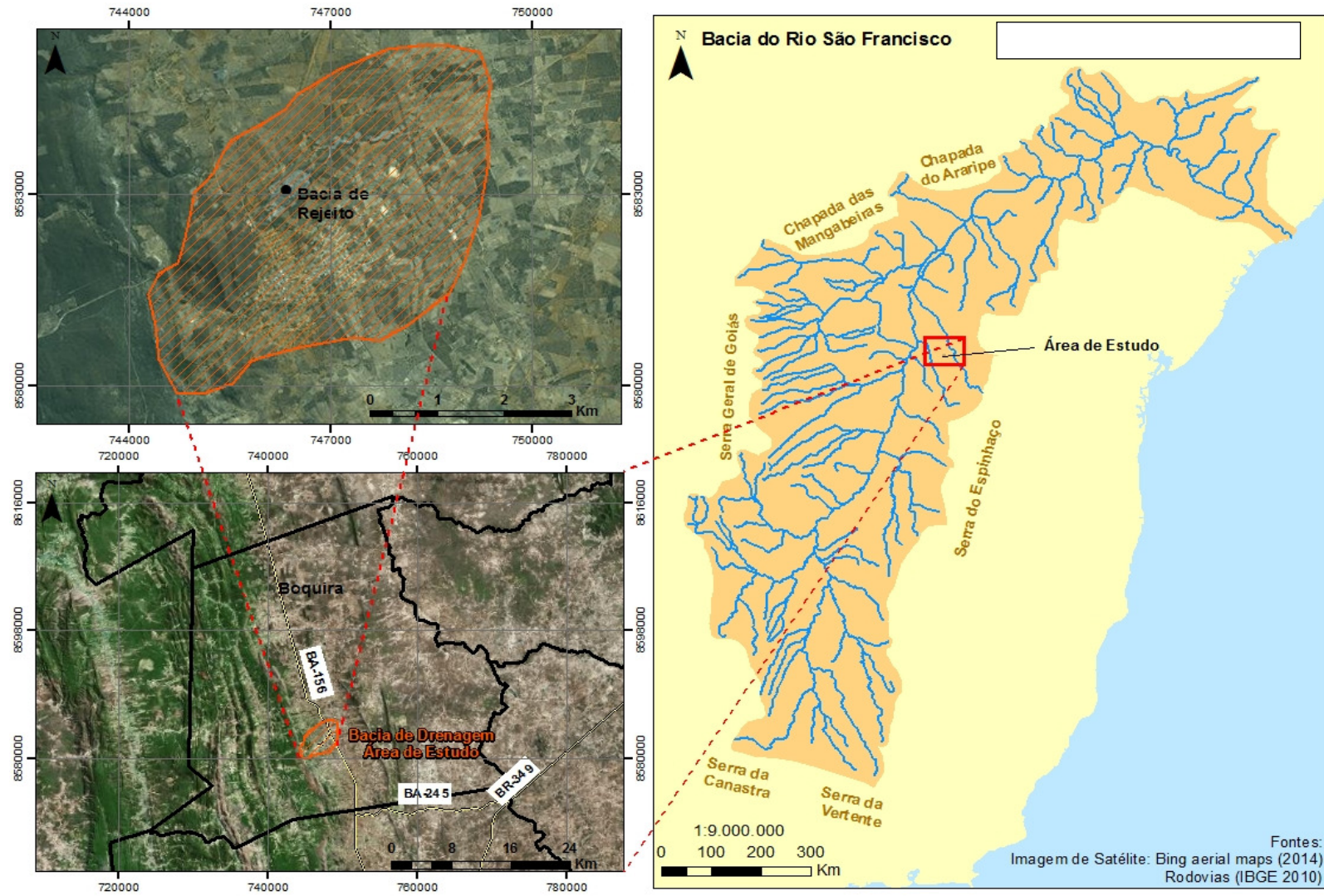


Figura 5 - Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco



Fonte: A autora, 2015.

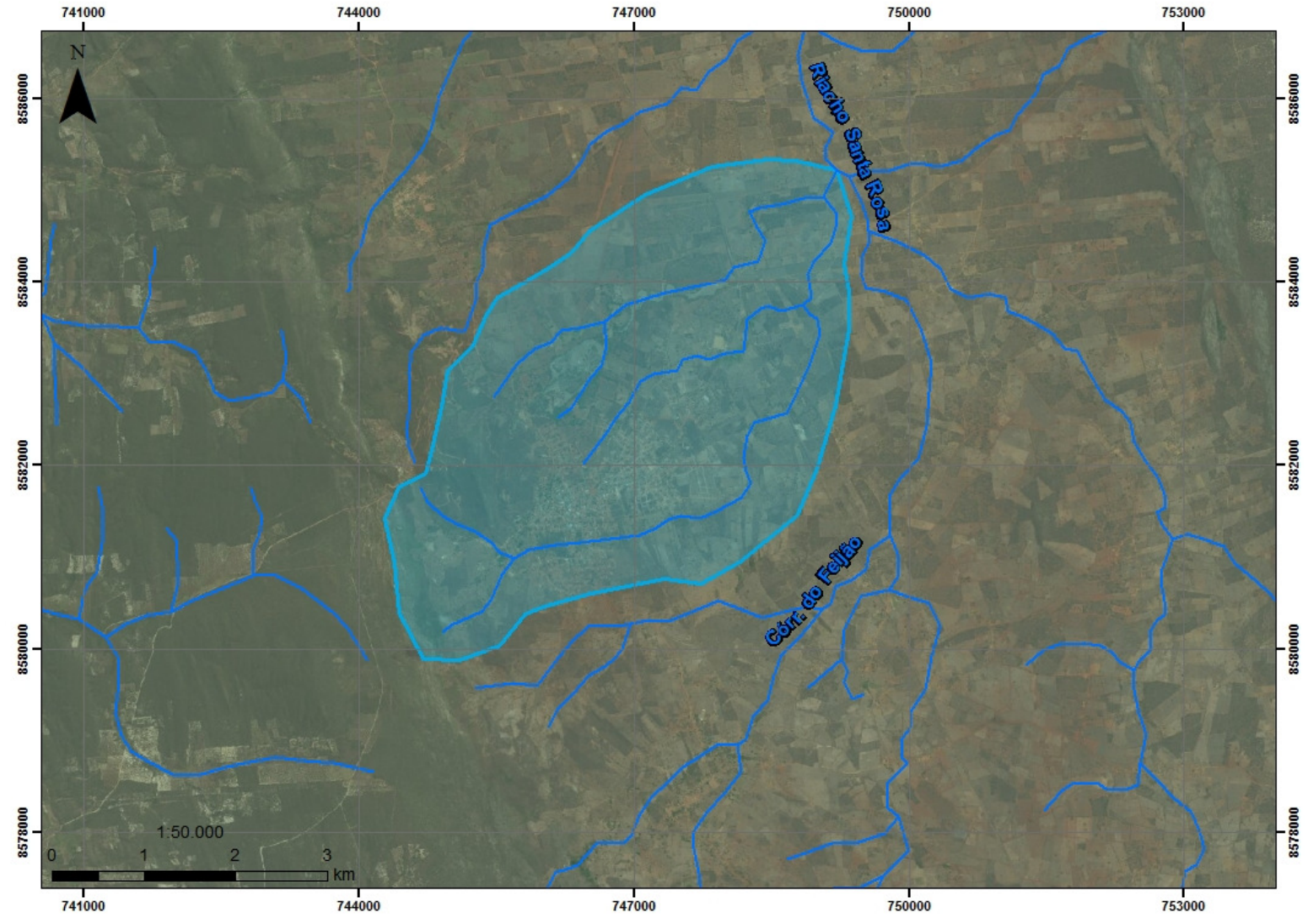
Os dados SRTM foram disponibilizados com a missão Shuttle Radar Topography Mission (SRTM), realizada em 2000 a bordo da nave Endeavour. A técnica utilizada para a geração dos modelos foi a Interferometric Synthetic Aperture Radar (InSAR), que possibilita a obtenção de informações sobre as variações de altitude da superfície terrestre, sendo aplicável a diversos estudos relacionados à geomorfologia, análise de rede hidrográfica, delimitação e áreas inundáveis, perfis topográficos e delimitação automática de bacias hidrográficas (SOBRINHO et al., 2010).

Os dados SRTM foram processados no SIG ArcGis 10.2, seguindo a metodologia: preenchimento de depressões (“*fill sinks*”), direção de fluxo (“*flow direction*”), fluxo acumulado (“*flow accumulation*”) e delimitação de bacias (“*Watershed*”) (DIAS et al., 2004).

Após a realização desse procedimento, os dados gerados foram comparados com a carta topográfica detalhada de Boquira existente (IBGE, 1967), na escala 1:100.000. A Agência Nacional de Águas (ANA) disponibiliza dados hidrográficos mais recentes na escala de 1:25.000, no entanto, os corpos d’água representados nesses dados não abrangem todos os canais de drenagem, tais quais os intermitentes. Sendo assim, não foi possível utilizar tais dados para a comparação com o produto gerado pela delimitação automática da bacia.

O resultado foi compatível com a carta topográfica, respeitando as curvas de nível e os canais de drenagem observados tanto na carta, quanto nas imagens de satélite do Google Earth (2014), observando apenas alguns pequenos ajustes de adequação espacial. A bacia delimitada corresponde a um braço de drenagem do córrego do feijão, que tem confluência a norte do mapa representado na figura 6 com o Riacho Santa Rosa, um dos principais rios de Boquira.

Figura 6 - Delimitação da Bacia Hidrográfica/Área de Estudo



Fonte: A autora, 2015.

### 3.2 Estudos Ambientais Realizados Anteriormente na Área

Quando a mina de Boquira foi desativada, após anos de exploração, alguns estudos ambientais foram realizados no local, sobretudo após a repercussão dos danos ambientais causados em Santo Amaro, devido à disposição de chumbo irregular lá realizada (chumbo este proveniente da mina de Boquira).

Em 2007, a empresa Bolland do Brasil apresentou para o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), um estudo de viabilidade para a reativação da mina de chumbo de Boquira e para a continuidade dos processos de fundição do mesmo em Santo Amaro (FERNANDES et al., 2014).

Em 2008 foi realizada uma perícia nas galerias, hoje interditadas, localizadas no Morro Pelado, com o objetivo de avaliar o estado das mesmas, bem como da bacia de rejeito que hoje se encontra sob o lixão municipal. Essa perícia fazia parte do programa de Fiscalização Preventiva Integrada, programa este coordenado por órgãos ambientais e de fiscalização estaduais e federais e pelo Ministério Público do Estado da Bahia.

A perícia constatou instabilidade do material contido na bacia de rejeito, além da identificação de canais de erosão pelos quais passavam os sedimentos, o que evidenciaria um processo que já vem ocorrendo há décadas de contaminação por resíduo de chumbo das águas superficiais e subterrâneas (BARRERO, 2008).

Ainda de acordo com parecer técnico proveniente da visita em questão, não havia no local qualquer medida para contenção de enxurradas ou reparo dos impactos negativos causados pela bacia de rejeito. Entretanto, estava previsto um plano de recuperação da área degradada (PRAD). Constatou-se também a presença de catadores de material reciclável no local, levando em conta que por sobre a bacia de rejeito depositada ali, instalou-se um lixão (BARRERO, 2008).

O plano de recuperação mencionado era para ter sido realizado pela empresa Bolland do Brasil, a mesma já citada anteriormente, responsável por estudos de viabilidade na mina (BARRERO, 2008). Nele, a empresa responsável colocava como uma das ações, o processamento dos rejeitos estocados na antiga mina e a exploração de 900 mil toneladas de minério que continha chumbo na bacia de rejeito através do processo químico de lixiviação (BRASIL MINERAL, 2007 *apud* FERNANDES et al., 2014).

Após o ano de 2007, quando a Bolland já detinha autorização do DNPM para pesquisa de minério de chumbo em áreas de Boquira, a mesma desistiu do empreendimento, tornando-se a Cruzeiro Ltda, subsidiária da Metal Data S.A., a responsável pelo projeto de reavaliação da mina de Boquira e aproveitamento do rejeito (FERNANDES et al., 2014). Os planos iniciais da empresa eram de investimento de U\$ 18 milhões em pesquisa mineral e diagnóstico da reserva de chumbo. Além disso, era prevista a construção de uma usina siderúrgica em Boquira (SILVA; TEIXEIRA, 2009 *apud* FERNANDES et al., 2014). A recuperação da área, segundo o proposto pelo PRAD não foi feita e tampouco a construção da siderúrgica foi iniciada.

### 3.3 Geologia da Área

A mina de Boquira está localizada no Vale do Paramirim, ocupando o centro do cráton do São Francisco. A área do Vale do Paramirim é constituída por um embasamento granito-gnáissico arqueano, cujos limites são escarpas de 200 a 300m de quartzitos do Proterozóico médio, pertencentes ao Espinhaço a oeste e à Chapada Diamantina a leste (SCHOBENHAUS e COELHO, 1988).

O embasamento consiste numa associação ortometamórfica de granitos, granodioritos, e vários tipos de migmatitos ricos, sobretudo em Na. Possui contribuição de metavulcânicas e metassedimentos, cobertos em toda sua extensão por solo laterítico e areias fluviais quaternárias (SCHOBENHAUS e COELHO, 1988).

Dados geocronológicos sugerem um embasamento arqueano antigo que sofreu metamorfismo da fácies anfíbolito e migmatização em 2600 Ma. Após, entre 1300 e 1000 Ma, foi submetido a outros eventos termiais, como o dobramento dos sedimentos clásticos sobrejacentes do Espinhaço-Chapada Diamantina (Ciclo Uruaçuano).

Nesse contexto, há a ocorrência de rochas vulcânicas sobrepostas a um fino pacote de quartzito ferruginoso micáceo. Rochas estas, apresentadas a princípio sugestivamente como intrusões rasas tardias semelhantes a *sills*, por Jardim de Sá

et al em 1976 e Mc Reath et al. em 1981. Posteriormente, os autores concluíram que tais rochas vulcânicas são tufos e derrames ácidos precoces.

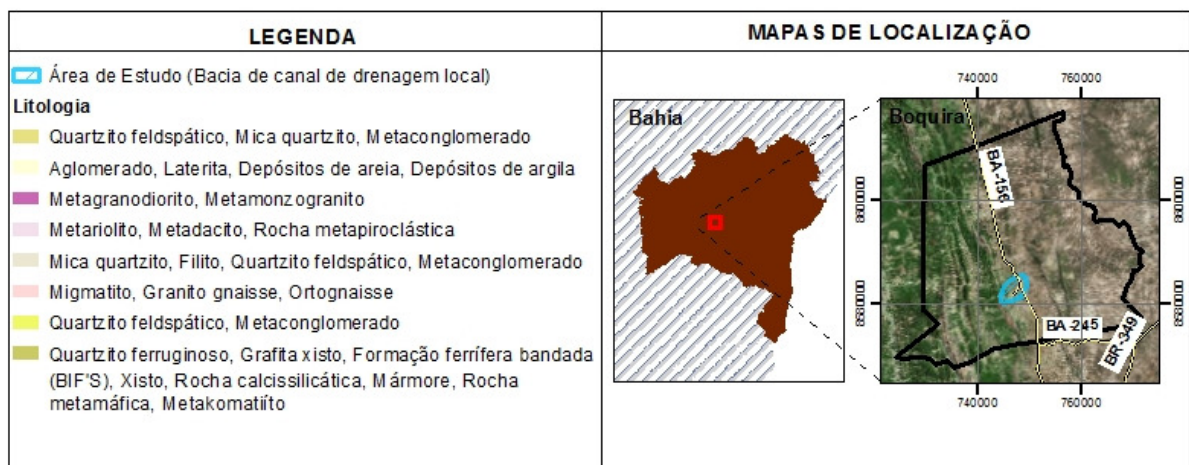
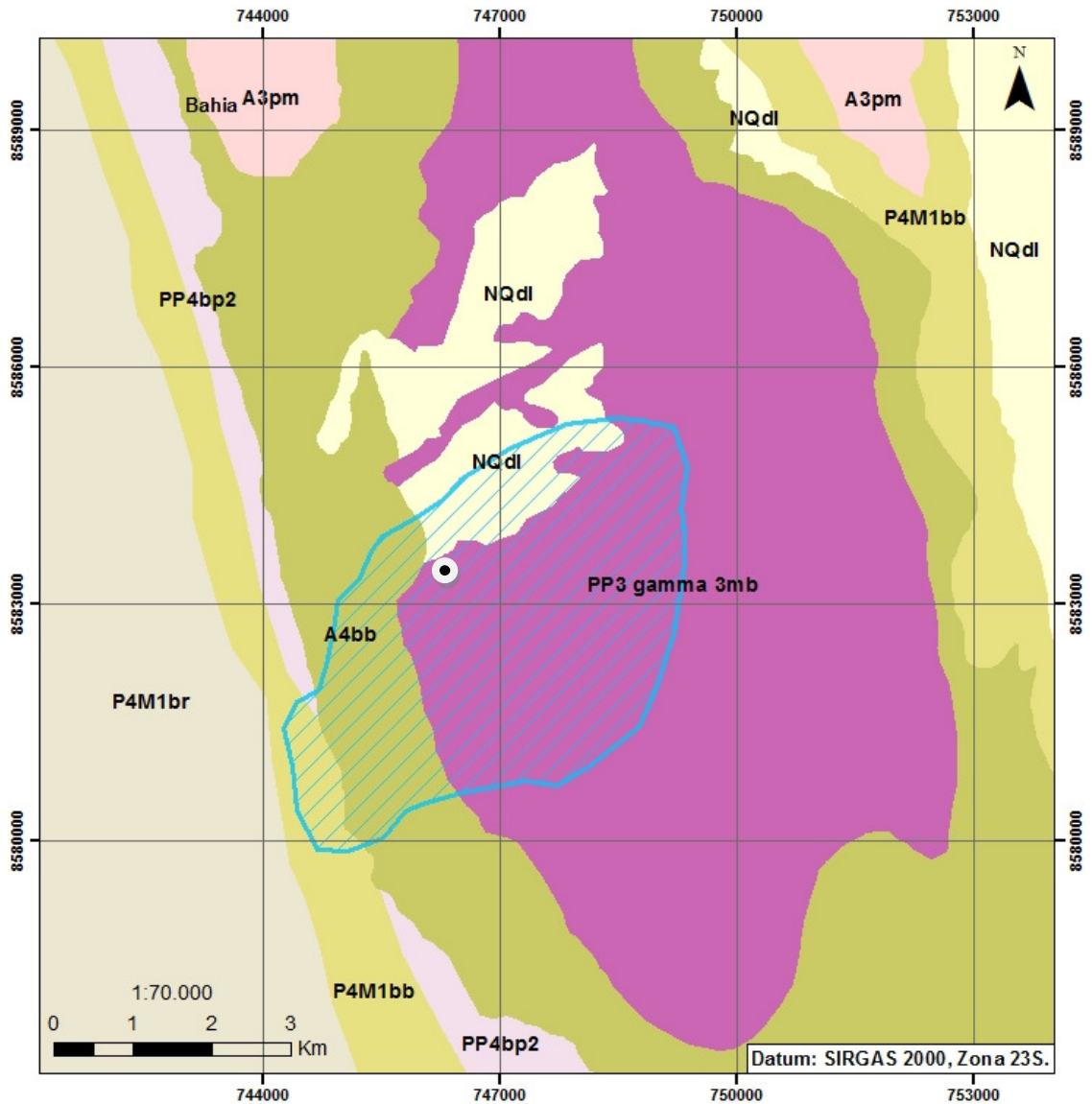
As rochas vulcânicas são seguidas por ciclos de quartzitos com características flúvio-delatáicas e folhelhos de ambiente marinho raso (SCHOBENHAUS e COELHO, 1988). Tal sequência tem dobramento e metamorfismo aumentados de leste para oeste, sendo mais acentuado na Serra do Espinhaço, apresentando lá um metamorfismo de fácies anfibolito baixo e dobramentos isoclinais (JARDIM DE SÁ et al., 1976).

A figura 7 mostra o mapa geológico (1:1.000.000) da CPRM sob a área de estudo, a bacia do canal que drena as bordas da bacia de rejeito para o córrego de importância local, o Córrego do Feijão. A figura foi elaborada no programa ArcGis 10.2, contando com a base de dados geológicos vetoriais, retirada do site da CPRM (*geobank*) e com a base de limites políticos do IBGE. O sistema de coordenadas é o SIRGAS 2000 – zona 23S, utilizado como oficial pelo IBGE desde 2012.

A figura revela que a unidade Granito Boquira (PP3 gamma 3mb) abrange a maior parte da área de interesse. Conforme se observa na tabela 2, essa unidade pertence ao Proterozóico, era Paleoproterozóico e período Orosiano.

Ressalta-se também a unidade Boquira e Botuporã complexo-Boquira, representada pela sigla A4bb. Como podemos observar na tabela 2, a unidade está numa área de *greenstone belt* de ambiente tectônico incerto e sua litologia é composta por quartzito ferruginoso, Grafita xisto, Formação ferrífera bandada (BIF'S), Xisto, Rocha calcissilicática, Mármore, Rocha metamáfica, Metakomatiíto.

Figura 7 - Mapa geológico sob os limites da Bacia de drenagem de canal local (Área de Estudo)



Fonte: Adaptado de GEOBANK – CPRM, 2014.

Tabela 2 - Especificação de Características das Unidades Listadas no mapa (CPRM, 2014)

Sigla Unidade	Nome Unidade	Hierarquia	Idade M.a. (máx a mín)	Era (máx a mín)	Período (máx a mín)	Ambiente Tectônico	Litologia
A3pm	Paramirim - migmatitos	Complexo	3060 a 2801	Mesoarqueano		(Não definido), Arco Magmatico Oceânico (de ilha), Pos-orogênico	Migmatito, Granito gnaise, Ortognaise
A4bb	Boquira e Botuporã - Complexo Boquira	Unidade	2700 a 2501	Neoarqueano		Greenstone belt de ambiente incerto	Quartzito ferruginoso, Grafita xisto, Formação ferrífera bandada (BIF'S), Xisto, Rocha calcissilicática, Mármore, Rocha metamáfica, Metakomatiito
PP3 gamma 3mb	Granito Boquira	Corpo	2041 a 2041	Paleoproterozóico	Orosiriano	Tardiorogênico	Metagranodiorito, Metamonzogranito
PP4bp2	Pajeú - fácies 2	Formação	1752 a 1748	Paleoproterozóico	Estateriano a Estateriano	Rifte intracontinental	Metariolito, Metadacito, Rocha metapiroclástica
P4M1bb	Bom Retiro	Formação	1748 a 1514	Paleoproterozóico a Mesoproterozóico	Estateriano a Calimiano		Quartzito feldspático, Mica quartzito, Metaconglomerado
P4M1br	Riacho do Bento	Formação	1748 a 1514	Paleoproterozóico a Mesoproterozóico	Estateriano a Calimiano		Mica quartzito, Filito, Quartzito feldspático, Metaconglomerado
MP3sv	Vereda	Unidade	1200 a 1001	Mesoproterozóico	Esteniano		Quartzito feldspático, Metaconglomerado
NQdl	Coberturas detrito-lateríticas ferruginosas	(Não definida)	23 a 0	Cenozóico	Neogeno		Aglomerado, Laterita, Depósitos de areia, Depósitos de argila

Fonte: Adaptado de GEOBANK – CPRM, 2014

O complexo Boquira, uma sequência vulcanossedimentar arqueana, margeia a cordilheira do Espinhaço e permite (não só ele, como também o complexo Licínio de Almeida e Urandi) postular a herança estrutural arqueana do rifte Espinhaço (Bizzi et Al, 2003).

Segundo Bizzi et al. (2008), Boquira está numa área de *greenstone belt* relacionado à bacia de retroarco, como também revelou o mapa geológico 1:1.000.000 (CPRM). *Greenstone belts* se dispõem ao longo de faixas lineares que se comportaram inicialmente como sítios extensionais intracontinentais, limitados por falhas. Essas estruturas evoluíram até aberturas oceânicas, possivelmente estreitas, e condicionaram a deposição de espessa pilha vulcanossedimentar.

Os greenstone belts de Boquira, Licínio de Almeida e Urandí são controlados pelo Lineamento Espinhaço. Bizzi et al. (2008) indicam que todos os greenstone belts de retroarco estão, em maior ou menor grau, retrabalhados pelas orogêneses do Riáciano, já que se localizam em estruturas de falhas mais antigas, herdadas, reativadas e reutilizadas como sítios deposicionais de sequências vulcanossedimentares mais jovens. Representam estruturas fundamentais da crosta arqueana, reativadas no Paleoproterozóico, inicialmente como riftes, na fase extensional, e, posteriormente, como faixas orogênicas transpressionais.

### 3.3.1 Distrito Pb-Zn de Boquira

O Depósito de Pb-Zn de Boquira, descoberto em 1952, está situado no vale do Rio Paramirim e hospedado na Formação Boquira (Fleischer e Espourteille, 1999; Espourteille e Fleischer, 1988; Carvalho et al. 1982, 1997), constituída por quartzitos, anfibolitos, mármore, *Banded Iron Formations* – BIFs e clorita-granada-biotita xistos que passam transicionalmente aos gnaisses e migmatitos do Bloco Paramirim (BIZZI et al., 2008). A mineralização Pb-Zn foi formada pelos mesmos eventos tectônicos das rochas hospedeiras: dobramento, xistosidade de plano axial, falhamentos.

A mineralização, datada em 2,7 Ga por Pb-Pb sobre galena, é composta essencialmente de galena rica em prata e de esfalerita, associadas à pirita e calcopirita subordinadas. Perto da superfície, esta mineralização encontra-se

afetada pelo intemperismo (até 20 m), com a formação de minério oxidado representado por cerussita, smithsonita, limonita e anglesita, além de piromorfita, hemimorfita, hidrozincita, crisocola, bornita, covelita, malaquita e azurita, em proporções menores.

A partir da caracterização geológica realizada nos tópicos anteriores, é possível traçar um paralelo com a disposição dos metais zinco e chumbo nas regiões próximas à mina desativada de Boquira.

Segundo Arcanjo (2000), a importância metalogenética do Complexo Boquira, registrada pelas inúmeras ocorrências minerais, anomalias geoquímicas e magnetométricas, associadas a esse complexo, revela a potencialidade mineral e disponibiliza várias áreas prospectáveis para Pb, Zn, Cu, Au, Ba, Ni, Ti, talco, mármore, amianto e ametista.

A mineralização de Pb-Zn (Cd-Ag) da Formação Boquira, representada fundamentalmente pela já exaurida Mina de Chumbo da Boquira, está intimamente associada à subfácies BIF, silicato-magnetita. O minério é concordante com o bandamento da rocha encaixante e ocorre também remobilizado, ao longo de zonas de falhas e de cisalhamento, associado a quartzo leitoso, calcita, clorita, biotita e às vezes granada (ROCHA, 1990).

Estudo realizado por Carvalho et al em 1997 aponta para uma fonte crustal para o chumbo do embasamento. Nessa proposta, os autores sugerem que dentro de um modelo Sedimentar Exalativo (SEDEX), o minério em questão teria sido transportado para o ambiente marinho em soluções hidrotermais. Os depósitos SEDEX se encontram em ambientes tectônicos de Bacias formadas por riftes intracontinentais que formaram ou não crosta oceânica.

Com base nas informações obtidas, observa-se a apresentação de um cenário com ambientes geológicos propícios à mineralização nas proximidades da mina desativada de Boquira, explicando assim a incidência alta dos minerais explorados por esta, principalmente o Pb e Zn.

### 3.4 Processo Exploratório da Mina de Boquira

O processo exploratório da mina de Boquira se dividia em dois principais eixos distintos: o de exploração da mina a céu aberto e o da mina subterrânea (CORREIA, 2007). O rejeito aqui estudado é proveniente desse processo, cujas fases de produção eram compostas por: Lavra, Transporte, Britagem, Flotação e Concentração. O resultado eram concentrados de chumbo e zinco, além do já mencionado rejeito, composto pelo o que foi anteriormente considerado estéril, ou seja, sem valor pela pequena ou nenhuma quantidade de minério presente no material.

De acordo com Luz (1985), a usina de concentração localizada em Boquira, em meados da década de 80 beneficiava minérios sulfetados de Pb e Zn e minério oxidado de Pb. O teor médio de chumbo explorado em Boquira era de 8,8% (SOBRAL et al., 2013).

#### 3.4.1 Lavra

A mina de Boquira foi explorada a partir do processo de lavra, tendo suas atividades iniciadas em 1959. Em 1985 a lavra era realizada nos minérios sulfetados de Pb e Zn, semi-oxidados de Pb e Zn, oxidados, oxidados xistosos etc. (LUZ, 1985). O objetivo era a obtenção de todo o minério presente nas jazidas próximas à superfície.

Vários métodos de lavra foram utilizados ao longo dos anos de exploração e em 1985, o método observado era o de corte e aterro, utilizando rejeitos antigos da concentração a fim de recuperar os pilares da mina irregularmente explorados anteriormente. O material lavrado era transportado em caminhões para o pátio da Usina, onde era beneficiado em campanhas que variavam entre 2 e 8 dias.

### 3.4.2 Usina de Concentração

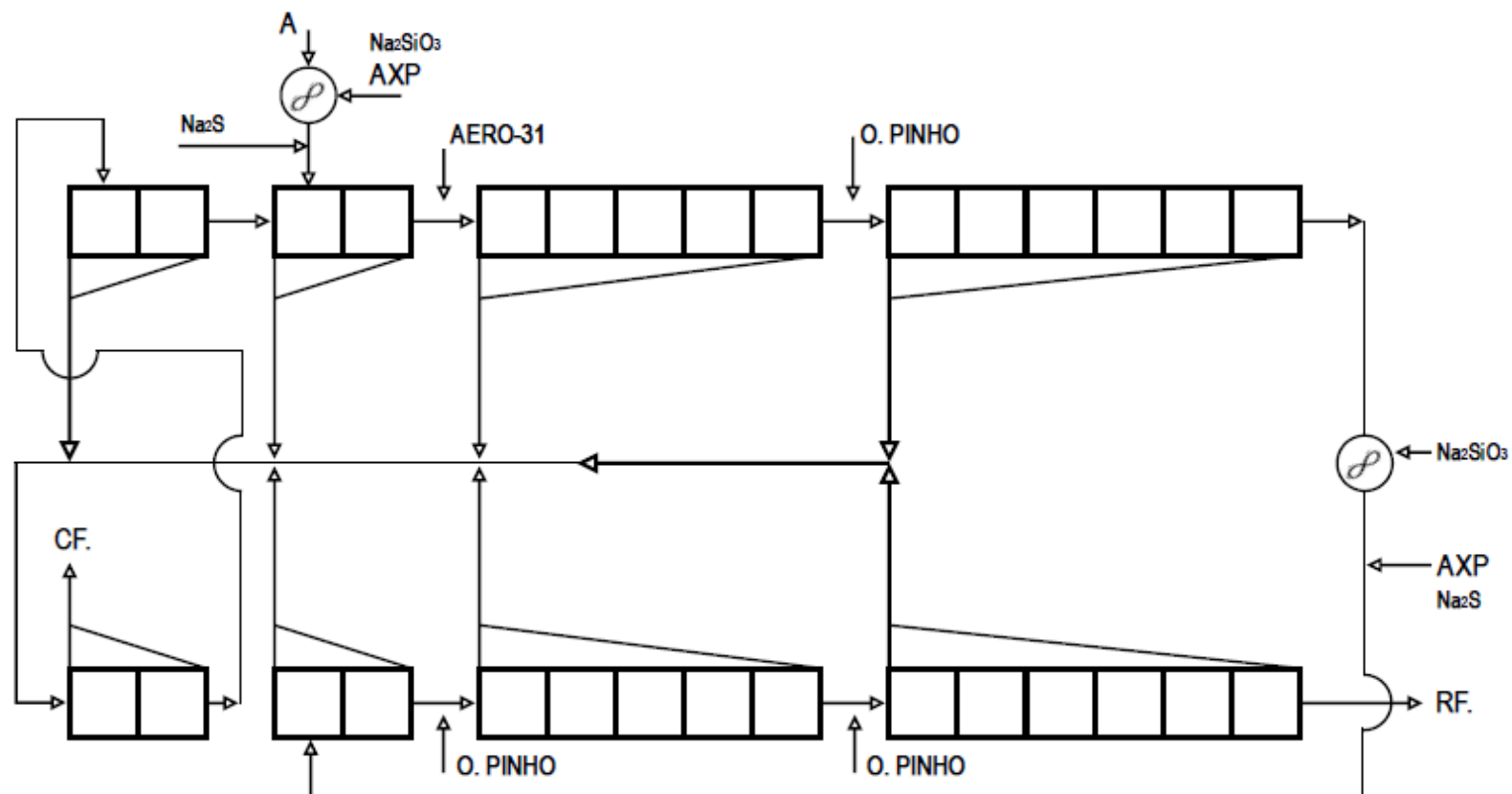
Segundo Luz (1985), a usina de concentração de Boquira constava de: britagem primária a 2", britagem secundária a 1/2" (circuito fechado com peneiramento), moagem (2 moinhos em paralelo) ou circuito fechado com hidrociclones, flotação de Pb nº 1 (28 células), flotação de Pb nº 2 (32 células), flotação de Zn nº 1 (18 células), flotação de Zn nº 2 (18 células) e espessamento/filtração.

Quanto ao processo de flotação dos sulfetos de Pb e Zn, Luz (1985) pondera que os resultados de recuperação e teor eram bastante satisfatórios. O concentrado de chumbo, por exemplo, tinha 72,0% de chumbo e a recuperação era de 93%, com alimentação de 7,0%. No que diz respeito à concentração de sulfetos Pb (galena), o minério é moído a 80% 100 malhas. A figura 8 representa o fluxograma de flotação do minério oxidado de chumbo, considerando informações de Luz (1985), retiradas de documento de visita técnica realizada no local no mesmo ano.

Segundo o documento, o circuito de flotação (representado no fluxograma – figura 8), é dividido em três circuitos paralelos, cada um constando de flotação primária, flotação secundária e uma etapa de enriquecimento. O sistema de reagente empregado para o minério oxidado era: condicionamento com  $\text{NaSiO}_3$  (972g/t) no primeiro condicionador; sulfidrato de sódio (5.517 g/t) e amil xantato de potássio (115 g/t), adicionados em dois pontos do circuito (saída do primeiro condicionador que alimenta a flotação primária e saída do segundo condicionador que alimenta a flotação secundária).

Os espumantes são adicionados em 2 pontos do circuito: MIBC (12 g/L) na entrada da primeira célula de flotação primária e óleo de pinho (O. pinho) (5 mg/L) no circuito de flotação secundária. Observou-se também a utilização do coletor Aero 31 (23 f/t) no circuito de flotação primária (LUZ, 1985).

Figura 8 - Fluxograma de Flotação do Minério Oxidado de Chumbo

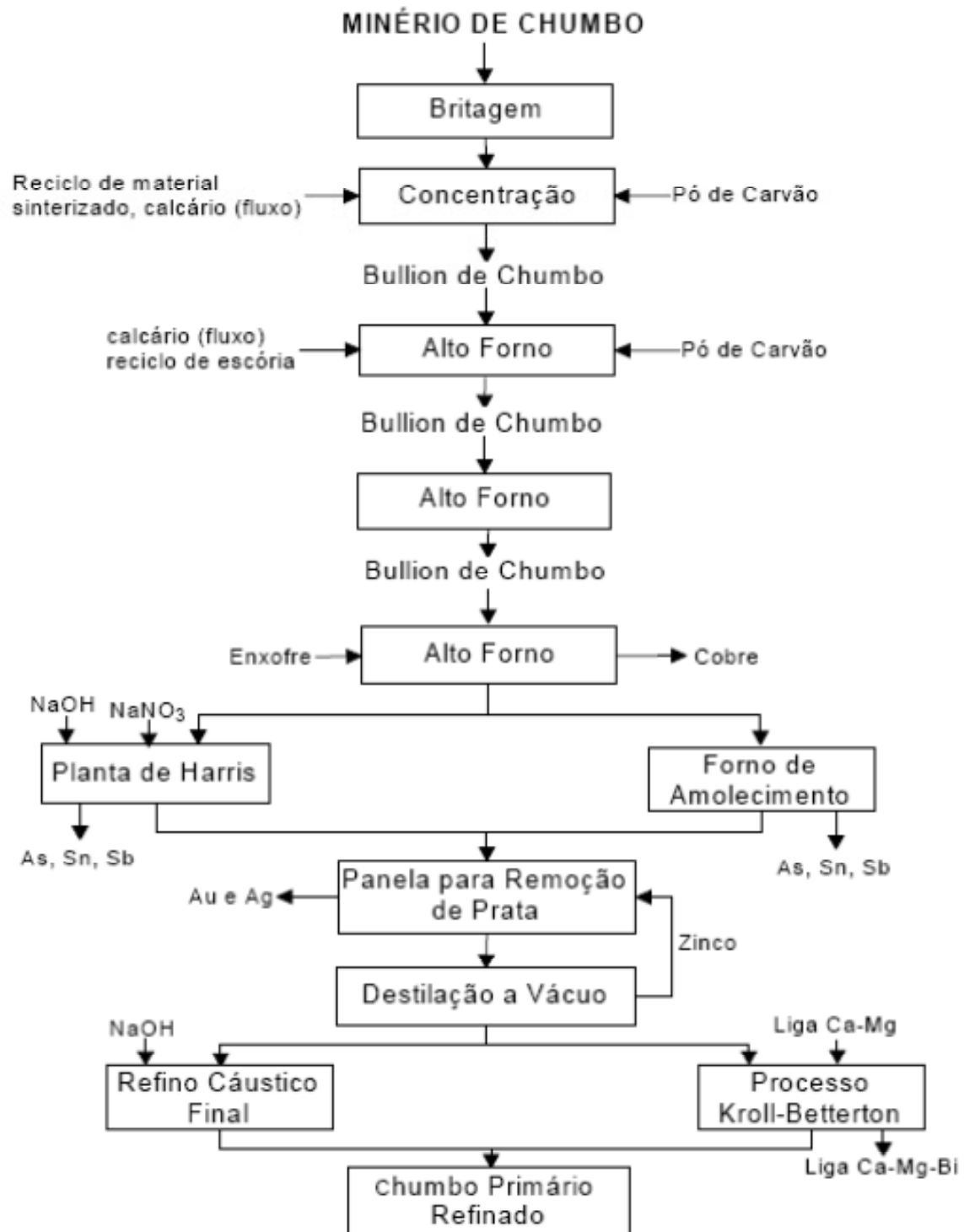


FLUXOGRAMA DE FLOTAÇÃO DO MINÉRIO OXIDADO DE CHUMBO - BOQUIRA

- A - alimentação do circuito
- AXP - amil xantato de potássio
- RF - rejeito final
- CF - concentrado final

Usualmente, o processo de produção e refino de chumbo em uma unidade pirometalúrgica se dá de acordo com um padrão. O fluxograma a seguir representa a produção primária do chumbo.

Figura 9 - Fluxograma da Produção Primária do Chumbo



Fonte: SOBRAL et al., 2013

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa serão apresentados os procedimentos experimentais da pesquisa como levantamento de amostras e coleta de dados físico-químicos do rejeito, imprescindíveis para compreender os riscos de contaminação que a população está submetida.

### 4.1 Metodologia Aplicada à Coleta das Amostras

Foram coletadas 7 amostras com cerca de 3 kg cada na antiga bacia de rejeito localizada próximo à cidade de Boquira. As amostras foram coletadas com cavadeira manual e homogeneizadas em balde de plástico, na superfície da bacia e ao longo do perfil (Figura 10). As mesmas foram homogeneizadas, quarteadas e classificadas a úmido nas peneiras com abertura de 0,210, 0,105 e 0,053 mm.

As amostras foram coletadas em diferentes profundidade para que os resultados da avaliação da contaminação pudessem ser comparados em diferentes profundidades. No caso de variação de valores, considerações a respeito da percolação no solo poderiam ser traçadas no decorrer das análises.

Além disso, a coleta foi realizada nas granulometrias citadas, pois para as análises no microscópio eletrônico de varredura era necessário que as amostras apresentassem a granulometria intermediária (0,105 mm), bem como para os testes de mobilidade do metal (TCLP). As amostras de granulometrias mais fina (0,053) e mais grossa (0,210) foram coletadas para que se comparasse os resultados da presença de chumbo nas duas frações, de maneira que conclusões a respeito da forma com que o chumbo entra em contato com o organismo de seres vivos pudessem ser realizadas.

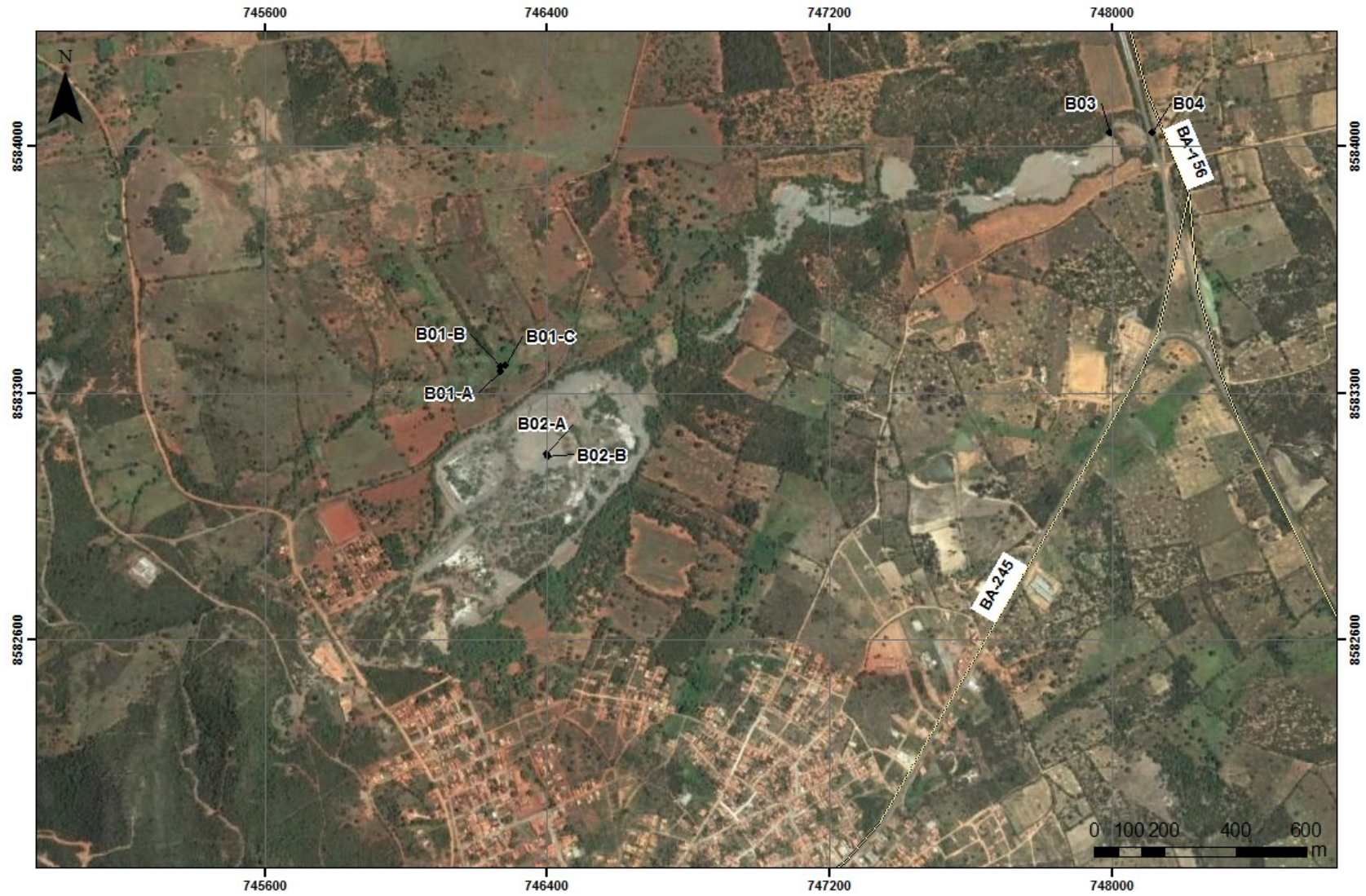
Figura 10 - Coleta das amostras na bacia de rejeito



Fonte: BERTOLINO, 2014.

A figura 11 representa a espacialização dessas amostras na superfície. Dessa forma, nota-se a ocorrência de apenas 4 pontos, apesar de existirem 7 amostras quantificadas e analisadas durante o estudo. Isso ocorre, devido à existência da coleta de amostras no mesmo ponto, porém em profundidades diferentes, como é o caso das amostras B01-A, B01-B e B01-C (tabela 3). As amostras B02-A e B02-B também foram coletadas no mesmo ponto em profundidades diferentes, sendo a amostra B02-A coletada superficialmente, diretamente sobre a bacia de rejeito e contendo plantas e solo.

Figura 11 - Localização dos pontos de coleta das amostras na região da bacia de rejeito



Fonte: A autora, 2015

Conforme é possível se observar na Tabela 3 - Coordenadas dos pontos de coleta das amostras, as amostras B01-A, B01-A-B e B01-C coletadas na mesma coordenada apresentam diferentes colorações e foram coletadas ao longo do perfil de 1,5 m. A amostra de fase branca (B01-B) foi coletada mais próxima à superfície e a amostra de fase escura, em profundidade. A amostra composta (B01-A) é a mistura das amostras de fase branca e escura, após homogeneização. Da mesma forma, a amostra B02-B é composta do rejeito retirado ao longo de 20 cm da bacia, após homogeneização.

Tabela 3 - Coordenadas dos pontos de coleta das amostras

Amostra	Tipo	Descrição	Coordenadas UTM (SIRGAS 2000 Z23S)	
			X	Y
B01-A	Rejeito	Bacia de rejeito, perfil (0-1,5 m), amostra composta	746275	8583368
B01-B	Rejeito	Bacia de rejeito, coletada superficialmente em perfil (0-1,5 m), amostra fase branca	746275	8583368
B01-C	Rejeito	Bacia de rejeito, coletada em profundidade em perfil (0-1,5 m), amostra fase escura	746275	8583368
B02-A	Planta + solo	Amostra coletada sobre bacia de rejeitos	746393	8583120
B02-B	Rejeito	Bacia de rejeitos, amostra composta (0-20 cm)	746393	8583120
B03	Sedimento	Drenagem junto à estrada, dentro da cerca (0-30 cm)	747997	8584028
B04	Sedimento	Drenagem junto à estrada BA 156	748109	8584028

Fonte: A autora, 2014.

## 4.2 Metodologia Aplicada à Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas através da difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), microscópio petrográfico de luz refletida e análise química por fluorescência de raios X (FRX) e realizadas em laboratório do CETEM.

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{CoK}\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ , com detector sensível à posição Lynxeye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD,2006) em *software* Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>. multifásico total (método de Rietveld), com *software* Bruker AXS Topas, v. 3.0.

A identificação dos minerais, sua composição e as relações texturais das amostras foram determinadas em secções polidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 400, equipado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax. As amostras foram recobertas com carbono antes da análise.

As análises foram feitas para elétrons retroespehados com metalização por carbono. A metalização não foi realizada com ouro a fim de evitar uma possível interferência na procura por chumbo, levando em conta que ambos são elementos de elevado peso atômico e no MEV, a diferenciação por tons de cinza que vemos na imagem tem como base o número atômico do elemento químico presente na partícula, de forma que, quanto maior ele for, mais claro será a partícula representada na imagem tratada.

Além do uso do MEV para a realização da caracterização mineralógica, também se utilizou o EDS (*Energy Dispersive X-Ray Detector*), acessório de grande importância para a caracterização mineral por apresentar gráficos que apresentam picos para os elementos químicos identificados em determinado mineral, o que facilita a identificação do mineral. O seu uso combinado com as imagens do MEV permitiu a caracterização dos elementos químicos presentes nas partículas de

interesse, indicadas após a análise no microscópio eletrônico de varredura, facilitando assim, a caracterização do mineral.

Por outro lado, a metalização com carbono pode gerar dúvidas para estas análises no que diz respeito à composição da cerussita ( $\text{CaCO}_3$ ), pois a mesma tem carbono em sua composição, o que poderia colocar em questão a identificação deste elemento pelo EDS no mineral observado. A solução encontrada para isto foi a de predefinir que a ausência de enxofre (S) e a presença de carbono (C) em uma determinada partícula indica que a mesma é cerussita, pois já era conhecido que os minerais contendo chumbo em todas as amostras são carbonatos, sulfatos ou sulfetos.

#### 4.3 Metodologia Aplicada às Análises Químicas – Fluorescência de Raios X e Interpolação dos Valores Obtidos para Geração de Mapa de Contaminação

A composição química das amostras foi obtida através do método de Fluorescência de Raios X (PanAlytical Axios) em pastilhas fundidas produzidas com a mistura de boratos (66,3%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – 33,3%  $\text{LiBO}_2$ ) e prensada. Os procedimentos foram realizados no CETEM.

Para a determinação do pH das amostras foi utilizado o método eletrométrico (EMBRAPA, 1999), no qual a solução do rejeito é confrontada com um eletrodo-padrão do hidrogênio ou com outro eletrodo que tenha função semelhante, imerso em suspensão solo água na proporção 1:2,5.

A complexação e associação de contaminantes na produção de compostos orgânicos que são passíveis de serem absorvidos pela vegetação é definida pela disponibilidade de determinadas substâncias orgânicas, que se associam a esses contaminantes disponíveis no meio. Sendo assim, é indispensável a análise de fracionamento químico da matéria orgânica. Com este fim, a metodologia utilizada refere-se a Benites et al. (2003), relatada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, onde uma sequência de reagentes libera os ácidos húmicos, fúlvicos e humina, baseado nas diferentes solubilidades dessas frações em meio alcalino e ácido.

Após a realização desses procedimentos, os dados gerados foram utilizados para a confecção de um mapa de contaminação, utilizando o *software* ArcGis, versão 10.0. Os valores pontuais de cada ponto foram interpolados através do método da krigagem, utilizando a ferramenta “*kriging*”, disponível no software citado.

O método da krigagem é baseado numa função contínua, que explica o comportamento de uma variável nas distintas direções de um espaço geográfico. Permite associar a variabilidade da estimativa com base na distância que existe entre um par de pontos, pelo uso de um semivariograma, o qual permite verificar o nível de similitude que existe entre estes, à medida que se afastam (GALLARDO, 2006).

A técnica de Krigagem assume que os dados recolhidos de uma determinada população se encontram correlacionados no espaço. Ou seja, se numa bacia de rejeito contendo resíduos tóxicos e perigosos, a concentração de chumbo num ponto  $p$  é  $x$ , é muito provável que se encontrem resultados muito próximos de  $x$  quanto mais próximos se estiver do ponto  $p$  (princípio da geoestatística). Porém, a partir de determinada distância de  $p$ , certamente não se encontrarão valores aproximados de  $x$  porque a correlação espacial pode deixar de existir.

#### 4.4 Metodologia Aplicada à Determinação da Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica das amostras foi determinado a partir da oxidação da matéria orgânica em via úmida com dicromato de potássio em meio ácido, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico e aquecimento. O excesso de dicromato após a oxidação foi titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (EMBRAPA,1997). Os ensaios foram desenvolvidos no Laboratório de Geociências da UERJ/FFP.

#### 4.5 Metodologia Aplicada aos Ensaio de Ecotoxicidade

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados conforme a norma ASTM Designação: E 1676-04, que apresenta os procedimentos para a obtenção de dados de laboratório para avaliação dos efeitos adversos de contaminantes associados com o solo para minhocas vermelhas (família Lumbricidae) e brancas (família Enchytraeidae), em testes de toxicidade de solos ou de bioacumulação.

Os métodos foram desenvolvidos para avaliar os efeitos tóxicos letais e subletais sobre as minhocas vermelhas (utilizadas nos ensaios realizados e neste trabalho descritos) ou bioacumulação de contaminantes em testes de curta duração (7 a 28 dias) ou sobre minhocas brancas em testes de curta a longa duração (14 a 42 dias) em sistemas terrestres.

Os solos testados foram solos-amostra misturados com de referência, cedido pela EMBRAPA Solos. Os procedimentos dos testes são descritos para a espécie *Eisenia foetida* e para a espécie *Enchytraeus albidus*. A norma utilizada tem como referência os seguintes documentos: Normas ASTM D 653 *Terminology Relating to Soil, and Contained Fluid*; D 4447 *Guide for the Disposal of Laboratory Chemicals and Samples*; E 380 *Practice for Use of the International System of Units (SI) (the Modernized Metric System)*; E 943 *Terminology Relating to Biological Effects and Environmental Fate*; E 1023 *Guide for Assessing the Hazard of a Material to Aquatic Organisms and Their Uses*; E 1383 *Guide for Conducting Sediment Toxicity Tests with Freshwater Invertebrates*; E 1688 *Guide for Determination of the Bioaccumulation of Sediment-Associated Contaminants by Benthic Invertebrates*; E 1706 *Test Methods for Measuring the Toxicity of Sediment-Associated Contaminants with Fresh Water Invertebrates*.

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CETEM para adicionar relevantes informações acerca da biodisponibilidade do metal pesquisado aos resultados anteriormente apresentados.

Para a preparação dos solos, foi utilizado um solo-controle como controle do negativo. O mesmo é utilizado para produzir uma medida da aceitabilidade do teste, providenciar evidências da saúde e qualidade relativa dos organismos-teste, determinar a conveniência das condições do teste e procedimentos de manuseio e providenciar uma base para a interpretação dos dados obtidos com o teste.

O controle negativo utilizado nos testes em questão é um solo artificial tropical (SAT) (GARCIA et al., 2004), composto 70% de areia fina, 20% de argila branca (caulim), 10% de pó de casca de coco triturada, com pH de  $6,0 \pm 0,5$  e, capacidade de retenção de água ajustada para 60%.

O solo utilizado nas misturas com as amostras B01-A e B04, de localizações respectivas sobre a bacia de rejeito e há 2 km da mesma, próxima à rodovia BA-156 (ver figura 3), foi o Latossolo Amarelo. Foram escolhidas essas duas amostras devido ao teste necessitar de uma quantidade mínima de 600 g de material, levando em conta que os testes foram realizados em duplicata e nem todas as amostras coletadas possuíam o volume necessário. As duas amostras em questão também foram escolhidas pela sua localização (B01-A bem ao lado da bacia de rejeito e B04 ao final da drenagem, à beira da rodovia BA-156).

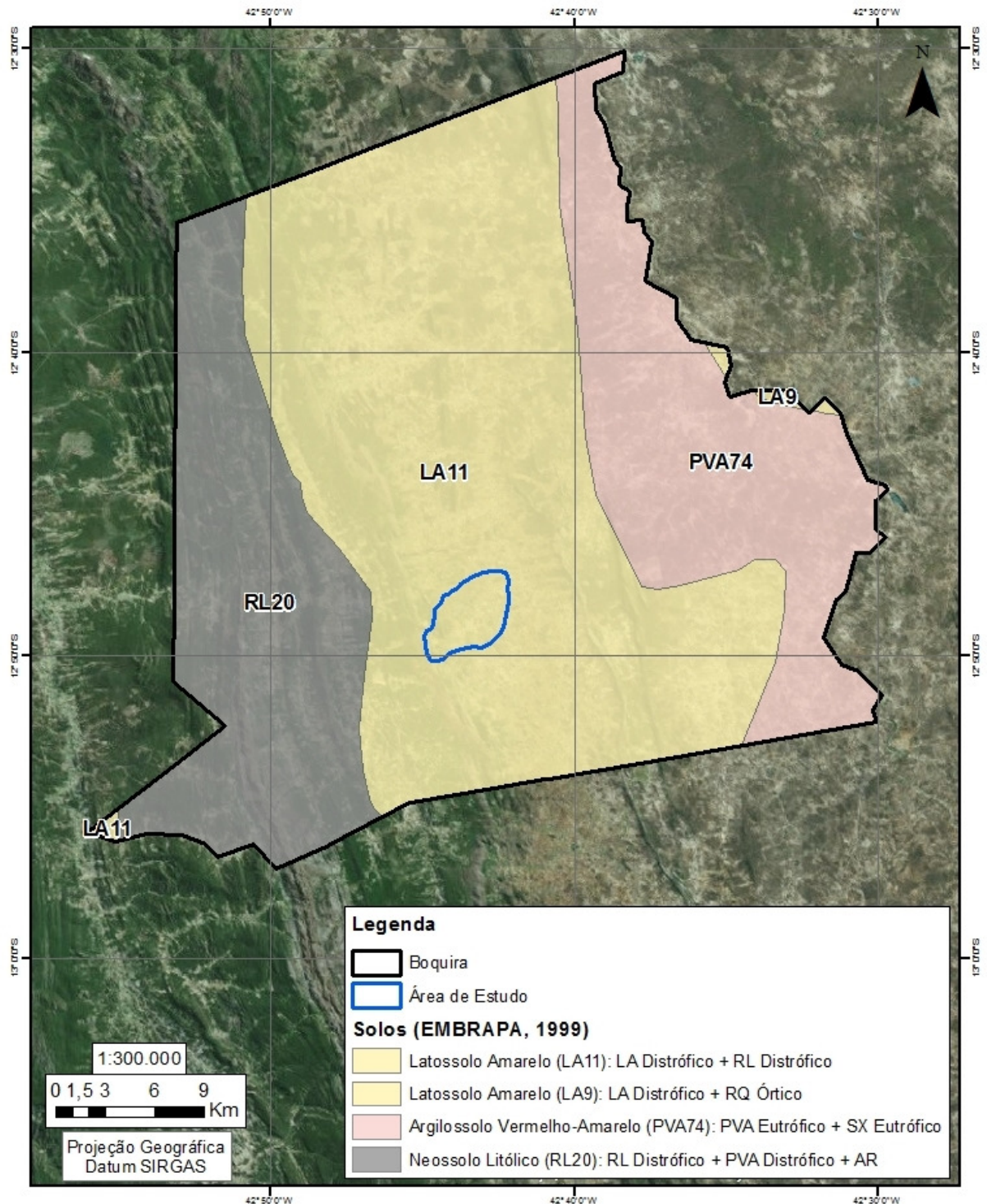
Quanto ao solo utilizado, a escolha foi devido ao fato do Latossolo ser o solo mais presente no Brasil (31,49% do território) (EMBRAPA,1999).É um solo desenvolvido de materiais argilosos ou areno-argilosos sedimentares da formação Barreiras na região litorânea do Brasil ou nos baixos platôs da região amazônica relacionados à Formação Alter-do-Chão, podendo também ocorrer fora destes ambientes, sendo identificado pelos critérios de cor do SiBCS (AGEITEC, 2014).

São solos coesos, de cor amarelada uniforme em profundidade, o mesmo ocorrendo com o teor de argila. A textura mais comum é a argilosa ou muito argilosa. Apresentam boas condições físicas de retenção de umidade e boa permeabilidade.

O solo referência é usado para descrever a matriz de efeitos de um teste. A norma prevê que todo teste deve ter um controle negativo com solo artificial ou de referência e deve também ter um solo referência se o controle negativo é um solo artificial. Um solo referência pode ser coletado do campo, em uma área não contaminada e se aproximar o mais possível do solo testado (por exemplo, porcentagem de matéria orgânica, distribuição dos tamanhos de partículas, e pH). As mesmas condições, procedimentos e organismos usados nos outros tratamentos foram usados no controle negativo e no solo de referência.

É importante ressaltar que na região estudada, dados da EMBRAPA solos (1999), revelam que os solos existentes localizados próximo à bacia estudada são Latossolo Amarelo (LA) Distrófico e Neossolo Litólico (RL) Distrófico, conforme se observa na figura 12.

Figura 12 - Mapa de Solos no Município de Boquira



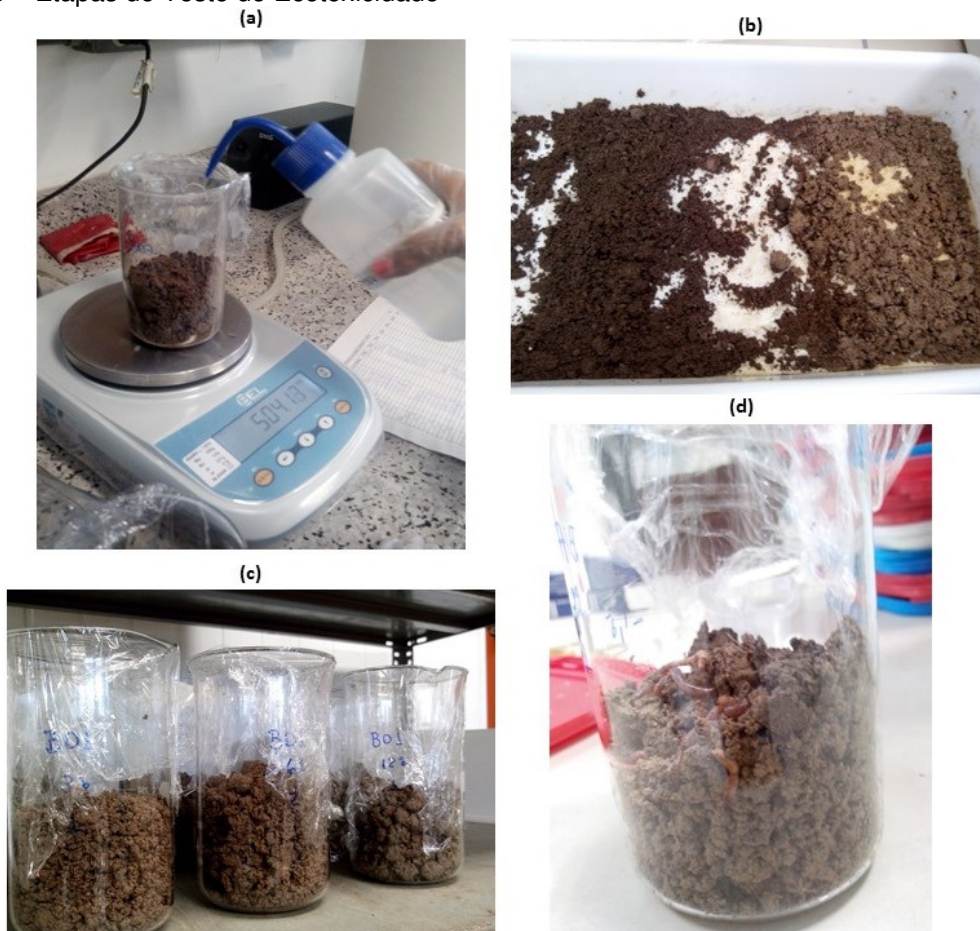
Fonte: Adaptado de IBGE - EMBRAPA - Mapa de Solos do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2001 - Escala 1:5.000.000

As amostras B01-A e B04 foram misturadas com o solo referência em diferentes porcentagens de forma que o peso final fosse de 600g, conforme se observa na figura 13 (b). O objetivo é o de avaliar o comportamento dos indivíduos

em contato com as misturas com diferentes níveis de material com risco de contaminação. As porcentagens foram: 3% de resíduo (18g) para 97% de solo (582g), 6% de resíduo (36g) para 94% de solo (564g), 12% de resíduo (72g) para 88% de solo (528g), 25% de resíduo (150g) para 75% de solo (450g) e 50% de resíduo (300g) para 50% de solo (300g).

Sendo assim, solo a ser testado, o controle negativo, e o solo referência foram misturados, o nível de umidade foi ajustado com água de hidratação, e os solos foram colocados dentro dos recipientes teste. Os solos teste foram hidratados e bem misturados dentro de bacias, como mostra a figura 13 (a), separados em réplicas e colocados dentro dos recipientes-teste que são colocados na sala de teste para passar a noite em equilíbrio.

Figura 13 – Etapas do Teste de Ecotoxicidade



Legenda: (a) Hidratação e pesagem das misturas nos recipientes.

(b) Processo de mistura amostra/solo umidificada.

(c) Disposição dos potes de vidro contendo as misturas amostra/solo.

(d) Indivíduos em contato com a substância testada.

Fonte: A autora, 2015

O controle negativo, por ser um solo artificial, foi hidratado a 35 a 45% do seu peso seco. Amostras ou solo referência também foram hidratados a 35 a 45% do seu peso seco. Hidratar solos ao um nível padrão é problemático, devido à variação da capacidade em reter água (influenciada por fatores como a textura do solo, estrutura e conteúdo de matéria orgânica) entre diferentes solos (ASTM Designação: E 1676-04)

Levando isso em conta, e pelo solo de trabalho ser um solo extremamente argiloso, de granulometria muito fina, o procedimento seguido para a hidratação de amostras e solos referência foi usar solo artificial hidratado a 45% do seu peso seco como um padrão. (ASTM Designação: E 1676-04). As amostras e solos de referência foram hidratados a um nível aproximado a aparência do solo artificial. Os solos foram umedecidos e estocados em potes de vidro, conforme ilustra a figura 13 (c).

Após, foi medido o pH de 3 misturas para cada amostra, obtendo-se os valores presentes na tabela 4, apresentada a seguir. A determinação do pH foi realizada através da pesagem de 10 gramas de amostra e posterior adição de 25 ml de água destilada. Essa mistura foi agitada a 400rpm (agitador orbital) por 30 minutos. Após 20 minutos de repouso, o pH foi determinado no sobrenadante (EMBRAPA, 1997).

O pH foi medido apenas para as concentrações de 3%, 12% e 50%, seguindo o recomendado pelo método (ASTM Designação: E 1676-04), estando todos os valores obtidos dentro do recomendado.

Tabela 4 - Valores de pH para as amostras B01-A (3%, 12% e 50%) e B04 (3%, 12% e 50%)

Amostras	pH
B01-A (50%)	5,38
B01-A (12%)	5,66
B01-A (3%)	5,49
B04 (50%)	5,42
B04 (12%)	6,32
B04 (3%)	5,84
Solo Controle (C)	5,81

Fonte: A autora, 2015

Quanto às espécies utilizadas na realização dos testes, a espécie usada *Eisenia foetida* foi selecionada baseada em disponibilidade; sensibilidade ao material teste; tolerância a parâmetros como temperatura, pH, e tamanho do grão; e facilidade de manuseio em laboratório.

Todos os organismos utilizados procediam da mesma fonte (cultura de laboratório) e eram adultos, ou seja, possuíam o órgão reprodutor (clitellum) evidente e desenvolvido, e com o peso variando de 0,3 a 0,6g.

As minhocas foram selecionadas ao acaso e removidas manualmente da cultura e pesadas em grupos de 10 e distribuídas aleatoriamente (por sorteio) entre os recipientes teste, contabilizando um total de 230 indivíduos. As mesmas deveriam ser adultas (com o órgão reprodutor desenvolvido) e pesando entre 0,3 a 0,6g, da espécie *Eisenia foetida*. As minhocas foram purgadas de seu conteúdo intestinal antes de serem pesadas, pois a perda de peso foi usada como um resultado final.

Os animais ficaram em contato com as misturas por 14 dias, observando o fotoperíodo de 16 horas com luz para 8 horas no escuro a 1080 lux, sendo as misturas reidratadas até o peso inicial a cada 7 dias.

Ao fim dos 14 dias, as misturas foram abertas, e as minhocas vivas foram contadas a fim de se observar efeitos letais, comparando com o solo controle, e após foram pesadas em grupos de 10 previamente montados, para que o seu peso fosse comparado com o peso inicial, a fim de constatar efeitos subletais (perda de peso).

#### **4.6 Metodologia Aplicada ao Teste de Mobilidade do Metal (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP)**

O Teste de Mobilidade do Metal (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP) tem seus procedimentos desenvolvidos pela Environmental Protection Agency (EPA). O objetivo principal desta metodologia é identificar o grau de perigo existente com a contaminação de solos, sedimentos e materiais sólidos através da lixiviação de contaminantes liberados durante o contato com um ácido fraco. O

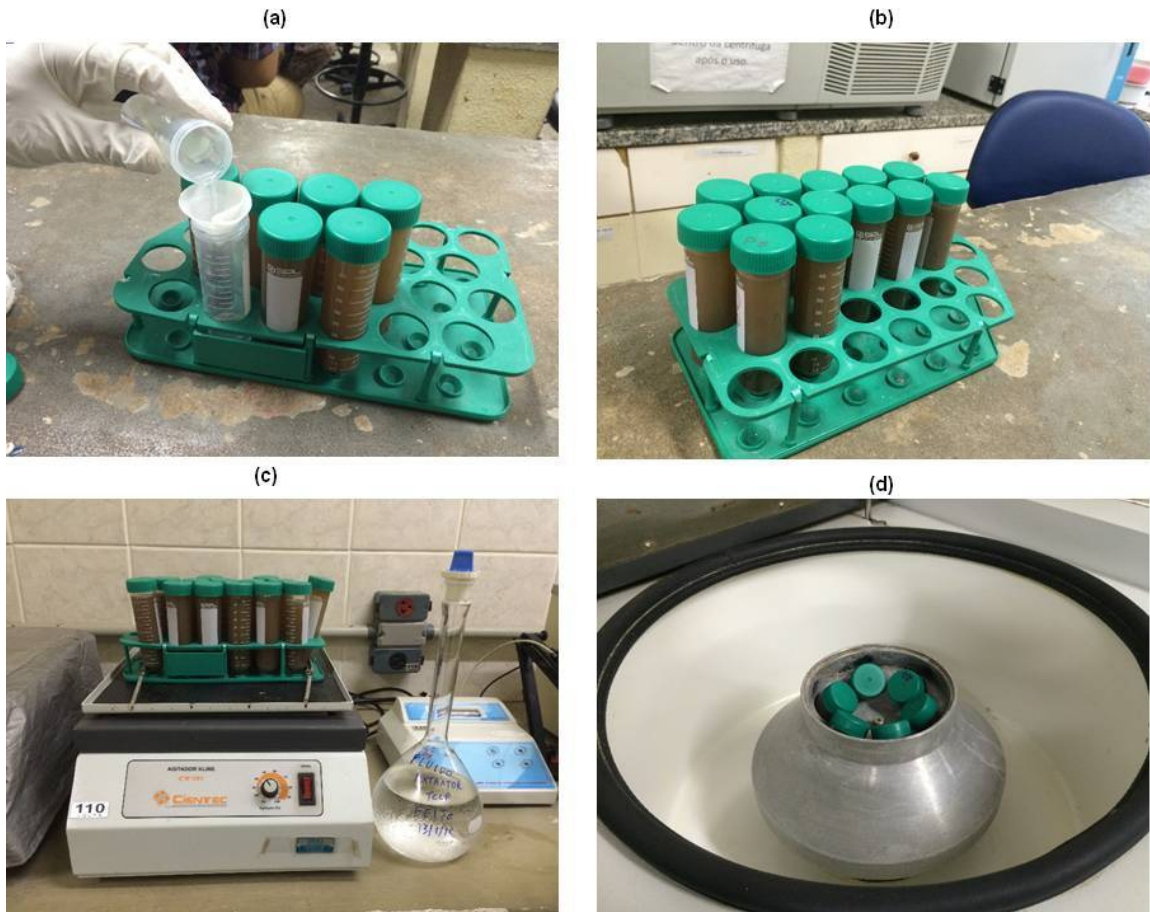
produto dessa lixiviação tem a quantidade de contaminantes determinado em laboratório. Tal teste realiza uma simulação da lixiação do metal.

Para a determinação da quantidade de chumbo presente nas amostras coletadas sobre a bacia de rejeito de Boquira, as mesmas foram separadas segundo sua granulometria: aquelas cujo tamanho médio da partícula é de 1mm e as mesmas amostras, só que passadas no pulverizador, com granulometria mais fina (essas receberam a letra F após sua nomenclatura). Sendo assim, foram analisadas as amostras B01-A, B01-AF, B01-B e B-01-BF (localizadas ao lado da bacia de rejeito) e as amostras B03, B03F (localizadas ao lado da drenagem com origem na bacia de rejeito), B04 e B04F (localizadas ao término da já citada drenagem, na borda da rodovia).

Foram separadas 2,5 g de cada amostra, pesadas em balança de precisão. Em seguida, foi adicionado 50 ml de fluído extrator compostos de 5,7 ml de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ ) para 500 ml de água Milli – Q, mais 64,3 ml de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e diluído em volume de 1 litro. Os tubos foram colocados em agitador Kline NT 150 a 10 rpm em temperatura ambiente por 18 horas, e em seguida as amostras foram centrifugadas e filtradas para retirar os sobrenadantes (figura 14).

Os procedimentos foram realizados no laboratório de geociências da UERJ/FFP e as concentrações de chumbo presentes no produto final de fluído extrator foram determinadas por Absorção Atômica na Coordenação de Análises minerais - COAM do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM.

Figura 14 - Etapas de Preparação – TCLP



Legenda: (a) Adição do fluido extrator.  
(b) Separação das amostras já preparadas.  
(c) Tubos no agitador.  
(d) Centrifugação.

Fonte: A autora, 2015

## 5 RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos pela caracterização mineralógica com microscópio eletrônico de varredura, difração de raios X, microscópio ótico, bem como pelas análises de fluorescência de raios X.

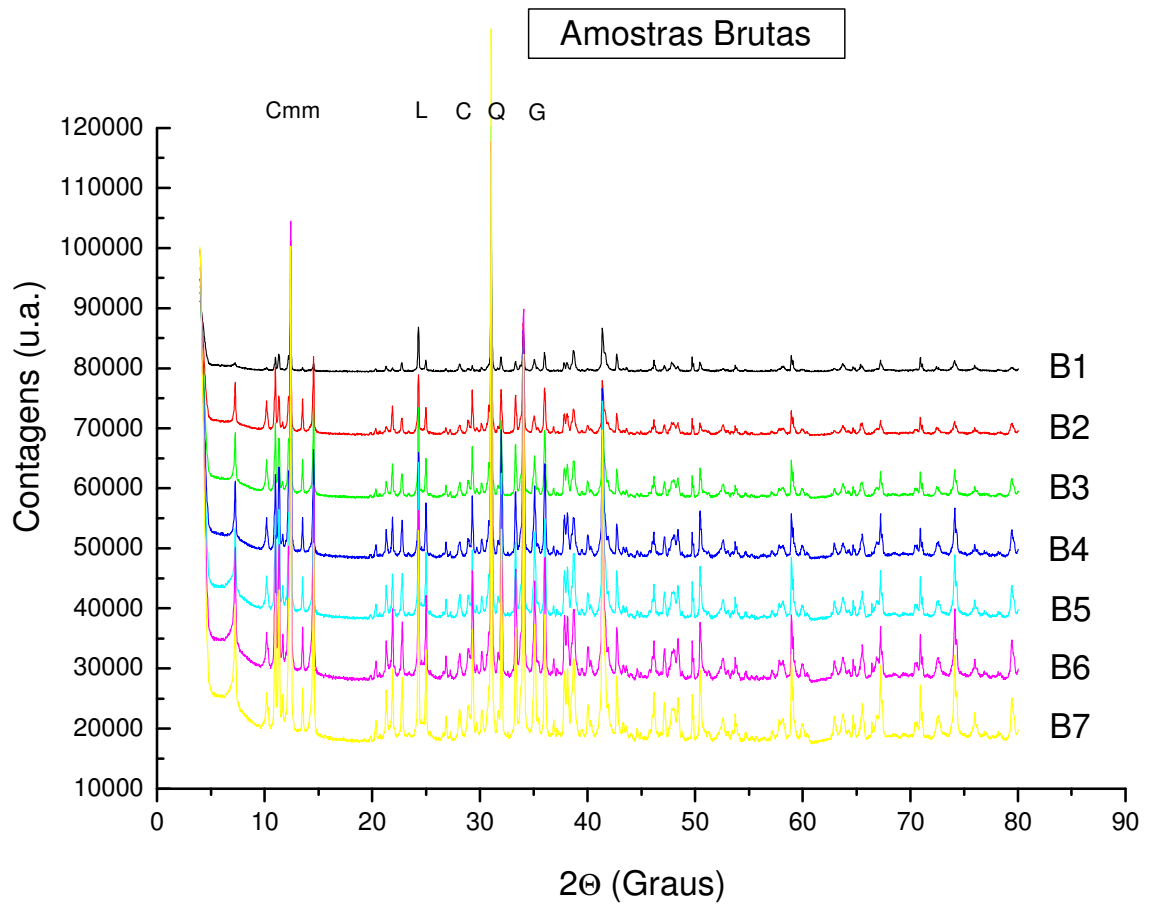
### 5.1 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras brutas indicam a presença de picos característicos do quartzo, cummingtonita, magnetita, hematita, chamosita, dolomita, muscovita, gipsita, pirita, talco, magnetita, cerussita, galena e serpentina, com as amostras apresentando pequenas variações mineralógicas.

A figura 15 apresenta o gráfico contendo os resultados obtidos para as amostras brutas, ao final da realização do procedimento. As figuras 15 e 16 apresentam os resultados obtidos para as frações flutuada e afundada das amostras, respectivamente. As frações flutuada e afundada são resultantes da separação por meio denso, na qual são separados sólidos em função de suas densidades. O sólido de densidade mais baixa flutua, dando origem à fração flutuada e o de densidade mais alta afunda, dando origem à fração afundada.

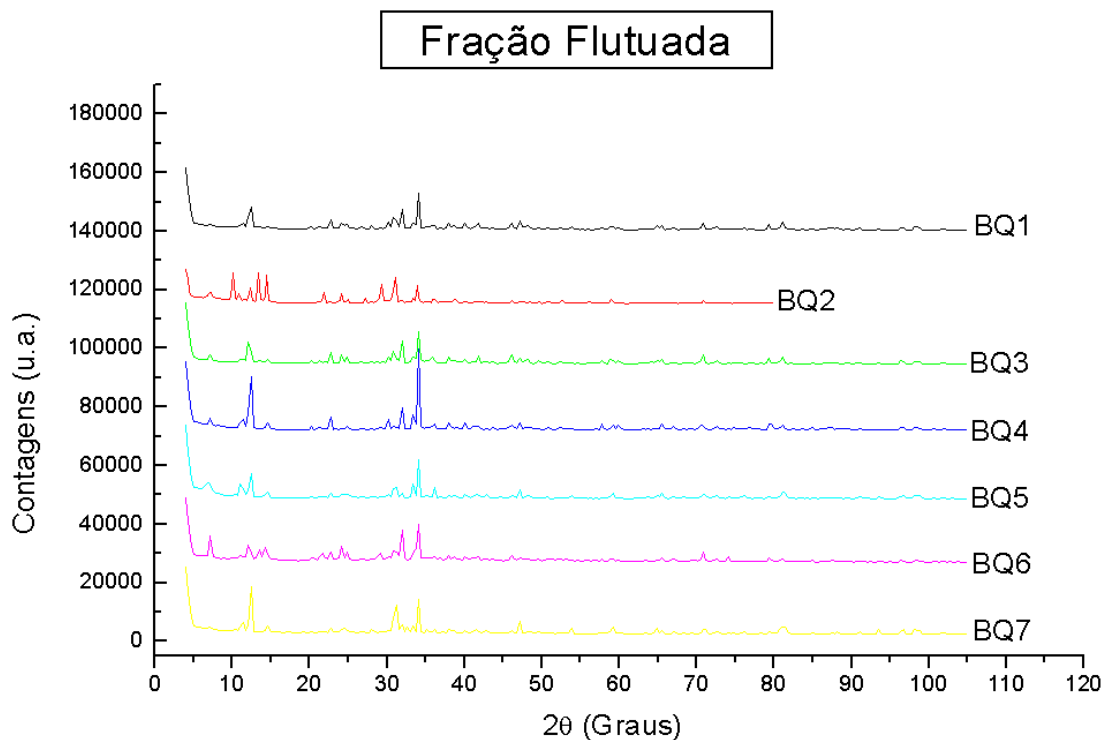
As análises das frações afundadas permitiram identificar minerais contendo chumbo, tais quais a cerussita, identificada em todas as amostras. Os picos observados nos difratogramas, identificando a presença de cada mineral, se mostram seguindo um padrão, apresentado poucas variações de comportamento nas amostras analisadas.

Figura 15 - Difratogramas de raios X obtidos a partir de análise nas amostras brutas. (Cmm – cummingtonita, C – cerussita, G – galena, L – lizardita, Q – quartzo)



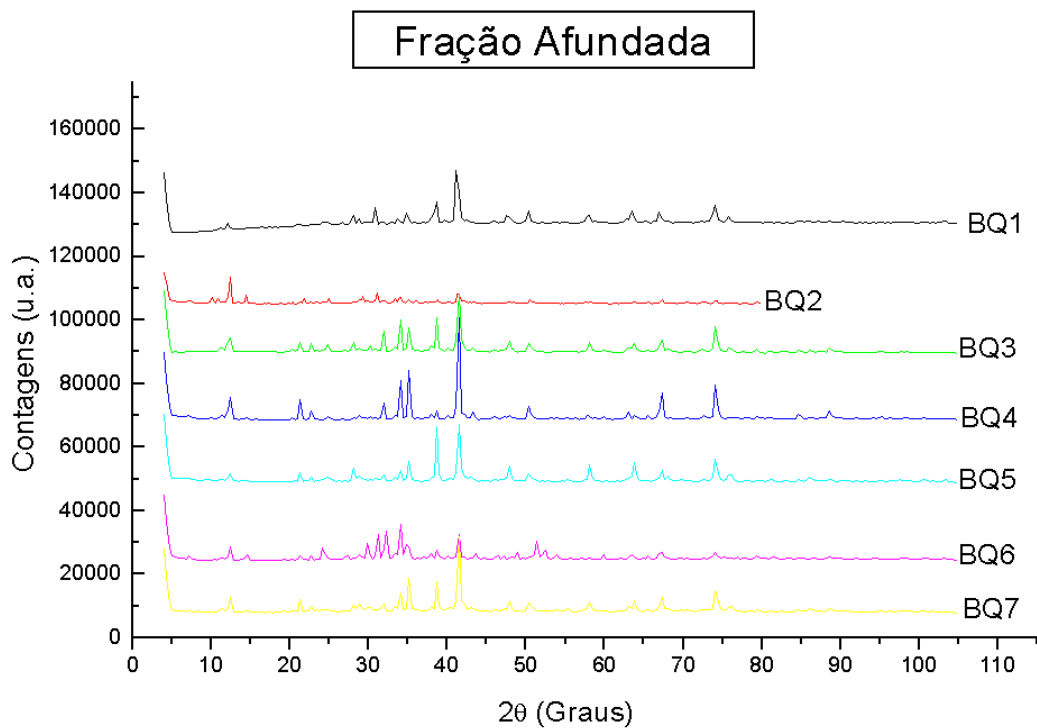
Fonte: ALVES, 2014

Figura 16 - Difratoformas de raios X obtidos a partir de análise na Fração Flutuada



Fonte: ALVES, 2014

Figura 17 - Difratoformas de raios X obtidos a partir de análise na Fração Afundada



Fonte: ALVES, 2014

Na tabela 5 é apresentada a composição mineralógica das frações afundada e flutuada e os resultados obtidos a partir da quantificação das fases minerais através do método Rietveld. Os resultados estão expressos em porcentagem.

A partir da análise dos dados apresentados para a fração afundada na tabela, infere-se que a cerussita foi único o mineral contendo chumbo que está presente em todas as amostras, variando de 0,9% na amostra B01-C a 2,7% na amostra B01-A-B. Outro fato importante observado foi o comportamento da anglesita, que demonstrou uma grande quantidade (17,6%) na amostra B03, enquanto que nas demais amostras a mesma sequer apresentou alguma concentração.

A observação de seção B03 no microscópio eletrônico de varredura, indicou concentrados de anglesita com inclusões de anfibólio, tendo sido a mesma provavelmente formada pelo processo de beneficiamento do minério de chumbo, o que justificaria a sua presença em grande quantidade. Nas frações flutuadas não foi observada a presença de minerais de chumbo, sendo o quartzo e a cummingtonita os mais abundantes em todas as seções analisadas.

Tabela 5 - Composição percentual dos minerais das frações afundadas e flutuadas, obtida através de quantificação de difratogramas pelo método de Rietveld (ALVES, 2014)

Mineralogia	Amostras (Fração Afundada)							Amostras (Fração Flutuada)						
	B01-A	B01-B	B01-C	B02-B	B02-A	B03	B04	B01-A	B01-B	B01-C	B02-B	B02-A	B03	B04
<b>Quartzo</b>	6,1	6,3	3,2	1,8	7,8	7,2	4,8	31,6	16,9	26,9	10,4	37,6	15,2	64,9
<b>Magnetita</b>	29,9	15,0	27,4	50,1	26,3	19,2	34,6	-	-	-	-	-	-	-
<b>Pirita</b>	1,5	1,5	2,0	-	1,9	1,9	2,1	-	-	-	-	-	-	-
<b>Galena</b>	-	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	-	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>Cummingtonita</b>	22,4	31,3	30,1	27,8	9,3	25,0	14,5	37,8	16,1	31,8	43,5	18,1	29,0	16,6
<b>Dolomita</b>	1,7	4,8	2,6	2,1	-	2,7	1,9	5,6	3,4	9,4	1-	3,1	4,1	2,4
<b>Hematita</b>	37,2	7,0	21,9	5,7	42,3	4,2	25,0	0,8	1,0	0,3	0,2	3,0	0,4	0,4
<b>Cerussita</b>	<b>1,1</b>	<b>2,7</b>	<b>0,9</b>	<b>1,1</b>	<b>1,1</b>	<b>1,6</b>	<b>2,2</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>Calcita</b>	-	-	0,5	-	-	1,5	0,7	1,1	1,4	1,2	2,1	2,6	0,7	0,1
<b>Talco</b>	-	17,7	9,9	8,4	9,5	10,5	10,8	4,1	10,0	7,7	8,8	15,9	10,3	3,8
<b>Lizardita</b>	-	1,9	1,3	0,1	-	1,7	0,3	0,4	2,0	0,7	0,2	-	2,9	0,7
<b>Anglesita</b>	-	-	-	-	-	<b>17,6</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Clorita</b>	-	6,6	-	2,9	1,6	5,9	2,8	1,6	18,5	2,9	5,2	8,2	13,2	1,4
<b>Biotita</b>	-	2,6	-	-	-	0,8	-	0,9	6,5	0,8	-	0,2	0,7	0,8
<b>Gipsita</b>	-	2,2	-	-	-	-	-	-	17,4	1,9	-	-	7,4	-
<b>Actinolita</b>	-	-	-	-	-	-	-	16,0	6,8	16,5	19,5	11,4	16,2	8,9
<b>Total</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Fonte: ALVES, 2014