ACOSTA, J. A. Soil or dust for health risk assessment studies in urban environment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, p. v. 73, n. 3, p. 442-455, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0413-x>.

GABOS, M. B.; CASAGRANDE, G; ABREU, A. A.; PAZ-FERREIRO, J. Uso da matéria orgânica como mitigadora de solo multicontaminado e do girassol como fitoextratora. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.**, v.15, n.12, p.1298-1306, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662011001200012>.

GENCHI, G; CAROCCI, A.; LAURIA, G; SINICROPI, M. S.; CATALANO, A. Review Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 3, p. 679, 2020. <https://doi:10.3390/ijerph17030679>.

GERMANO, A. R. P. G. R. **Avaliação de riscos ambientais e ocupacionais**. 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade do Porto, Portugal. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59193/1/000145637.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2018.

HANEY JR., J. Development of an inhalation unit risk factor for cádmium. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 77, p. 175-183, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.03.003>.

HONG, M.F.; ZHANG, L.M.; TAN, Z.X.; HUANG, Q.Y. Effect mechanism of biochar's zeta potential on farmland soil's cadmium immobilization. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 26, n. 19, pp. 19738-19748, 2019.

HSU, C. Y. et al. Ambient PM 2.5 in the residential area near industrial complexes: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact. **Science of the Total Environment**, v. 590-591, p. 204-214, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.212>.

HU, W; NIU, Y.; ZHU, H.; DONG, K.; WANG, D.; LIU, F. Remediation of zinc-contaminated soils by using the two-step washing with citric acid and water-soluble chitosan. **Chemosphere**, v. 282, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131092>.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–129.** IARC, 2021. Disponível em: <file:///C:/Users/Bruna%20Pagliari/Desktop/Agents%20Classified%20by%20the%20IARC%20Monographs,%20Volumes%201%20to%2080%93129.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2021.

IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas (BDNAC).** IBAMA, 2017. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/component/content/article?id=724>. Acesso em: 30 nov. 2018.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. REVISTA BRASILEIRA DE ESTATÍSTICA. **R. Bras. Estat.**, Rio de Janeiro, v.73, n.237, p.1-145, IBGE, 2012.

IABr - INSTITUTO AÇO BRASIL. **Processo siderúrgico.** Copyright, IABr, 2015. Disponível em <http://www.acobrasil.org.br/site2015/processo.html>. Acesso em: 15 fev. 2017.

IABr - INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade.** IABr, 2018. Disponível em: <https://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aco-Brasil-Completo.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2020.

INEA - INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Avaliação de áreas contaminadas: Cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas.** Rio de Janeiro: INEA, 2015. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/Portal/Agendas/LicenciamentoAmbiental/Licenciamento-saiba-mais/GestaodeRiscoAmbientalTec/AvaliacaoAreasContaminadas/index.htm>>. Acesso em: 12 abr. 2017.

INEA - INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Ambiente multa CSN e pede à Justiça retirada de moradores de área contaminada por lixo tóxico.** Rio de Janeiro: INEA, 2013. Disponível em: [http://www.inea.rj.gov.br/Portal/Noticias/INEA\\_012254](http://www.inea.rj.gov.br/Portal/Noticias/INEA_012254). Acesso em: 12 jan. 2017.

INEA - INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Gerenciamento de áreas contaminadas do estado do Rio Janeiro: Cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas – 2ª Edição.** Rio de Janeiro: INEA, 2014. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zeww/mdi4/~edisp/inea0068530.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2017.

INEA - INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE. **Plano estadual de recursos hídricos do estado do rio de janeiro. Relatório gerencial.** Rio de Janeiro: INEA, 2014. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zeww/mdi4/~edisp/inea0071538.pdf>>. Acesso em: 12 jan. 2020.

IPEA - INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA E APLICADA. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais: INEA - Relatório de Pesquisa.** IPEA, 2012. Disponível em: [http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_industriais.pdf](http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927_relatorio_residuos_solidos_industriais.pdf). Acesso em: 22 mar. 2018.

IQBAL, J.; SHAH, M.H. Occurrence, risk assessment, and source apportionment of heavy metals in surface sediments from Khanpur Lake, Pakistan. **Journal of Analytical Science**

**and Technology**, v. 5, n. 28, 2014.

JENNINGS, A. A. Analysis of worldwide regulatory guidance values for the most commonly regulated elemental surfasse soil contamination. **Journal of Environmental Management**, v.118, n.30, p.72-95, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.032>.

JIA, Z.; LI, S.; WANG, L. Assessment of soil heavy metals for eco-environment and human health in a rapidly urbanization area of the upper Yangtze Basin. **Scientific Reports**, 8:3256, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21569-6>.

JURAS, I. A. G. M. **Os impactos da indústria no meio ambiente**. Câmara dos Deputados. 2015. Disponível em: [http://www2.camara.leg.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/areas-da-conle/tema14/impactos-da-industria-no-meio-ambiente\\_ilidia-juras\\_politicas-setoriais](http://www2.camara.leg.br/documentos-e-pesquisa/publicacoes/estnottec/areas-da-conle/tema14/impactos-da-industria-no-meio-ambiente_ilidia-juras_politicas-setoriais). Acesso em: 15 jan. 2017.

KE, X. et al. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching. **Chemosphere**, 255, p. 126690, 2020. [10.1016/j.chemosphere.2020.126690](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126690).

KLOTZ, K. et al. The health effects of aluminum exposure. **Dtsch Arztebl Int.**, v. 114, n. 39, pp. 653–659, 2017. <https://doi.org/10.3238/arztebl.2017.0653>.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: Cheng, H. H.; Bailey, G. W.; Green, R. E.; Spencer, W. F. Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling, Madison: **Soil Science Society of America**, p.51-7, 1990.

KUSIN, F. M.; AZANIA, N. N. M.; HASANA, S. N. M. S.; SULONGA, N. A. Distribution of heavy metals and metalloid in surface sediments of heavily mined area for bauxite ore in Pengerang, Malaysia and associated risk assessment. **ScienceDirect**, Catena v. 165, pp. 454–464, 2018.

LANGE, C. N. **Avaliação da contaminação de solos e água subterrânea por elementos potencialmente tóxicos em um patio de recolhimento de veículos. Estudo de caso: Ribeirão Pires, SP**, 2018, 145f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

LIEBER, R. R. O Princípio da precaução e a saúde no trabalho. **Saúde e Sociedade**, v.17, n.4, p.124-134, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0104-12902008000400013>.

LIMA, A. N. **Análise do monitoramento da contaminação ambiental do solo do aterro de resíduos sólidos urbanos encerrado de Seropédica**. 2015. 166 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/13920/1/54.pdf>. Acesso em: 13 abr. 2019.

LIMA, S. D. et al. Gerenciamento de áreas contaminadas por postos de combustíveis em Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. **Rev. Ambient.**, v.12, n.2., 2017. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1872>.

LUCENA, F. **CSN é multada por montanha de escória que ameaça abastecimento do Rio de Janeiro**. 2019. Disponível em: <https://diariodorio.com/csn-e-multada-por-montanha-de->

escoria-que-ameaca-abastecimento-do-rio-de-janeiro/. Acesso em: 20 jan. 2020.

LU, X. et al. Risk assessment of toxic metals in street dust from a medium-sized industrial city of China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 154-163, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.022>.

**MAGALHÃES, M. O. L. Avaliação do Potencial de Espécies de Eucalipto na Remediação de Áreas Contaminadas com Metais Pesados.** 2008. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. Disponível em: [http://www.ia.ufrj.br/cpac/arquivos/teses\\_dissert/62\\_Marcio\\_Osvaldo\\_Lima\\_Magalhaes\\_\(ME2008\).pdf](http://www.ia.ufrj.br/cpac/arquivos/teses_dissert/62_Marcio_Osvaldo_Lima_Magalhaes_(ME2008).pdf). Acesso em: 16 abr. 2021.

MAGALHÃES, M. O. L.; SOBRINHO, N. M. B. A.; DOS SANTOS, F. S.; MAZUR, N. Potencial de duas espécies de eucalipto na fitoestabilização de solo contaminado com zinco. **Rev. Ciênc. Agron.**, n. 42, v. 3, 2011.

MARQUES, M.; AGUIAR, C. R. C.; SILVA, J. J. L. S. Desafios técnicos e barreiras sociais, econômicas e regulatórias na fitorremediação de solos contaminados. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.35, n.1, p.1-11, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000100001>.

MCGOWEN, S.L.; BASTA, N.T.; BROWN, G.O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. **J. Environ. Qual.**, 30 (2), pp. 493-500, (2001).

MELO, É. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q.; SILVA, A. S. Disponibilidade e fracionamento de cd, pb, cu e zn em função do ph e tempo de incubação com o solo. **Ciênc. agrotec.**, v. 32, n. 3, p. 776-784, 2008.

MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E.; MAXIMIANO, A. M. S. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o Gerenciamento de áreas contaminadas**. 1<sup>a</sup> edição revisada (IPT e BNDES). 2014.

MOTUZOVA, G. V.; MINKINA, T. M.; KARPOVA, E. A.; BARSOVA, N. U.; MANDZHIEVA, S. S. Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 241-246, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.026>.

NALON, L. **Potencial do eucaliptona fitorremediação de um solo contaminado por chumbo**. 2008. 111 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Joboticabal, São Paulo. Disponível em: [https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/88310/nalon\\_l\\_me\\_jabo.pdf;jsessionid=92AFE14FA7A7D3BD7F4AB54665D37684?sequence=1](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/88310/nalon_l_me_jabo.pdf;jsessionid=92AFE14FA7A7D3BD7F4AB54665D37684?sequence=1). Acesso em: 16 abr. 2021.

NASCIMENTO, S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. **Eng. sanit. Ambient**, v. 11, n. 3, p. 196-202, 2006.

NATALE, W.; ROZANE, D. E.; PARENT, L. E.; PARENT, S. Acidez do solo e calagem em pomares de frutíferas tropicais. **Rev. Bras. Frutic.** v. 34 n. 4, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452012000400041>.

OGUNDELE, D. T.; ADIO, A. A.; OLUDELE, O. E. Heavy Metal Concentrations in Plants and Soil along Heavy Traffic Roads in North Central Nigeria. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 5, p. 334, 2015. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000334>.

OLIVEIRA, A. A. B. **Inventário das emissões atmosféricas na indústria siderúrgica.** 2014. 85 p. Graduação (Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10009328.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

OLIVEIRA, S. A. **Comportamento do chumbo em um solo típico de uma área de destruição de munição.** 2017. 144 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PACHECO, J. S. **Estudo sobre o uso da escória de aciaria de forno elétrico como agregado em misturas asfálticas.** 2017. 120 p. Graduação (Engenharia Civil) - Centro Universitário Univates, Rio Grande do Sul, Lajeado. Disponível em: <https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/1643/1/2017JacsonSamuelPacheco.PDF>. Acesso em: 20 jan. 2020.

PORTO, M. F. S.; MENEZES, M. A. C.; DIAS, A. P.; BÚRIGO, A. C. **Avaliação dos impactos socioambientais e de saúde em Santa Cruz decorrentes da instalação e operação da empresa TKCSA.** 2011. Disponível em: [http://www.epsjv.fiocruz.br/upload/d/Relatorio\\_TKCSA.pdf](http://www.epsjv.fiocruz.br/upload/d/Relatorio_TKCSA.pdf). Acesso em: 12 jul. 2017.

PÉREZ-ESTEBAN, J.; ESCOLÁSTICO, C.; MOLINER, A.; MASAGUER, A.; FERNÁNDEZ, J.R. Phytostabilization of metals in mine soils using Brassica juncea in combination with organic amendments. **Plant Soil**, 377, 97, 2013.

PERLROTH, N. H.; BRANCO, C. W. C. Current knowledge of environmental exposure in children during the sensitive developmental periods. **Jornal de Pediatria**, v. 93, n. 1, p. 17 – 27, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jped.2016.07.002>

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 4, p. 1342-1365, 2010. <https://doi.org/10.3390/ijerph7041342>.

PORFÍRIO, B.; GOMES, J.; JANISSEK, P. R. Avaliação de risco à saúde humana do aterro controlado de Morretes Human health risk assessment of the municipal solid waste landfill at Morretes. **Eng Sanit Ambient**, v.19, n.4, p. 441-452, 2014.

RAIS. **The Risk Assessment Information System.** 2017. Disponível em: <[https://rais.ornl.gov/tools/tox\\_profiles.html](https://rais.ornl.gov/tools/tox_profiles.html)>. Acesso em: 20 jan. 2021.

RAMOS, T. D. **Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis, RJ.** 2013. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/24556/1/658.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2019.

RIO DE JANEIRO. **Projeto de Lei Complementar nº 33/2013.** 2013. Disponível em: [http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4224287/4103827/ProjetodeLeiComplementar33\\_2013LUOS.pdf](http://www.rio.rj.gov.br/dlstatic/10112/4224287/4103827/ProjetodeLeiComplementar33_2013LUOS.pdf). Acesso em: 13 jul. 2018.

RINALDI, A.; DA SILVA, M. R. Química Degradação de BTEX em solo contaminado, através de processos oxidativos avançados, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e KMnO<sub>4</sub>. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** 2008. <http://sec.sjq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T0254-2.pdf>.

ROJAS, J. W. J. **Estudo de Remediação de Solo Contaminado por Borra Oleosa Ácida Utilizando a Técnica de Encapsulamento.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

SALL, M. L.; DIAW, A. K. D.; GNINGUE-SALL, D.; AARON, S. E.; AARON, J. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 29927–29942, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>.

SILVA, A. P. et al. **Estudo de avaliação de risco à saúde humana em localidades atingidas pelo rompimento da barragem do Fundão – MG.** 2019. São Paulo. 369 p.

SILVA, M. S. G. **Adsorção de cádmio e chumbo em solução aquosa por lama vermelha natural e com diferentes ativações.** 2015. 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual Paulista, Bauru. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/132704/000854252.pdf;jsessionid=8D52819E7239EE13F09DBEFE2F256756?sequence=1>. Acesso em: 15 ago. 2018.

SILVA, T. J.; HANSTED, F.; TONELLO, P. S.; GOVEIA, D. Fitorremediação de Solos Contaminados com Metais: Panorama Atual e Perspectivas de uso de Espécies Florestais. **Rev. Virtual Quim.**, n. 11, v. 1, no prelo, 2019.

SINGHAL, V. K.; DESWAL, B. S; SINGH, B. Study of skin and mucous membrane disorders among workers engaged in the sodium dichromate manufacturing industry and chrome plating industry. **Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 19, n. 3, p. 129-133, 2015. <https://doi: 10.4103/0019-5278.173994>.

SANTOS, R. M.; LEITE, S. G. F.; SOBRAL, L. G. S.; RIZZO, A. C. L. Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas – escala piloto. **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, Campinas, SP. Anais. Campinas: Centro de Tecnologia Mineral CETEM, 2007.

SCHMIDT, C. A. B. **Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs).** Rio de Janeiro: COAMB/FEN/UERJ, 2010. v. 1. Disponível em: <http://www.coamb.eng.uerj.br/download/coamb-RSGA-Volume-1.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2020.

SOUZA, L. A. et al. Tolerância e potencial fitorremediador de *Stizolobium aterrimum* associada ao fungo micorrízico arbuscular *Glomus etunicatum* em solo contaminado por chumbo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 35, n. 4, pp. 1441-1451, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000400038>.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Nickel adsorption by variable charge soils: effect of pH and Ionic strength. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 1, p. 207-220, 2011. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132011000100025>.

SÓCIO, S. A. et al. Doença de Wilson em crianças e adolescentes: diagnóstico e tratamento. **Revista Paulista de Pediatria**, v. 28, n. 2, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-05822010000200002>.

SUN, Z.; CHEN, J. Risk assessment of potentially toxic elements (PTEs) pollution at a rural industrial wasteland in an abandoned metallurgy factory in North China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, p. 85, 2018. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010085>.

TAN, J. et al. Chemical characteristics and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Lanzhou, China. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, pp. 1743-1752, 2017. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28618663>.

TAVARES, S. R. L. **Estudo de Caso – Aplicação das Técnicas de remediação**. 2013. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/983654/1/Cap4LivroCASilvioTavares.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2021.

TCE RJ - TRIBUNAL DE CONTAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. **Estudos socioeconômicos dos municípios do estado do Rio de Janeiro**. TCE RJ, 2016. Disponível em: [http://C:/Users/Bruna%20Pagliari/Downloads/Estudo%20Socioecon%C3%B4mico%202016%20-%20Volta%20Redonda%20\(1\).pdf](http://C:/Users/Bruna%20Pagliari/Downloads/Estudo%20Socioecon%C3%B4mico%202016%20-%20Volta%20Redonda%20(1).pdf). Acesso em: 20 mar. 2017.

**TECNICAL GUIDELINES for risk assessment of contaminated sites**. 2014. Disponível em: [https://english.mee.gov.cn/Resources/standards/Soil/Method\\_Standard4/201605/W020160506416578822108.pdf](https://english.mee.gov.cn/Resources/standards/Soil/Method_Standard4/201605/W020160506416578822108.pdf). Acesso em: 11/04/2020.

TSAFE, A. I; HASSAN, L. G.; SAHABI, D. M; ALHASSAN, Y.; BALA, B. M. Evaluation of heavy metals uptake and risk assessment of vegetables grown in Yargalma of Northern Nigeria. **Journal of Basic and Applied Scientific Research**, v. 2, n. 7, p. 6708-6714, 2012. ISSN 2090-4304.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Calculating upper confidence limits for exposure point concentrations at hazardous waste sites**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., OSWER 9285. 6-10, USEPA, 2002.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Guidelines of exposure assessment**. U.S. Environmental Protection Agency, Risk assessment forum, Washington, D.C., EPA/600/Z-92/001, USEPA, 1992.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System**. Environmental Protection Agency Region I, Washington DC 20460, USEPA IRIS 2011. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/>>. Acesso em: 21/10/2020.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk assessment.** USEPA, 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk>. Acesso em: 23 jan. 2021.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk assessment guidance for superfund, volume I: Human health evaluation manual (Part A), interim final.** Washington, DC.: USEPA, 1989. (EPA/ 540/1-89/003).

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk assessment guidance for superfund volume I: Human health evaluation manual (Part A).** Office of emergency and remedial response. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/1-89/002, USEPA, 1989.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk assessment guidance for superfund volume I: Human health evaluation manual (Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment).** U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/R/99/005, USEPA, 2004.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables.** Tables as of: May 2019.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil screening guidance: Technical background document.** U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/R95/128, USEPA, 1996.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Superfund public health evaluation manual.** U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/1-86/060, USEPA, 1986.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Superfund remedy report, 13th Edition** (EPA-542-R-10-1004). US Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC, USEPA, 2010.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Superfund remedy report, 15th Edition.** EPA – 542-R-17-001. Office of Land and Emergency Management. USEPA, 2017.

USP - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Processo de produção do aço.** USP, 2013. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/mod/resource/view.php?id=48695>. Acesso em: 12 jan. 2018.

XU, D.; FUA, R.; LIUA, H.; GUO, X. Current knowledge from heavy metal pollution in Chinese smeltercontaminated soils, health risk implications and associatedremediation progress in recent decades: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, 286, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.1249890959-6526>.

WANG, H. et al. Comparison of palygorskite and struvite supported palygorskite derived from phosphate recovery in wastewater for in-situ immobilization of Cu, Pb and Cd in contaminated soil. **J. Hazard Mater.**, 346, pp. 273-284, 2018.

WANG X.; LI, X.; YAN, X.; TU, C.; YU, Z. Environmental risks for application of iron and steel slags in soils in China: A review. **Pedosphere**, v. 31, n. 1, pp. 28–42, 2021.

WEIRICH, S. W. **Eucalipto e ectomicorizas para fitorremediação de solos contaminados com zinco**. 2013. 97 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria, Frederico Westphalen, Rio Grande do Sul.

WENG, L.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; LOFTS, S.; TIPPING, E.; RIEMSDIJK, W. H. V. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. **Environmental Science & Technology**, v.36, n.22, p.4804-4810, 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es0200084>.

ZEITOUNI, C. BERTON, R. S.; ABREU, C. A. Fitoextração de cádmio e zinco de um latossolo vermelho-amarelo contaminado com metais pesados. **Bragantia**, v. 66, n. 4, p. 649-657, 2007.

## ANEXO



STATUS	ID	TITLE	SUBMITTED	DECISIONED
ADM: Ambiente & Água, Revista ▪ Accept (21-Jun-2021) vol:16, iss:4	AMBIAGUA-2021-2696.R1	Risk of exposure to metals in soil contaminated by steel industry waste for a population in Volta Redonda, RJ <a href="#">View Submission</a>	07-Jun-2021	21-Jun-2021

### **Risk of exposure to metals in soil contaminated by steel industry waste for a population in Volta Redonda, RJ**

#### **ABSTRACT**

The aim of this study was to identify the risk of exposure to Zn, Ni, Cu, Cr, and Pb in the soil of a condominium for the health of the living population by different exposure routes. Six sampling points in three campaigns provided thirty-six soil samples, collected at two depths, one superficial, 0.20 m, and the other underground, between 2.00 and 3.00 m. The results show that the levels of metals in the condominium's soil are in general high. Children cannot be exposed to the same doses as adults since they are more susceptible and risk further damage to health. The non-carcinogenic risk based on the hazard quotient (HQ) and the health index (HI) values for each exposure pathway and for each metal were observed to be less than (<) 1. The results showed an immediate carcinogenic risk by chromium ingestion for children. Nevertheless the combined effect for each exposure pathway (TCRI) for adults is close to becoming unacceptable after exposure to Cr by ingestion. The result suggests that contamination by metals is more likely to occur among children than adults at similar exposure levels. Thus, the condominium built on an area contaminated by steel industry waste raises concern, requiring the continuous monitoring of its population.

**Keywords:** environment pollution, industrial waste, metals, soil, steel industry.

### **Risco da exposição a metais em solo contaminado por resíduos da indústria siderúrgica para uma população em Volta Redonda, RJ**

#### **RESUMO**

O objetivo desse estudo foi identificar o risco de exposição ao Zn, Ni, Cu, Cr e Pb no solo de um condomínio para a população residente por diferentes vias de exposição. Seis pontos de amostragem em três campanhas forneceram trinta e seis amostras de solo, coletadas em duas profundidades, uma superficial, 0,20 m, e outra subterrânea entre 2,00 e 3,00 m. Os resultados mostram que os níveis de metais no solo do condomínio são em geral elevados. As crianças não podem ser expostas à mesma dose que os adultos, uma vez que são mais suscetíveis e podem ter maiores danos na saúde. O risco não cancerígeno com base no quociente de risco

(QR) e nos valores do índice de saúde (IS) para cada via de exposição e para cada metal foram observados como sendo menores que (<) 1. Os resultados mostraram um risco carcinogênico imediato pela ingestão de cromo em crianças. No entanto, o efeito combinado para cada via de exposição (TCRI) para adultos está perto de se tornar inaceitável após a exposição ao Cr por ingestão. Os resultados sugerem que em níveis de exposição semelhantes, as crianças terão maior probabilidade de contaminação por metais do que os adultos. Desta forma, o condomínio construído sobre área contaminada por resíduos da indústria siderúrgica gera preocupação, devendo essa população ser monitorada.

**Palavras-chave:** indústria siderúrgica, metais, poluição ambiental, resíduos industriais, solo.

## 1. INTRODUCTION

The socio-environmental impacts caused by the steel industry have fostered scientific discussions and research on the relationship between humans and the environment, as well as its consequences on a global scale (Masindi; Muedi, 2018).

The production processes in the steel industry release a wide variety of hazardous chemicals, posing high risks for the environment and consequently to the health of living beings (Rosenfeld; Feng, 2011). Thus, this type of industry can generate several occupational and socio-environmental risks. It demands a high amount of energy to process input products and obtain steel which generates a large amount of waste, such as dust, blast furnace mud, steelmaking slag, coal fines, etc. (Cetem, 2013a).

The steel industry releases several substances into the atmosphere, soil, and water, such as particulate matter (PM), nitrogen (NO<sub>x</sub>) and sulfur oxides (SO<sub>x</sub>), carbon monoxide (CO), metals, aromatic compounds, dioxins, furans, benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX), and polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) (Lawton et al., 2014; Hsu et, al., 2017).

The release of these substances are mainly during the transport and storage of raw materials (charcoal and ore), vehicle traffic, coconut shell charcoal production (loading, coking, oven pushing, and steam generation), sintering (sintering machine), blast furnace (air blowing and heating), steelmaking, casting, and thermoelectric power station (Cetem, 2013a).

During blast furnace operation, suspended solids (SS), zinc (Zn), cyanides, and fluorides contaminate effluents. Burning coal for energy produces toxic effluents, including mercury (Hg), vanadium (V), cadmium (Cd), arsenic (As), and lead (Pb). Likewise, steel refining causes effluents to have high concentrations of suspended solids, oils, and metals such as copper (Cu), lead (Pb), chromium (Cr), and nickel (Ni). The solid waste resulting from steel production are oils and greases, blast furnace slag, coal fines, gas cleaning sludge, and dust (Cetem, 2013a; Motuzova et al., 2014).

Steelmaking slag is an important metallurgical solid waste whose chemical composition may vary according to the raw material used, production process, conversion coating, type of steel produced, and slag cooling and storage, forming calcium silicates and ferrites combined with cast-iron oxides, aluminum, manganese, calcium, magnesium, among other chemical substances (Zhang et al., 2014). The solid waste generated in the process of steelmaking must be treated before its disposal since even steelmakers with effluent treatment plants cannot eliminate pollutants, only transfer them, transforming effluents into solid waste (Cetem,

2013a).

Volta Redonda is home to one of Latin America's largest steel companies. However, a series of irregularities reports have attracted the attention of the media and the Federal Public Ministry since its inauguration. This company donated a plot of land to the employees for building a condominium. Until then, the steelmaker had used this land to dispose of tons of hazardous waste, neglecting regulations and environmental licensing processes (Brasil, 2012; Cetem, 2013b). The company has deposited large amounts of steel slag on the site next to the houses since that time. Not only was the condominium built over industrial waste, but it also locates within less than 30 meters from the area currently used for storing and processing steelmaking slag (Brasil, 2015). Nowadays, a 30-meter-high "pile" of waste outgrows the site's walls, and it is less than 50 meters from the Paraíba do Sul River.

For this study, we selected the elements zinc, nickel, copper, chromium, and lead due to their widespread use within the steel industry and their toxicity. Although an essential element in the human body, zinc levels above the maximum permissible limits may induce hematological, respiratory, gastrointestinal, neurological, immunological, dermal, ocular, and systemic effects (Plum et al., 2010). Accumulation of Ni and our compounds in the body through chronic exposure can affect the cardiovascular and respiratory systems, skin, liver and induce genotoxic, teratogenic, and carcinogenic effects (Soares et al., 2011; Genchi et al., 2020). Like zinc, copper is an essential element for human beings. However, levels above the maximum permissible limits may induce neurological, psychiatric, hematological, or hepatic effects (Sócio et al., 2010). Chromium is an important causative agent of contact dermatitis among workers, and it can also cause chronic skin ulcers and nasal septum perforations due to its corrosive properties. Trivalent chromium is an essential nutrient in humans, whereas chronic exposure to Cr (VI) compounds is mainly associated with carcinogenic effects (Singhal et al., 2015). Lead is a highly toxic metal, even at trace exposure levels, responsible for severe damage to the nervous, hematological, renal, cardiovascular, gastrointestinal, and reproductive systems (Sall et al., 2020). The International Agency for Research on Cancer (IARC) classifies chromium (Cr) and nickel (Ni) as Group 1, carcinogenic to humans, being mainly associated with lung, nasal, and nasopharyngeal cancer. In turn, lead (Pb) is categorized as Group 2A, probably carcinogenic to humans, as the only evidence in animals is conclusive. Metals demonstrate a high tendency to bioaccumulate in the environment. These elements often exist at low concentrations, but anthropic activities commonly induce high concentration levels (Iarc, 2012).

This study aimed to estimate the risk to human health through multi-pathway exposure routes caused by metal concentrations (Zn, Ni, Cu, Cr, and Pb) in soil samples from non-waterproofed public areas in a condominium of Volta Redonda - RJ.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Study area**

The evaluated site was a condominium in Volta Redonda, a municipality in the Vale do Paraíba microregion, Southern Rio de Janeiro ( $182,483 \text{ Km}^2$ ), on the Rio - São Paulo axis. The Paraíba do Sul River crosses the municipality, flows west to east, and is the primary source of water supply for more than 12 million people in the state, among which 85% are

metropolitan region residents. The region's upland areas present deep, acidic clay soils with low porosity; in turn, lowland areas at the riverbanks are predominantly composed of fertile soils rich in organic matter. The municipality has a population of 257,803 inhabitants, with 1,412.75 inhabitants per Km<sup>2</sup>. The condominium is located in the Santo Agostinho neighborhood – in the east part of the municipality, between the right Paraíba do Sul riverbank and the Lúcio Meira highway (BR-393). It consists of 808 properties, divided into eight blocks, with approximately 3,000 dwellers. According to INEA, the area is classified as a contaminated area under intervention (ACI) (Inea, 2014; Brasil, 2012; Brasil, 2015).

## 2.2. Soil sampling

Approximately 4-meter-high walls separate the condominium blocks. All sidewalks, streets, backyards, blocks, and squares were waterproofed so the population would not have direct contact with the soil. The collection of superficial and underground soil samples in non-waterproofed public areas of the condominium contributed to analyzing the area's current situation, mainly in its surroundings, considering the distance from the steelmaking slag landfill.

Soil sampling took place at the same six points in three campaigns (Figure 1). The points were georeferenced, and soil surface samples ("A") were collected at an average depth of 0.20 m, and underground samples ("B") at a mean depth ranging between 2.00 and 3.00 m, depending on the water level. During collection and transport to the laboratory, samples were kept in duly identified glass bottles (1000 mL) and refrigerated-stored in a thermal box at 4°C.

The first campaign was carried out on a sunny day in June 2018 with a temperature of 32°C. Although the rains are constant in the city regardless of the season, one of the driest months in Volta Redonda is June. The average wind speed was 13.2 km h<sup>-1</sup> in the north-northeast direction.



**Figure 1.** Soil samples collection points in the Volta Redonda condominium. Source: Google Earth, 2019.

The two other campaigns were executed in September 2019 and May 2020. In both samplings, the days were cloudy. In September, the climate conditions were a temperature equal to 20°C and an average wind speed of 9.2 km h<sup>-1</sup> in the south direction. The sampling in

May experienced intermediate conditions with a temperature of 25°C an average wind speed of 10.5 km h<sup>-1</sup> in the north direction.

The land slope causes the water to seep through the condominium waterproofed canals (streets, sidewalks, squares, blocks) towards the Paraíba do Sul River during rainfall periods. Sampling points were delimited based on the fluid contamination path during precipitation and the distance from the steelmaking slag landfill, considering those closer to the “pile” (Points 2 and 3), intermediate points (Points 1 and 4), and those further away (Points 5 and 6). A shell-type hand auger (Abnt, 2007) of 4" nominal diameter performed the soil sampling.

### 2.3. Experimental

A laboratory certified by the State Environmental Institute (INEA)/RJ analyzed the samples, where a Perkin Elmer (Norwalk, CT., USA) Optima 8300 ICP OES spectrometer performed the measurements of the metals of interest (Zn, Ni, Cu, Cr, and Pb) according to the SM-3120B method (Rice et al., 2012).

A mixture of nitric and hydrochloric acids digested the soil samples, and the solution heated to a reduction in volume. Then, filtration was carried out, and deionized water completed the volume. After the digestion process of the samples, the ICP OES performed the determination of the total metal content. The acid digestion used as a pretreatment followed the EPA Method 3005A - “Acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy”. Calibration curves were prepared using blank samples spiked with adequate micro-volumes of the standard solutions for each metal, and laboratory-made reference materials checked the accuracy of the procedure. Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of the method were 0.07 and 0.25 mg Kg<sup>-1</sup>, respectively.

### 2.4. Health risk

The potential carcinogenic and non-carcinogenic risks that may arise from the exposure of adults and children living in the study area to metals in the soil were determined by combining exposure pathways. These risk pathways involve acceptable daily intake (ADI) of metals (mg Kg<sup>-1</sup>) through ingestion (Ing), inhalation (Inal), or dermal exposure (Derm) using the methods described in Equations 1 to 3 (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

$$\text{ADI}_{\text{Ing}} = \frac{C_{\text{Soil}} \times R_{\text{Ing}} \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^6} \quad (1)$$

$$\text{ADI}_{\text{Inal}} = \frac{C_{\text{Soil}} \times R_{\text{Inal}} \times EF \times ED}{BW \times AT \times PEF} \quad (2)$$

$$\text{ADI}_{\text{Derm}} = \frac{C_{\text{Soil}} \times SS \times DSAF \times DAF \times EF \times ED}{BW \times AT \times 10^6} \quad (3)$$

ADI<sub>Ing</sub> represents ingestion pathway, ADI<sub>Inal</sub> inhalation, and ADI<sub>Derm</sub> dermal contact. Other parameters and their corresponding functions are described in Table 1. The exposure factors used in this study are based on the study carried out by Gabarrón et al. (2017).

**Table 1.** Exposure factors used to identify health risk through different soil exposure pathways.

Factors	Unit	Children	Adults	References
Soil concentration ( $C_{\text{Soil}}$ ) - 95% confidence limit (UCL)	mg Kg <sup>-1</sup>	The maximum value of the arithmetic mean in the 95% confidence interval		(Usepa, 1992)
Ingestion rate ( $R_{\text{Ing}}$ )	mg day <sup>-1</sup>	200	100	(Usepa, 2002) (Gabarrón et al., 2017).
Exposure frequency (EF)	days year <sup>-1</sup>	122	122	
Exposure duration (ED)	Years	6	24	(Usepa, 2002)
Body weight (BW)	Kg	15	70	(Usepa, 1986)
Average time (AT)				
Carcinogens	Days	70 x 365	70 x 365	(Usepa, 1989)
Non-carcinogens		DE x 365	DE x 365	
Inhalation rate ( $R_{\text{Inal}}$ )	m <sup>3</sup>	7.6	20	Children (Lu et al., 2014); Adults (Usepa, 1986)
Particulate emission factor (PEF)	m <sup>3</sup> Kg <sup>-1</sup>	1.32 x 10 <sup>9</sup>	1.32 x 10 <sup>9</sup>	(Usepa, 1996)
Skin surface (SS)	cm <sup>-2</sup>	8000	5700	
Dermal soil absorption factor (DSAF)	mg cm <sup>-2</sup>	0.2	0.07	(Usepa, 2004)
Dermal absorption factor (DAF)	-	0.001	0.001	

Source: Gabarrón et al., 2017; Lange, 2018.

The hazard quotient (HQ) was used to analyze the potential non-carcinogenic effect of metals in soil samples, relating ADI with its reference dose (RfD) (Table 2) for each exposure and contaminant pathway (c), as described in Equation 4 (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

$$\text{HQ} = \text{ADI}_c / \text{RfD}_c \quad (4)$$

**Table 2.** Each metal reference dose (RfD, mg Kg<sup>-1</sup>) and cancer slope factor (CSF) by exposure pathway.

	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb
RfD <sub>Ing</sub>	3.00E-01	2.00E-02	4.00E-02	3.00E-03	3.50E-03
RfD <sub>Inal</sub>	3.00E-01	6.00E-06	4.00E-02	2.86E-05	3.50E-03
RfD <sub>Derm</sub>	3.00E-01	8.00E-04	4.00E-02	7.50E-05	7.00E-03
CSF <sub>Ing</sub>	-	-	-	5.00E-01	8.50E-03
CSF <sub>Inal</sub>	-	9.80E+00	-	4.10E-01	4.20E-02
CSF <sub>Derm</sub>	-	9.80E+00	-	2.00E-01	8.50E-03

Source: Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019.

As described in Equation 5, the health index (HI) for various contaminants, expressed as HQ sum for each contaminant (c), describes the non-carcinogenic cumulative effect of their combination in soil samples (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

$$\text{HI} = \sum \text{HQ}_c = \text{HQ}_{\text{Ing}} + \text{HQ}_{\text{Inal}} + \text{HQ}_{\text{Derm}} \quad (5)$$

The cancer risk index (CRI) represents the likelihood of an individual developing any cancer throughout his or her lifetime and is calculated by combining ADI with each contaminant (c) cancer slope factor (CSF). Equation 6 describes such an index (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

$$\text{CRI} = \text{ADI}_c \times \text{CSF}_c \quad (6)$$

HQ or HI < 1 indicates no associated risk; that is, the exposed population is unlikely to present any adverse health effect. In turn, HQ or HI > 1 raise genuine concern. CRI is considered negligible if  $< 10^{-6}$ , acceptable or tolerable if  $10^{-6} < \text{CRI} < 10^{-4}$ , and high if  $> 10^{-4}$  (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

Equation 7 provides a complete picture of an individual's lifelong cancer risk by combining all metals and exposure pathways (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

$$\text{TCRI} = \sum \text{TCRI}_c = \text{CRI}_{\text{Ing}} + \text{CRI}_{\text{Inal}} + \text{CRI}_{\text{Derm}} \quad (7)$$

TCRI represents the combined effect for each exposure pathway, TCRI<sub>c</sub> is the combined effect for each exposure pathway and each contaminant (c), CRI<sub>Ing</sub> exposure by ingestion, CRI<sub>Inal</sub> by inhalation, and CRI<sub>Derm</sub> by dermal contact.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Metal concentrations in soils

Table 3 shows averages and standard deviations for Zn, Ni, Cu, Cr, and Pb concentrations in soil samples from non-waterproofed public areas of a condominium in Volta Redonda - RJ.

**Table 3.** Average ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) and standard deviation for metals concentration in soil samples of a residential condominium in Volta Redonda, RJ.

Samples	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb
P-1A	$130.5 \pm 95.7$	$13.3 \pm 4.7$	$17.0 \pm 5.7$	$55.5 \pm 27.3$	$21.1 \pm 12.7$
P-1B	$100.3 \pm 32.7$	$14.8 \pm 1.3$	$20.2 \pm 3.9$	$38.6 \pm 7.5$	$25.3 \pm 9.0$
P-2A	$111.2 \pm 53.5$	$20.3 \pm 9.1$	$28.1 \pm 11.0$	$47.7 \pm 6.0$	$18.0 \pm 1.8$
P-2B	$71.5 \pm 23.7$	$14.2 \pm 6.1$	$20.7 \pm 9.5$	$39.3 \pm 6.2$	$19.6 \pm 10.8$
P-3A	$74.6 \pm 23.1$	$13.8 \pm 2.6$	$11.8 \pm 10.1$	$70.5 \pm 24.8$	$12.2 \pm 4.2$
P-3B	$82.2 \pm 41.9$	$14.0 \pm 2.7$	$18.5 \pm 5.6$	$85.5 \pm 46.1$	$21.8 \pm 14.9$
P-4A	$63.8 \pm 26.9$	$10.6 \pm 8.5$	$21.1 \pm 17.5$	$51.2 \pm 19.5$	$18.7 \pm 6.5$
P-4B	$45.5 \pm 42.7$	$8.7 \pm 5.2$	$13.8 \pm 6.8$	$45.5 \pm 1.5$	$20.1 \pm 7.0$
P-5A	$80.1 \pm 30.8$	$7.7 \pm 0.9$	$14.7 \pm 8.0$	$36.7 \pm 9.3$	$23.2 \pm 4.3$
P-5B	$69.1 \pm 26.3$	$7.6 \pm 0.4$	$13.0 \pm 4.1$	$29.5 \pm 4.4$	$21.7 \pm 9.5$
P-6A	$36.3 \pm 10.0$	$8.4 \pm 3.4$	$12.3 \pm 8.4$	$41.7 \pm 10.1$	$14.7 \pm 2.4$
P-6B	$51.2 \pm 22.0$	$7.0 \pm 5.7$	$11.2 \pm 10.3$	$30.1 \pm 12.5$	$54.3 \pm 75.9$

Resolution nº. 420/2009, from the National Environment Council (NEC) in Brazil, establishes three classes of guiding values for soils, the quality reference value (QRV), the prevention value (PV), and the intervention value (IV). QRV is the concentration of a certain substance, which defines soil as clean, used as a reference in the prevention and control of contamination. PV is the concentration above which harmful changes in soil quality can occur, with consequences for humans and animals, and preventive measures against contamination must be used. Finally, IV is the concentration above which there are potential risks to human health. However, each state establishes its own QRV. The Company of Technology and Basic Sanitation of the State of São Paulo (Cetesb) prepared a list with guiding values for the concentration of metals, among others, in soil, which will be used for comparing since they are the same as NEC, except the QRV (Cetesb, 2016).

To obtain the human health risk indices after the exposure to the contaminated soil by

any exposure pathway, metal concentrations in the surface soil were also compared to permissible levels (PL) in food for human consumption. PL for agricultural soils could be harmful to human health in case of ingestion, inhalation, or contact with the skin (Tóth et al., 2016; Bwatanglang et al., 2019).

Zinc average concentration in surface samples ranged from 36.3 to 130.5 mg Kg<sup>-1</sup>, much higher than those established by the Food and Agriculture Organization/World Health Organization (Fao/Who, 2011), of 2.0 mg Kg<sup>-1</sup>, as well as the QRV (60 mg Kg<sup>-1</sup>) and PV (86 mg Kg<sup>-1</sup>) from Cetesb, except point 6A (Cetesb, 2016). A study carried out in the cities of Mariana and Barra Longa, Minas Gerais State, assessed the health impacts of Fundão Dam breach-derived metals using surface soil samples. The authors found zinc concentration to range from 0.01 to 18.62 mg Kg<sup>-1</sup> in Mariana and 0.01 to 32.35 mg Kg<sup>-1</sup> in Barra Longa, values well below those found in the condominium (Silva et al., 2019). In Nigeria, a study was conducted to investigate the health impacts of traffic-derived metals using surface soil samples. The authors found zinc concentration to range from 6.72 to 13.57 mg Kg<sup>-1</sup>, also values well below those found in the condominium (Bwatanglang et al., 2019). However, two other studies also conducted in Nigeria reported much higher concentration levels. One of the research (Tsafé et al., 2012) found values equal to 68.91 mg Kg<sup>-1</sup>, while the other (Ogundele et al., 2015) obtained a zinc concentration range between 30.8 and 219.23 mg Kg<sup>-1</sup>, similar to or higher than the findings in Volta Redonda.

The Fao/Who (2011) has established a value of 0.20 mg Kg<sup>-1</sup> for nickel concentration, much lower than those found in surface samples ranging from 7.7 to 20.3 mg Kg<sup>-1</sup>. On the other hand, CETESB has established QRV and PV equal to 13 and 30 mg Kg<sup>-1</sup> (Cetesb, 2016), respectively, which means that the levels found in such samples are following the legislation. Nickel values reported in both studies from MG, Mariana (0.05 to 4.59 mg Kg<sup>-1</sup>) and Barra Longa (0.005 to 13.49 mg Kg<sup>-1</sup>), and the other from Nigeria (1.83 to 14.87 mg Kg<sup>-1</sup>) were similar to or lower than those found in the condominium (Silva et al., 2019; Ogundele et al., 2015). Another research also developed in Nigeria found nickel concentration in surface soil samples ranging from 0.16 to 0.42 mg Kg<sup>-1</sup>, values well below those present in the condominium (Bwatanglang et al., 2019).

The average copper concentration in surface samples was much higher than 0.20 mg Kg<sup>-1</sup> established by the Fao/Who (2011), but well below 35 (QRV) and 60 mg Kg<sup>-1</sup> (PV) accepted by CETESB (CETESB, 2016), ranging from 11.8 to 28.1 mg Kg<sup>-1</sup>. The studies conducted in Mariana and Barra Longa also reported copper concentrations below those found in the condominium. The copper concentrations ranged from 0.002 to 8.29 mg Kg<sup>-1</sup> in Mariana and 0.002 to 10.32 mg Kg<sup>-1</sup> in Barra Longa (Silva et al., 2019). Copper concentrations (0.14 to 0.17 mg Kg<sup>-1</sup>) in another research from Nigeria were well below those found in the condominium (Bwatanglang et al., 2019). In turn, another investigation from the same country reported a concentration range between 4.83 and 80.13 mg Kg<sup>-1</sup> (Ogundele et al., 2015), values similar and much higher than our results.

Chromium average concentration in surface samples ranged from 36.7 to 70.5 mg Kg<sup>-1</sup>. According to Cetesb, QRV is equal to 40 mg Kg<sup>-1</sup>, while PV is 75 mg Kg<sup>-1</sup> (Cetesb, 2016). Therefore, the levels in such samples comply with the current legislation. On the other hand, those values are much higher than 0.50 mg Kg<sup>-1</sup>, accepted by the Fao/Who (2011). Two studies carried out in Nigeria reported chromium levels lower than those found in the

condominium. Their results were equal to 16.73 mg Kg<sup>-1</sup> (Tsafé et al., 2012) and ranged from 0.01 and 0.07 mg Kg<sup>-1</sup> (Bwatanglang et al., 2019). However, another reported chromium concentrations between 10.57 and 77.10 mg Kg<sup>-1</sup> (Ogundele et al., 2015), comprising lower, similar, and higher values than in the current research.

Lead average concentrations in surface samples ranged from 12.2 to 23.2 mg Kg<sup>-1</sup>, which is also according to the QRV (17 mg Kg<sup>-1</sup>) and PV (72 mg Kg<sup>-1</sup>) (Cetesb, 2016). However, these values are much higher than those established by Fao/Who (2011), 0.35 mg Kg<sup>-1</sup>. In Mariana and Barra Longa, lead levels found were similar and lower than those from Volta Redonda. In such cities, lead concentrations varied from 0.005 to 12.63 mg Kg<sup>-1</sup> in the former and 0.005 to 8.47 mg Kg<sup>-1</sup> in the last one (Silva et al., 2019). Three studies in Nigeria assessed the lead concentration in surface soil samples. All samples presented an average concentration of  $0.86 \pm 0.06$  mg Kg<sup>-1</sup> in one of them, well below that found in the condominium (Bwatanglang et al., 2019). However, the other two reported values, 29.66 mg Kg<sup>-1</sup> (Tsafé et al., 2012) and a concentration range from 24 to 157.66 mg Kg<sup>-1</sup> (Ogundele et al., 2015), higher than in Volta Redonda.

### 3.2. Health risk indices

Table 4 presents the acceptable daily intake (ADI) by metal and exposure pathway for adults and children. In turn, Tables 5 and 6 highlight the possible non-carcinogenic and carcinogenic risks for Zn, Ni, Cu, Cr, and Pb in superficial soil samples from a condominium in Volta Redonda by different exposure pathways (ingestion, inhalation, and dermal).

**Table 4.** Acceptable daily intake (mg Kg<sup>-1</sup>) by metal and exposure pathway for adults and children in a Volta Redonda condominium.

	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb
C <sub>Soil</sub> (95% UCL)	1,07E+02	1,53E+01	2,25E+01	5,92E+01	2,10E+01
Adults					
ADI <sub>Ing</sub>	5,11E-05	7,31E-06	1,07E-05	2,83E-05	1,00E-05
ADI <sub>Inal</sub>	7,74E-09	1,11E-09	1,63E-09	4,29E-09	1,52E-09
ADI <sub>Derm</sub>	2,04E-07	2,91E-08	4,29E-08	1,13E-07	4,00E-08
Children					
ADI <sub>Ing</sub>	4,77E-04	6,82E-05	1,00E-04	2,64E-04	9,36E-05
ADI <sub>Inal</sub>	1,37E-08	1,96E-09	2,89E-09	7,60E-09	2,69E-09
ADI <sub>Derm</sub>	3,81E-06	5,45E-07	7,89E-08	2,11E-06	7,49E-07

C<sub>Soil</sub>: Soil concentration; UCL: Upper confidence limit; ADI<sub>Ing</sub>: Acceptable daily intake by ingestion; ADI<sub>Inal</sub>: Acceptable daily intake by inhalation; ADI<sub>Derm</sub>: Acceptable daily intake by dermal.

Based on the exposure factors listed in Table 1, we found the ADI by metal and exposure pathway (Table 4) for adults and children to be lower than the reference dose (RfD) (Table 2). The acceptable daily intake for the three pathways increased in the following order: ADI<sub>Inal</sub> < ADI<sub>Derm</sub> < ADI<sub>Ing</sub> for adults and children. Comparing the ADI for children and adults shows that the acceptable daily intake for children is lower by ingestion and dermal, which means that this age group is more susceptible to these routes. The acceptable dose intake for adults will already pose a risk to the health of children. The studies conducted in Nigeria and São Paulo reported the same results, finding children more susceptible to a higher level of

exposure dose than adults (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

**Table 5.** Non-carcinogenic hazard quotient (HQ) by metal and exposure pathway for adults and children in a Volta Redonda condominium.

	Zn	Ni	Cu	Cr	Pb
Adults					
HQ <sub>Ing</sub>	1,70E-04	3,66E-04	2,68E-04	9,43E-03	2,86E-03
HQ <sub>Inal</sub>	2,58E-08	1,85E-04	4,08E-08	1,50E-04	4,34E-07
HQ <sub>Derm</sub>	6,80E-07	3,64E-05	1,07E-06	1,51E-03	5,71E-06
HI	1,71E-04	5,87E-04	2,69E-04	1,11E-02	2,86E-03
Children					
HQ <sub>Ing</sub>	1,59E-03	3,41E-03	2,50E-03	8,80E-02	2,67E-02
HQ <sub>Inal</sub>	4,57E-08	3,27E-04	7,23E-08	2,66E-04	7,69E-07
HQ <sub>Derm</sub>	1,27E-05	6,81E-04	1,97E-06	2,81E-02	1,07E-04
HI	1,60E-03	4,42E-03	2,50E-03	1,16E-01	2,69E-02

HQ<sub>Ing</sub>: Hazard quotient by ingestion; HQ<sub>Inal</sub>: Hazard quotient by inhalation; HQ<sub>Derm</sub>: Hazard quotient by dermal; HI: Health index.

As described in Table 5, the results obtained for the non-carcinogenic hazard quotient (HQ) for adults and children indicated the oral route as a significant contributor to the total risk, followed by dermal absorption and inhalation of soil particles. The exception was Ni in adults, whose inhalation route contributed more than the dermal. The sum of the respective HQ values by route of exposure resulted in a health index (HI) < 1 for all exposure pathways in adults and children. Therefore, health risks are not expected to occur. However, the HI results obtained for children were about an order of magnitude higher than those obtained for adults, indicating that exposure to metals poses a greater risk to children's health. The decreasing order of HI observed was Cr > Pb > Ni > Cu > Zn for both receptors. A study developed in São Paulo reported the same findings, whereby children presented higher values in all exposure routes (Lange, 2018).

**Table 6.** Cancer risk index (CRI) by metal and exposure pathway for adults and children in a Volta Redonda condominium.

	Ni	Cr
Adults		
CRI <sub>Ing</sub>	-	1,42E-05
CRI <sub>Inal</sub>	1,09E-08	1,76E-09
CRI <sub>Derm</sub>	2,85E-07	2,26E-08
TCRI	2,96E-07	1,42E-05
Children		
CRI <sub>Ing</sub>	-	1,32E-04
CRI <sub>Inal</sub>	1,92E-08	3,12E-09
CRI <sub>Derm</sub>	5,34E-06	4,22E-07
TCRI	5,36E-06	1,32E-04

CRI<sub>Ing</sub>: Cancer risk index by ingestion; CRI<sub>Inal</sub>: Cancer risk index by inhalation; CRI<sub>Derm</sub>: Cancer risk index by dermal; TCRI: Combined effect for each exposure pathway

Table 6 shows the cancer risk index (CRI) for adults and children. The CRI was only calculated for chromium and nickel since both are classified as Group 1, carcinogenic to humans, by IARC. We did not evaluate lead as it belongs to Group 2A, probably carcinogenic to humans (Iarc, 2012). Only the total chromium concentration was determined in the soil samples. However, as Cr<sup>6+</sup> is present in steel slag and is more stable than Cr<sup>3+</sup> in the environment (Atsdr, 2012), we assume that all chromium is VI following the precautionary principle (Lieber, 2008). The chromium cancer risk was analyzed considering all exposure pathways, whereas only inhalation and dermal contact were considered for Ni, as the cancer slope factor (CSF) for ingestion was not estimated in the literature. The CRI is considered negligible if  $< 10^{-6}$ , acceptable or tolerable if  $10^{-6} < \text{CRI} < 10^{-4}$ , and high if  $> 10^{-4}$  (Lange, 2018; Bwatanglang et al., 2019). According to Table 6, only the CRI<sub>Ing</sub> for children is above  $10^{-4}$  (1.32E-04) for chromium, which is an unacceptable risk. Although CRI<sub>Ing</sub> for chromium in adults is (1.42E-05), within the tolerable range, the combined effect for each exposure pathway (TCRI) will undoubtedly exceed  $10^{-4}$  after exposure to other carcinogens (volatile organic compounds) present at the site. The TCRI obeyed the following order for both age groups, Cr > Ni, and showed a likelihood of carcinogenic risk by ingestion in adults (1.42E-05) and potential risk by ingestion in children (1.32E-04), both with chromium. The authors of the study in São Paulo also found a potential risk for Cr by ingestion in children (1.14E-04) (Lange, 2018). A health risk assessment in Nigeria also attributed the potential cancer risk to Cr exposure by ingestion in children (Bwatanglang et al., 2019).

Children are more susceptible to health risks compared to adults, as they differ concerning physiology, metabolism, growth, development, and behavior (Perlroth; Branco, 2017). The vulnerability of children compared to adults, as observed in the ingestion pathway, may be related to higher ingestion rates per unit of body weight, in which the unintentional oral contact with contaminated soils is an additional contributing factor for their increased susceptibility (Lange, 2018; Sun; Chen, 2018; Bwatanglang et al., 2019). Children have more excellent absorption of contaminants through the gastrointestinal tract. The metabolic rate of children is faster, so they digest their meals more quickly than adults. Because they are in the process of growing, their organs have not yet fully developed; even relatively small amounts can cause irreversible damage (Perlroth; Branco, 2017). Our findings regarding TCRI were in line with those reported in the literature (Lange, 2018; Sun; Chen, 2018; Bwatanglang et al., 2019), which found exposure by ingestion to be the major contributor to cancer in children. These authors also found the ingestion of dust or soil with high metals concentration to increase metals level in children's blood (Lange, 2018; Sun; Chen, 2018; Bwatanglang et al., 2019).

#### **4. CONCLUSIONS**

A continuous exposure assessment of this population through biological and environmental monitoring is necessary since levels of metals (Zn, Ni, Cu, Cr, Pb) in the soil of the Condominium are in general high.

Children cannot be exposed to the same doses as adults since they are more susceptible and risk further damage to health. Thus, the acceptable daily intake surely needs to be lower than that of adults.

The results showed an immediate carcinogenic risk by chromium ingestion for children. Nevertheless, the combined effect for each exposure pathway (TCRI) for adults is close to becoming unacceptable after exposure to Cr by ingestion.

After exposure to the soil by any route, metal contamination is more likely to occur among children than adults at similar exposure levels. Thus, the condominium built over an area contaminated by steel industry waste raises concern, requiring the continuous monitoring of its population.

## 5. REFERENCES

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15492: Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental – Procedimento.** Rio de Janeiro, 2007.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for chromium.** U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, 2012. Available in: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>. Access in: 05 jun 2021.
- BRASIL. **Ação civil pública, com pedido de antecipação dos efeitos da tutela *in limine*.** Volta Redonda – RJ, 2012. Available in: [http://www.prrj.mpf.mp.br/arquivos\\_pdf/ACP%20CSN%20VOLTA%20GRANDE%20IV.pdf](http://www.prrj.mpf.mp.br/arquivos_pdf/ACP%20CSN%20VOLTA%20GRANDE%20IV.pdf). Access in: 13 fev. 2019.
- BRASIL. **Ação civil pública, com pedido de liminar.** Volta Redonda – RJ, 2015. Available in: file:///C:/Users/Bruna%20Pagliari/Downloads/ACP\_%20CSN.pdf. Access in: 13 fev. 2019.
- BWATANGLANG, I. B.; ALEXANDER, P.; TIMOTHY, N. A. Vehicle-Derived Heavy Metals and Human Health Risk Assessment of Exposure to Communities along Mubi-Yola Highway in Adamawa State (Nigeria). **Journal of Scientific Research and Reports**, v. 23, n. 1, p. 1-13, 2019. <https://doi.org/10.9734/jssr/2019/v23i130110>.
- CETEM - Centro de Tecnologia Mineral (Brasil). **Desafios de Sustentabilidade Ambiental para a Siderurgia Brasileira.** 2013a. Available in: <http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=147>. Access in: 15 fev. 2020.
- CETEM - Centro de Tecnologia Mineral (Brasil). **Volta Redonda (RJ) convive com efeitos cumulativos de 71 anos de atividade siderúrgica.** 2013b. Available in: <http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=135>. Access in: 15 fev. 2020.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (São Paulo). **Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo 2016.** São Paulo, CETESB, 2016. Available in: [https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/tabela\\_vos\\_2016\\_site.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/tabela_vos_2016_site.pdf). Access in: 21 dez. 2020.
- FAO/WHO - Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods. **Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the Gsctff.** Fifth Session. The Hague, The Netherlands, 2011. 90 p. Available in: [http://www.fao.org/tempref/codex/Meetings/CCCF/CCCF5/cf05\\_INF.pdf](http://www.fao.org/tempref/codex/Meetings/CCCF/CCCF5/cf05_INF.pdf). Access in: 19 mar. 2020.

GABARRÓN, M.; FAZ, A.; ACOSTA, J. A. Soil or dust for health risk assessment studies in urban environment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, p. v. 73, n. 3, p. 442-455, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0413-x>.

GENCHI, G.; CAROCCI, A.; LAURIA, G.; SINICROPI, M. S.; CATALANO, A. Review Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 3, p. 679, 2020. <https://doi:10.3390/ijerph17030679>.

HSU, CY; CHIANG, HC, CHEN, MJ; CHUANG, CY; TSEN, CM; FANG, GC; TSAI, YI; CHEN, NT; LIN, TY; LIN, SL; CHEN, YC. Ambient PM 2.5 in the residential area near industrial complexes: Spatiotemporal variation, source apportionment, and health impact. **Science of the Total Environment**, v. 590-591, p. 204-214, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.212>.

IARC - International Agency for Research on Cancer. **A review of human carcinogens. Part C: Arsenic, metals, fibres, and dusts.** Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer, 2012, v. 100C, 527 p. ISBN-13: 978-9283213208.

INEA – Instituto Estadual do Ambiente (Rio de Janeiro). **Plano estadual de recursos hídricos do estado do rio de janeiro. Relatório gerencial.** Rio de Janeiro, INEA, 2014. Available in: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mdcx/~edisp/inea0071538.pdf>. Access in: 12 jan. 2020.

LANGE, C. N. **Avaliação da contaminação de solos e água subterrânea por elementos potencialmente tóxicos em um patio de recolhimento de veículos. Estudo de caso: Ribeirão Pires, SP**, 2018, 145f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

LAWTON, K.; CHERRIER, V.; GREBOT, B.; ZGLOBISZ, N.; ESPARRAGO, J.; GANZLEBEN, C.; KALLAY, T.; FARMER, A. **Study on: Contribution of industry to pollutant emissions to air and water.** Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. 293 p.

LIEBER, R. R. O Princípio da precaução e a saúde no trabalho. **Saúde e Sociedade**, v.17, n.4, p.124-134, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0104-12902008000400013>.

LU, X.; WU, X.; WANG, Y.; CHEN, H.; GAO, P.; FU, Y. Risk assessment of toxic metals in street dust from a medium-sized industrial city of China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 106, p. 154-163, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.04.022>.

MASINDI, V.; MUEDI, K. L. Environmental Contamination by heavy metals. **IntechOpen**, chapter 7, 2018. <https://doi: 10.5772/intechopen.76082>.

MOTUZOVA, G. V.; MINKINA, T. M.; KARPOVA, E. A.; BARSOVA, N. U.; MANDZHIEVA, S. S. Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 144, p. 241-246, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.01.026>.

OGUNDELE, D. T.; ADIO, A. A.; OLUDELE, O. E. Heavy Metal Concentrations in Plants and Soil along Heavy Traffic Roads in North Central Nigeria. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 5, p. 334, 2015. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000334>.

PERLROTH, N. H.; BRANCO, C. W. C. Current knowledge of environmental exposure in children during the sensitive developmental periods. **Jornal de Pediatria**, v. 93, n. 1, p. 17 – 27, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jped.2016.07.002>.

PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 4, p. 1342-1365, 2010. <https://doi.org/10.3390/ijerph7041342>.

RICE, E.W.; BAIRD, R.B.; EATON, A.D.; CLESCERI, L.S. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association: Washington DC., 2012.

ROSENFELD, P. E.; FENG, L. G. H. Iron, Steel, and Coke. **Risks of Hazardous Wastes**, p. 83-94, 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7842-7.00007-6>.

SALL, M. L.; DIAW, A. K. D.; GNINGUE-SALL, D.; AARON, S. E.; AARON, J. Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 29927–29942, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>.

SILVA, A. P.; ASMUS, C. I. F.; PAVIN, J. L. P.; LACERDA, J. C. V.; SALES, L. B. F.; RESENDE, M. T.; SARAIVA, R. D. S.; DO CARMO, T. F. M. . **Estudo de avaliação de risco à saúde humana em localidades atingidas pelo rompimento da barragem do Fundão – MG. 2019**. São Paulo. 369 p.

SINGHAL, V. K.; DESWAL, B. S; SINGH, B. Study of skin and mucous membrane disorders among workers engaged in the sodium dichromate manufacturing industry and chrome plating industry. **Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 19, n. 3, p. 129-133, 2015. <https://doi: 10.4103/0019-5278.173994>.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; MOUTA, E. R. Nickel adsorption by variable charge soils: effect of pH and Ionic strength. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 1, p. 207-220, 2011. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132011000100025>.

SÓCIO, S. A.; FERREIRA, A. R.; FAGUNDES, E. D. T.; ROQUETE, M. L. V.; PIMENTA, J. R.; CAMPOS, L. F.; PENNA, F. J. Doença de Wilson em crianças e adolescentes: diagnóstico e tratamento. **Revista Paulista de Pediatria**, v. 28, n. 2, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0103-05822010000200002>.

SUN, Z.; CHEN, J. Risk assessment of potentially toxic elements (PTEs) pollution at a rural industrial wasteland in an abandoned metallurgy factory in North China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 1, p. 85, 2018. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010085>.

TÓTH, G.; HERMANN, T.; DA SILVA, M. R.; MONTANARELLA, L. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment**

**International**, v. 88, p. 299-309, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>.

TSAFE, A. I; HASSAN, L. G.; SAHABI, D. M; ALHASSAN, Y.; BALA, B. M. Evaluation of heavy metals uptake and risk assessment of vegetables grown in Yargalma of Northern Nigeria. **Journal of Basic and Applied Scientific Research**, v. 2, n. 7, p. 6708-6714, 2012. ISSN 2090-4304.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Calculating upper confidence limits for exposure point concentrations at hazardous waste sites**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., OSWER 9285. 6-10, 2002.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Guidelines of exposure assessment**. U.S. Environmental Protection Agency, Risk assessment forum, Washington, D.C., EPA/600/Z-92/001, 1992.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Risk assessment guidance for superfund volume I: Human health evaluation manual (Part A)**. Office of emergency and remedial response. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/1-89/002, 1989.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Risk assessment guidance for superfund volume I: Human health evaluation manual (Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment)**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/R/99/005, 2004.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Soil screening guidance: Technical background document**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/R95/128, 1996.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Superfund public health evaluation manual**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/540/1-86/060, 1986.

ZHANG, J.; MATSUURA, H.; TSUKIHASHI, F. Processes for Recycling. **Treatise on Process Metallurgy**, v. 3, p. 1507-1561, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00036-5>.