

UTILIZAÇÃO DE ENSAIOS DE BIODISPONIBILIDADE *IN VITRO* PARA ARSÊNIO EM SOLOS NA CUSTOMIZAÇÃO DE PARÂMETROS DE ENTRADA PARA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

Eduardo dos Santos Costa ¹; Raiane Martins ¹; Fernanda Guabiroba ²; Rafael Cavalcanti de Albuquerque ¹; Tiago Casseb Barbosa ¹; Alícia Ligeiro¹

Resumo –Este estudo apresenta a aplicação de ensaios de biodisponibilidade in vitro (IVBA) para o arsênio em solos impactados por atividades minerárias, com o objetivo de utilizar parâmetros de entrada específicos da área de estudo para Avaliação de Risco à Saúde Humana (ARSH). A área de estudo, situada em uma antiga mina de ouro no Quadrilátero Ferrífero (MG), ainda apresenta concentrações elevadas de arsênio nos solos, mesmo após a remoção das fontes primárias de contaminação. A análise estatística revelou grande variabilidade nas concentrações de arsênio, com distribuição assimétrica e presença de outliers. Foram realizados ensaios IVBA para estimar a fração biodisponível de arsênio, resultando em um valor de 8,5%, inferior ao parâmetro default de 60% utilizado pelas planilhas da CETESB. A inclusão desse valor realista na ARSH resultou na redução expressiva do número de amostras acima do valor de intervenção, demonstrando a importância da utilização de ensaios específicos para aumentar a precisão da avaliação de risco e orientar adequadamente as ações de reabilitação da área.

Abstract –This study presents the application of in vitro bioavailability tests (IVBA) for arsenic in soils impacted by mining activities, with the aim of using specific input parameters of the study area for Human Health Risk Assessment (HRA). The study area, located at a decommissioned gold mine in the Quadrilátero Ferrífero region (Minas Gerais, Brazil), still exhibits high arsenic concentrations in soils, even after the removal of primary contamination sources. Statistical analysis revealed high variability and a positively skewed distribution of arsenic concentrations, with significant outliers. IVBA tests were conducted to estimate the bioavailable fraction of arsenic, yielding a value of 8.5%, significantly lower than the 60% default factor used in CETESB's risk spreadsheets. When this site-specific value was applied in a refined HHRA, the number of samples exceeding the calculated intervention value was substantially reduced. The results highlight the importance of site-specific bioavailability data to improve the accuracy of risk assessment and support targeted environmental management decisions.

Palavras-Chave – Biodisponibilidade; ARSH; Arsênio.

¹ Water Services and Technologies (WST), 30220-140 Belo Horizonte, Minas Gerais, contato@waterservicestech.com

² AngloGold Ashanti (AGA), 34006-050 Nova Lima, Minas Gerais, fmguaibiroba@anglogoldashanti.com

1. INTRODUÇÃO

A Avaliação de Risco à Saúde Humana (ARSH) constitui o quarto passo do processo de gerenciamento de áreas contaminadas (CONAMA, 2009), realizado após a delimitação horizontal e vertical dos impactos nas matrizes ambientais. Tem como objetivo identificar riscos inaceitáveis aos receptores expostos às substâncias químicas de interesse (SQIs), determinando assim a necessidade de intervenções.

Segundo as planilhas de ARSH da CETESB (2023), as concentrações de SQIs inorgânicas em solos são consideradas integralmente biodisponíveis para ingestão, exceto o arsênio, ao qual é atribuído um fator de biodisponibilidade de 60%, conforme atualização de março de 2023. Esse fator baseia-se em uma revisão sobre biodisponibilidade relativa (RBA) do arsênio em solos dos Estados Unidos, realizada pela U.S. EPA (2012).

Este estudo visa demonstrar a importância da obtenção de valores específicos de biodisponibilidade de arsênio, em cada área de estudo, para a correta identificação dos riscos e, conseqüentemente, determinação das medidas de intervenção para reabilitação da área.

2. CONTEXTO AMBIENTAL DA ÁREA ESTUDADA

A área de estudo é localizada sobre uma antiga mina subterrânea de ouro, já exaurida, na região do Quadrilátero Ferrífero, Estado de Minas Gerais, onde ocorria o processo de beneficiamento mineral do minério de ouro. A área encontra-se desativada, tendo grande parte da estrutura da planta de beneficiamento descomissionada no início dos anos 2000.

Historicamente, houve disposição de rejeitos do processo de beneficiamento mineral em cava em duas localidades na área de estudo, tidas como as fontes primárias de contaminação para os solos e águas subterrâneas locais. Após o descomissionamento da planta industrial, as áreas de disposição de rejeito foram delimitadas e escavadas como forma de remediação ambiental, sendo o material removido reprocessado e destinado em uma barragem de rejeitos de propriedade da mineradora, em outra localidade. Após a remoção das fontes primárias de contaminação, chegando a profundidades de até 5 m em alguns pontos, o terreno foi reconformado com solo superficial da própria unidade.

Atualmente, a área está passando pela etapa de ARSH, dentro do processo de fechamento de mina junto à Federação Estadual do Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEAM), pois, mesmo após as escavações, os solos e as águas subterrâneas locais ainda apresentam altas concentrações de arsênio, além de outras SQIs inorgânicas, em menores concentrações.

3. Concentrações de Arsênio no solo

3.1. Arsênio Total

A análise padrão para arsênio no solo, para fins de gerenciamento de áreas contaminadas, é realizada de acordo com o método analítico U.S. EPA 3050B, que consiste na digestão ácida dos solos com ácidos fortes como o nítrico e o clorídrico, não digerindo apenas minerais silicáticos mais resistentes, o que representaria a fração ambientalmente disponível dos metais. Apesar de ser o método padrão para análises ambientais de matrizes sólidas, o método muitas vezes superestima as concentrações de espécies químicas e não representa condições de contato direto com os receptores humanos, como na ingestão de solos, por exemplo, o que é uma preocupação genuína quando se trata de ARSH.

Das 248 amostras analisadas, apenas 9 não apresentaram concentrações acima do limite de quantificação laboratorial (LQ), enquanto todas as outras amostras (239) apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido (VMP) pela Deliberação Normativa COPAM n° 166 (COPAM, 2011), de 55 mg/kg de arsênio no solo de uso residencial.

As concentrações de arsênio nos solos apresentam distribuição fortemente assimétrica na área de estudo, com uma máxima de 40.075 mg/kg e mínima de 1,6 mg/kg. A média de 872,4 mg/kg é significativamente superior a mediana, de 96,8 mg/kg, o que indica a presença de *outliers* influenciando a média. O desvio padrão de 4.312,1 mg/kg indica uma alta variabilidade nas concentrações de arsênio, sendo ele diversas vezes superior à média.

3.2. Biodisponibilidade *In Vitro*

A biodisponibilidade de metais corresponde à fração de uma dose ingerida de SQIs absorvida na circulação sistêmica (U.S. EPA, 2021). Biodisponibilidade Absoluta (ABA) é definida como a fração de arsênio ingerido que atravessa o epitélio gastrointestinal, estando disponível para distribuição sistêmica, e é medido em modelos animais (*in vivo*). Já a Biodisponibilidade Relativa (RBA) é expressa pela razão entre a ABA do metal no solo e o de uma forma solúvel em água do mesmo metal, e pode ser obtido através de modelos *in vivo* e *in vitro*.

Os ensaios de IVBA foram realizados pelo laboratório Campo Análises, que obteve em 2024 acreditação para estes ensaios, segundo método proposta por Mendoza et. Al. (2017). O ensaio consiste em duas etapas realizadas em série, onde uma alíquota de solo é submetida a lixiviação em uma solução de composição e temperatura (37°C) que se assemelha ao trato gástrico. Após a primeira lixiviação, a fase sólida residual é submetida a lixiviação em condições que se assemelham ao trato intestinal. A fração sólida residual, após as duas etapas de lixiviação, corresponde às concentrações de metais não biodisponível pela via de exposição por contato dérmico. A **Tabela 1** e a **Figura 1** apresentam os resultados analíticos e a fração biodisponível das 22 amostras analisadas.

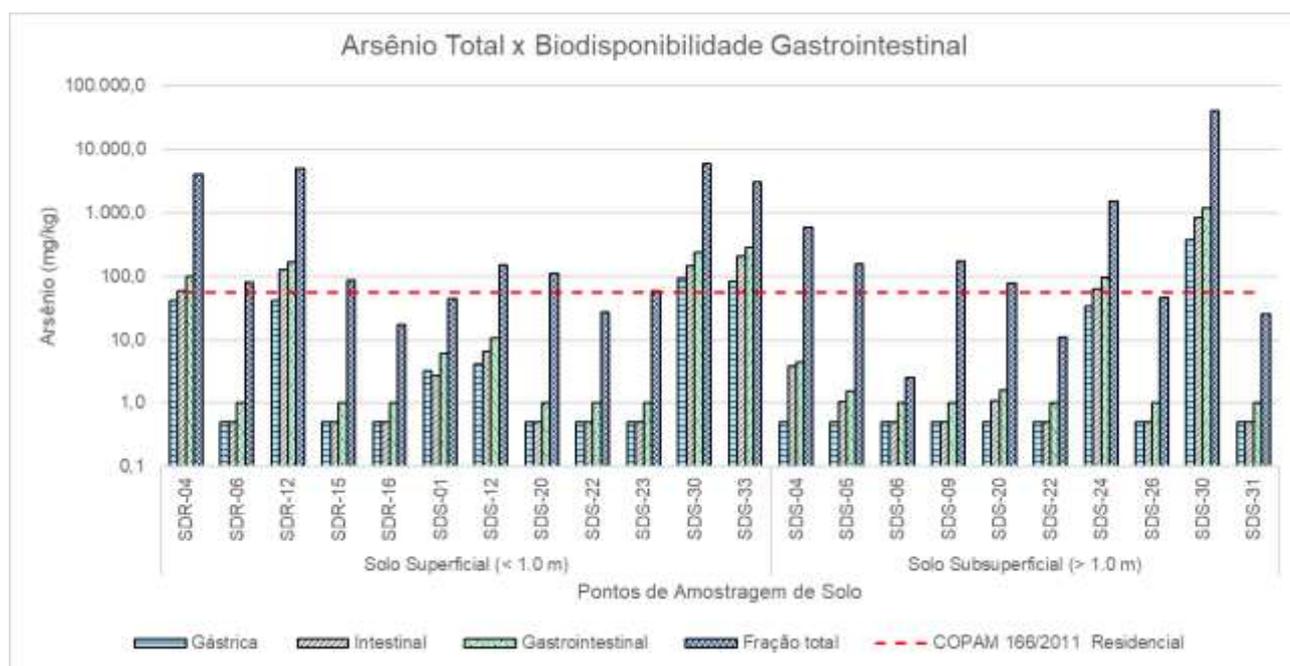


Figura 1. Resultados de IVBA, fração total e fração biodisponível de arsênio nas amostras analisadas para IVBA.

Conforme metodologia adotada pela U.S. EPA (2012), o tratamento estatístico dos resultados de RBA de arsênio *in vitro* foi realizado utilizando o software PROUCL 5.2, desenvolvido pelo serviço geológico americano (USGS), de modo a obter a medida estatística UCL 95% (*Upper Confidence Limit 95%*), que corresponde ao limite superior da média verdadeira de uma população, com 95% de confiança. O valor obtido no UCL 95% para o IVBA de arsênio foi de 8,5%.

4. ARSH

Seguindo o processo de gerenciamento de áreas contaminadas da área de estudo e visando a reabilitação da área para uso futuro num cenário residencial, a ARSH foi desenvolvida em duas etapas:

- ARSH Conservadora: ARSH calculada utilizando parâmetros *default* da planilha de risco residencial da CETESB, para a via de exposição de ingestão de solo, com biodisponibilidade de arsênio de 60%.
- ARSH Realista: ARSH calculada utilizando planilhas próprias, com os mesmos parâmetros de exposição da ARSH Conservadora, à exceção da biodisponibilidade de arsênio, onde foi utilizado o IVBA específico da área de estudo (8,5%).

A CMA calculada para o cenário conservador, para a via de exposição de ingestão de solo, é de 12,2 mg/kg de arsênio no solo, valor 4,5 vezes inferior ao VMP pela legislação estadual, de 55 mg/kg de arsênio no solo, a CMA calculada no cenário realista, para a mesma via de exposição, é de 86 mg/kg, um aumento de 56,36% em relação ao VMP.

No cenário conservador, 228 das 248 amostras de solo analisadas se encontram acima da CMA calculada, enquanto no cenário realista esse número cai para 125, uma redução de aproximadamente 50%.

Tabela 1. Resumo de amostras com concentrações de arsênio frente à legislação do Estado de Minas Gerais e CMAs calculadas.

| | |
|--|-----|
| Total de amostras coletadas: | 248 |
| Quantidade de amostras acima do LQ: | 239 |
| Quantidade de amostras acima do VMP residencial (55 mg/kg): | 162 |
| Quantidade de amostras acima da CMA conservadora (12,2 mg/kg): | 228 |
| Quantidade de amostras acima da CMA realista (86 mg/kg): | 125 |

5. CONCLUSÕES

O arsênio presente no solo precisa ser bioacessível no trato gastrointestinal para ser biodisponível no corpo humano. Desta forma, ensaios de biodisponibilidade *in vitro* (IVBA), realizados com solos coletados na área de estudo, são de extrema importância para a correta caracterização do risco, evitando sua superestimação ou até mesmo subestimação dos riscos, e determinação da necessidade de realizar medidas de intervenção, assim como selecionar a alternativa de intervenção que melhor se adequa aos riscos presentes na área de estudo.

O resultado da biodisponibilidade relativa calculada para a área de estudo, com base nos ensaios IVBA realizados, foi de 8,5%, 7 vezes inferior ao 60% adotado como *default* nas planilhas de risco da CETESB, demonstrando a importância dos ensaios de biodisponibilidade para arsênio na avaliação de risco à saúde humana, trazendo maior assertividade para a avaliação, evitando superestimação dos riscos.

REFERÊNCIAS

CONAMA (2009). *Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009*. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acr.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2025.

COPAM (2011). *Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011*. Disponível em: <https://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>. Acesso em: 31 mar. 2025.

- CETESB (2023). *Planilhas para avaliação – Áreas Contaminadas*. São Paulo: CETESB. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/planilhas-para-avaliacao/>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- MENDOZA, C. J.; GARRIDO, R. T.; QUILODRÁN, R. C.; SEGOVIA, C. M.; PARADA, A. J. (2017). *Evaluation of the bioaccessible gastric and intestinal fractions of heavy metals in contaminated soils by means of a simple bioaccessibility extraction test*. *Chemosphere*, [S.l.], v. 176, p. 81–88. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.066>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- U.S. EPA (2007). *Guidance for evaluating the bioavailability of metals in soils for use in human health risk assessment*. [S.l.]: U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em: http://www.epa.gov/superfund/health/contaminants/bioavailability/bio_guidance.pdf. Acesso em: 31 mar. 2025.
- U.S. EPA (2012). *Compilation and Review of Data on Relative Bioavailability of Arsenic in Soil*. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/175339.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- U.S. EPA (2014). *Groundwater remedy completion strategy: moving forward with the end in mind*. [S.l.]: U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/175339.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- U.S. EPA (2014). *Technical framework for assessing environmental hazards at sites with contaminated groundwater*. [S.l.]: U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/100002716.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- U.S. EPA (2021). *Fact Sheet: Arsenic RBA and IVBA – Relative Bioavailability and In Vitro Bioaccessibility of Arsenic in Soil*. Disponível em: <https://semspub.epa.gov/work/HQ/100002716.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2025.