



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Geologia

Tamara Grisolia Fernandes

**Determinação da contaminação por chumbo em Boquira (BA) em
decorrência da extração mineral**

Rio de Janeiro
2015

Tamara Grisolia Fernandes

Determinação da contaminação por chumbo em Boquira (BA) em decorrência da extração mineral

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre ao programa de Pós-graduação em Análise Bacias e Faixas Móveis, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino

Rio de Janeiro

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

F363 Fernandes, Tamara Grisolia.
Determinação da contaminação por chumbo em
Boquira (BA) em decorrência da extração mineral /
Tamara Grisolia Fernandes. – 2015.
98 f. il.

Orientador: Luiz Carlos Bertolino
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.
Bibliografia

1. Chumbo – Teses. 2. Chumbo – Envenenamento –
Teses. 3. Resíduos industriais – Aspectos ambientais –
Boquira (BA) – Teses. 4. Indústria – Aspectos ambientais
– Boquira (BA) – Teses. 5. Toxicologia ambiental –
Teses. I. Bertolino, Luiz Carlos. II. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III.
Título.

CDU 553.445(813.8)

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Tamara Grisolia Fernandes

Determinação da contaminação por chumbo em Boquira (BA) em decorrência da extração mineral

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre ao programa de Pós-graduação em Análise Bacias e Faixas Móveis, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Tectônica, Petrologia e Recursos Minerais.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2015.

Orientador: Prof^o. Dr^o. Luiz Carlos Bertolino

Faculdade de Geologia - UERJ

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Nely Palermo

Faculdade de Geologia - UERJ

Prof. Dr. Francisco de Assis Dourado da Silva

UERJ

Prof^a. Dra. Maria Luiza Felix Marques Kede

UERJ/FFP

Rio de Janeiro

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às minhas avós Neide e Jacyra, que me observam agora sob outro ponto de vista.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais.
- Ao meu irmão.
- Ao meu companheiro Bruno e minha filha Flora.
- Ao meu orientador Luiz Carlos Bertolino, por acreditar que eu poderia me encontrar, mesmo sabendo que aluno está sempre perdido.
- Ao Felipe Alves (bolsista de iniciação científica), cuja contribuição foi indispensável para a realização deste trabalho.
- Aos membros da banca pela contribuição necessária ao andamento do estudo e pela disponibilidade em me atenderem sempre que precisei.
- A todas do laboratório de Ecotoxicologia do CETEM, especialmente à Silvia Egler e à Bruna, pela orientação na realização dos ensaios de ecotoxicidade.
- À professora Maria Luiza Kede, Lorhan e Bruno (UERJ/FFP) pelo auxílio e orientação com o TCLP.
- À professora Ana Valéria (UERJ/FFP) pela atenção e pela ajuda com os ensaios de determinação de matéria orgânica.
- À Juçara e Marianni da secretaria da pós-graduação.
- À Yasmin pelos fluxogramas no Corel.
- A todos da ESSATI, especialmente ao Renato, pela confiança e compreensão.
- Aos amigos que aturaram minhas crises de choro em transporte público, especialmente à AI, pelo encorajamento inicial e diário.

RESUMO

FERNANDES, Tamara Grisolia. *Determinação da contaminação por chumbo em Boquira (BA) em decorrência da extração mineral*. 2015. 59f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Os processos de extração e beneficiamento do minério de chumbo em grande escala realizados desde meados da década de 1950 em Boquira (BA), além de décadas de grande atividade e relevância econômica, também deixaram uma extensa pilha de rejeito que até hoje se encontra a céu aberto, tendo sido formada mediante descarte irregular e fora dos padrões ambientais. O presente estudo tem como principal objetivo realizar uma análise da contaminação deixada no local, considerando que o chumbo, ao alcançar o solo, pode permanecer ali indefinidamente. Levando em conta que o contato do chumbo com seres humanos pode causar diversos problemas de saúde e até mesmo mutações genéticas, foram coletadas amostras do rejeito, que se encontra disponível e não tratado até os dias de hoje, para a realização de um trabalho de caracterização da contaminação, distinguindo sua composição nos pontos de coleta. Num primeiro momento, foi realizada a caracterização mineralógica de amostras coletadas sobre a referida bacia de rejeito, o que revelou a presença de cerussita ($PbCO_3$), anglesita ($PbSO_4$) e, em menor escala, de galena (PbS). Análises químicas revelaram alto teor de chumbo nas amostras, com uma variação de 6.962,25 ppm a 22.279,2 ppm, valores estes muito superiores aos de referência presentes na lista do CONAMA 420 de 2009 (máximo de 900 ppm). No entanto, somente esses dados não são capazes de inferir a biodisponibilidade do metal no solo, o que se torna necessário para que se avalie o quanto o contato de organismos vivos com o mesmo pode ser prejudicial (letal ou subletal). Sendo assim, testes de ecotoxicidade realizados em minhocas da espécie *Eisenia foetida* comprovaram que, apesar de não letais, os efeitos do contato com o chumbo provocaram efeitos subletais nos organismos testados. De acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), efeitos subletais em um teste de solo são efeitos indicativos de toxicidade, tais quais alteração no crescimento, comportamento, reprodução, e processos fisiológicos, entre outros. Sendo assim, observou-se gradativa perda de peso dos organismos expostos ao metal no solo, à medida que se aumentava a concentração do mesmo. A realização de testes de mobilidade do metal - (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP) e a determinação da quantidade de matéria orgânica complementaram as informações a respeito da disponibilidade do metal no solo, indicando que a quantidade de chumbo disponível em todas as amostras é superior ao recomendado pela EPA para resíduos, excedendo o limite regulador de 5 mg Pb/L (EPA, 1990).

Palavras-chave: Rejeito. Contaminação. Chumbo. Ecotoxicidade. TCLP.

ABSTRACT

FERNANDES, Tamara Grisolia. *Determination of Lead Contamination in Boquira (BA) as a Result of Mineral Extraction*. 2015. 59f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The extraction and processing of lead ore in a large scale made since mid-1950 in Boquira (BA), besides decades of great activity and economic relevance, also left an extensive pile of waste formed by irregular disposal and outside environmental standards. This study is aimed at providing an analysis of contamination left in the region, considering that the lead, once reaching the ground, can remain there indefinitely. Knowing that the contact of human beings with lead can cause several health problems and even genetic alterations, samples of the reject which is available and untreated until nowadays, were collected in order to compose a study of characterization of the contamination, distinguishing its composition in the collecting points. At first, a mineralogical characterization of collected samples was performed, revealing the presence of cerussite ($PbCO_3$), anglesite ($PbSO_4$) and a few quantity of galena (PbS). Chemical analysis revealed high lead content in the samples, with a range of 6962.25 ppm to 22279.2 ppm, much higher values than the reference ones on the list of CONAMA 420 2009 (maximum of 900 ppm). However, these data alone are not able to infer the bioavailability of the metal in the soil, it is necessary to evaluate how that contact with living organisms with it may be harmful (lethal or sub-lethal). Thus, ecotoxicity tests on *Eisenia foetida* earthworms showed that, although not lethal, contact with lead caused sub lethal effects on the tested organisms. According to the American Society for Testing and Materials (ASTM), sub-lethal effects in a soil test are indicative of toxicity effect, such as changes in growth, behavior, reproduction and physiological processes, and others. Having said that, there was a gradual weight loss of organisms exposed to the metal in the soil, in relation to the increasing of the concentration. The Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP and the essays to determinate the amount of organic matter in the samples added information about the availability of the metal in the soil, revealing that the quantity of lead available in all samples is superior to the recommended for waste by EPA, exceeding the limit of 5 mg Pb/L (EPA,1990).

Keywords: Waste. Contamination. Lead. Ecotoxicity. TCLP.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Mapa de Localização da Bacia de Rejeito	20
Figura 2 -	Bacia de rejeito ao lado das antigas instalações da usina de beneficiamento em Boquira	21
Figura 3 -	Mapa de Localização do Município de Boquira.....	30
Figura 4 -	Localização da Mina Desativada e Bacia de Rejeito (Google Earth, 2014)	31
Figura 5 -	Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco.....	33
Figura 6 -	Delimitação da Bacia Hidrográfica/Área de Estudo	35
Figura 7 -	Mapa geológico sob os limites da Bacia de drenagem de canal local (Área de Estudo)	39
Figura 8 -	Fluxograma de Flotação do Minério Oxidado de Chumbo	45
Figura 9 -	Fluxograma da Produção Primária do Chumbo (SOBRAL et al., 2013).....	46
Figura 10 -	Coleta das amostras na bacia de rejeito.....	47
Figura 11 -	Localização dos pontos de coleta das amostras na região da bacia de rejeito	49
Figura 12 -	Mapa de Solos no Município de Boquira (IBGE - EMBRAPA - Mapa de Solos do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2001 - Escala 1:5.000.000).....	56
Figura 13 -	Etapas do Teste de Ecotoxicidade.....	57
Figura 14 -	Etapas de Preparação – TCLP	61
Figura 15 -	Difratogramas de raios X obtidos a partir de análise nas amostras brutas. (Cmm – cummingtonita, C – cerussita, G – galena, L – lizardita, Q – quartzo) (ALVES, 2014).....	63
Figura 16 -	Difratogramas de raios X obtidos a partir de análise na Fração Flutuada (ALVES, 2014)	64
Figura 17 -	Difratogramas de raios X obtidos a partir de análise na Fração Afundada (ALVES, 2014).....	64
Figura 18 -	Imagem da amostra B01-C. Elétrons retroespalhados - MEV e EDS dos pontos indicados na imagem.....	68
Figura 19 -	Imagens da amostra B01-C. Elétrons retroespalhados – MEV	69

Figura 20 -	Imagem da amostra B02-A. Elétrons retroespalhados – MEV.....	70
Figura 21 -	Imagem da amostra B02-A. Elétrons retroespalhados – MEV e EDS	71
Figura 22 -	Imagem da amostra B03. Elétrons retroespalhados – MEV e EDS	72
Figura 23 -	Imagem da amostra B04. Elétrons retroespalhados – MEV e EDS	73
Figura 24 -	Imagem da amostra B04. Elétrons retroespalhados – MEV e EDS ...	74
Figura 25 -	Gráfico contendo os Resultados das Análises Químicas.....	77
Figura 26 -	Interpolação dos Valores de Pb da Análise Química – Amostras Fundidas	80
Figura 27 -	Interpolação dos Valores de Pb da Análise Química – Amostras Prensadas.....	81
Figura 28 -	Gráfico dos valores de Matéria orgânica nas amostras analisadas ...	84
Figura 29 -	Gráfico dos resultados do TCLP	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Tipo de ocorrência do Pb, fórmula química e produtos de solubilidade dos minerais e a biodisponibilidade. Fonte: Adaptado de BOSSO, 2008.....	16
Tabela 2 -	Especificação de Características das Unidades Listadas no mapa (CPRM, 2014).....	34
Tabela 3 -	Teor Médio de chumbo e outros elementos na mina de Boquira (adaptado de SOBRAL et al., 2013).....	37
Tabela 4 -	Coordenadas dos pontos de coleta das amostras.....	44
Tabela 5 -	Valores de pH para as amostras B01-A (3%, 12% e 50%) e B04 (3%, 12% e 50%).....	53
Tabela 6 -	Composição percentual dos minerais das frações afundadas e flutuadas, obtida através de quantificação de difratogramas pelo método de Rietveld.....	60
Tabela 7 -	Resultados das Análises Químicas (%).....	70
Tabela 8 -	Conversão dos Resultados das Análises Químicas - Pb (ppm).....	71
Tabela 9 -	Valores de Matéria Orgânica e Carbono (%) da fração grossa.....	75
Tabela 10 -	Valores de Matéria Orgânica e Carbono (%) da fração fina.....	76
Tabela 11 -	Tabela de Monitoramento do Teste de Ecotoxicidade – Amostra B01-A.....	78
Tabela 12 -	Tabela de Monitoramento do Teste de Ecotoxicidade – Amostra B04.....	79
Tabela 13 -	Resultados TCLP- Amostra B01-A.....	80
Tabela 14 -	Resultados TCLP- Amostra B01-A-B.....	81
Tabela 15 -	Resultados TCLP- Amostra B03.....	81
Tabela 16 -	Resultados TCLP- Amostra B04.....	82
Tabela 17 -	Resultados dos ensaios TCLP das amostras B01-A, B01-A-B, B03 e B04.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
COBRAC	Companhia Brasileira de Chumbo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difratometria de Raios X
EPA	Environmental Protection Agency
FRX	Fluorescência de Raios X
IPCS	International Programme on Chemical Safety
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PRAD	Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
SIG	Sistema de Informação Geográfica
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	14
1	OBJETIVOS	16
1.1	Justificativa	16
2	CONTEXTUALIZAÇÃO	18
2.1	O Chumbo – Características do Metal	21
2.2	Contaminação por Chumbo	23
2.3	Ecotoxicidade.....	26
2.4	Teste de Mobilidade do Metal (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP).....	27
3.	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	29
3.1	Delimitação da Bacia de Drenagem.....	32
3.2	Estudos Ambientais Realizados Anteriormente na Área	36
3.3	Geologia da Área	37
3.3.1	Distrito Pb-Zn de Boquira	41
3.4	Processo Exploratório da Mina de Boquira.....	43
3.4.1	Lavra.....	43
3.4.2	Usina de Concentração.....	44
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Metodologia Aplicada à Coleta das Amostras	47
4.2	Metodologia Aplicada à Caracterização das Amostras.....	51
4.3	Metodologia Aplicada às Análises Químicas – Fluorescência de Raios X e Interpolação dos Valores Obtidos para Geração de Mapa de Contaminação	52
4.4.	Metodologia Aplicada à Determinação da Matéria Orgânica.....	53
4.5	Metodologia Aplicada aos Ensaios de Ecotoxicidade.....	54
4.6	Metodologia Aplicada ao Teste de Mobilidade do Metal (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP).....	59
5.	RESULTADOS.....	62
5.1	Difratometria de Raios X.....	62
5.2	Caracterização Mineralógica - MEV	67

5.3	Fluorescência de Raios X	74
5.4	Matéria Orgânica e Carbono	82
5.5	Ensaio de Ecotoxicidade	84
5.6	Teste de Mobilidade do Metal - Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)	87
	CONCLUSÕES	91
	REFERÊNCIAS	94

INTRODUÇÃO

Boquira é um município pertencente à região centro-sul da Bahia que, desde a sua fundação em 1962, sofre com a disposição irregular do rejeito proveniente da atividade mineradora no local. O município contava em 2010, época do último censo, com uma população de 22.037 habitantes e tem a sua fundação relacionada com a instalação da Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC) em 1956 na cidade, devido à existência de uma mina rica em chumbo, cádmio e zinco nas proximidades do morro do pelado, a aproximadamente 3 km do centro da cidade.

A COBRAC fazia atividades de extração e beneficiamento do minério de chumbo, que era depois transportado para a cidade de Santo Amaro (a cerca de 500 km de distância de Boquira). Lá, onde eram produzidos lingotes de chumbo, a fumaça das chaminés e a contaminação das águas e solos ocasionou danos graves ao meio ambiente e à saúde humana (FERNANDES et al., 2014). Em Boquira, por outro lado, as atividades realizadas na mina produziram, como consequência, um material não aproveitado contendo zinco, cádmio, arsênio, prata, além de chumbo e outros metais (SANTOS, 2014).

Este material foi descartado de forma irregular e permaneceu a céu aberto nas proximidades da mina, durante mais de trinta anos, sofrendo influências de inúmeros agentes naturais. Além disso, o rejeito proveniente do beneficiamento do chumbo não foi disposto segundo parâmetros ambientais aceitáveis, colocando em risco os mananciais e solos da região (DNPM, 2006). Atualmente, é possível identificar a formação de uma bacia de rejeito no local, a aproximadamente 1,7 km da cidade de Boquira, e ocupando uma área total de 46,38 ha.

Dessa forma, há uma necessidade de se avaliar a contaminação através da determinação do material encontrado na bacia de rejeito, bem como se este material no solo é capaz de afetar os seres humanos. Análises realizadas de amostras coletadas nas proximidades da bacia de rejeito possibilitam a discussão a respeito da contaminação do solo no entorno da mesma, atentando para as características mineralógicas específicas do mineral portador de chumbo encontrado no local.

Através de uma pesquisa bibliográfica de estudos ambientais executados na área de Boquira, bem como de Santo Amaro, juntamente com a avaliação de

amostras retiradas do local de estudo, foi realizada uma avaliação da contaminação existente no local. Assim, os resultados obtidos foram aplicados espacialmente, levando em conta a relevância de uma análise espacial da situação da contaminação, para uma possível avaliação das áreas com valores mais altos de concentração do elemento dentro da barragem de rejeito e nas áreas próximas a esta, onde foram coletadas as amostras.

Considerações acerca da composição do rejeito podem levar a maiores informações a respeito da contaminação gerada e estabelecida nos solos e podem ajudar a fazer previsões e recomendações quanto ao alcance da mesma nos mananciais hídricos, bem como prováveis reflexos na população local afetada.

Sendo assim, análises das amostras através da microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX) foram realizadas para que a composição dessa contaminação pudesse ser avaliada, apontando para os minerais pelos quais o elemento químico se apresenta. Também através das análises químicas foi possível determinar a quantidade do material contaminante, para que tais valores sejam comparados aos valores de referência presentes na resolução do CONAMA n°420 de 2009.

Por outro lado, a necessidade de se avaliar não só a mineralogia, mas sim a contaminação, levou à realização de testes de ecotoxicidade e de mobilidade do metal no solo (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP), teste esse capaz de determinar o teor do metal disponível.

Juntamente com os dados revelados pela determinação da matéria orgânica, os resultados desses testes e da caracterização mineralógica levantaram conclusões a respeito da contaminação encontrada no solo local, bem como da sua capacidade de atingir os seres vivos. Tais resultados, sobretudo quando espacializados, podem auxiliar na tomada de decisão de forma a coibir, conter ou até mesmo remediar a situação de contaminação em que o solo do local se encontra.

1 OBJETIVOS

O objetivo principal do estudo é avaliar, no âmbito ambiental, a contaminação por chumbo e demais metais tóxicos encontrados no entorno da antiga bacia de rejeito do município de Boquira. Essa avaliação consiste em fazer uma caracterização mineralógica do rejeito contendo chumbo. Também realizar ensaios de ecotoxicidade e o teste de mobilidade do metal, que possibilitam a avaliação da biodisponibilidade do material tóxico, gerando conclusões a respeito do grau de possibilidade do mesmo afetar os organismos vivos que entrarem em contato com tal.

Como objetivos secundários, pretende-se fazer um mapa contendo a distribuição da contaminação dentro da barragem de rejeito, interpolando os valores encontrados pela análise química.

1.1 Justificativa

Este estudo é relevante para o entendimento dos problemas decorrentes da exploração mineral na região do semiárido nordestino, em especial para Boquira e Santo Amaro (BA). É importante ressaltar a relevância desse estudo no âmbito regional, pois além do mesmo englobar uma dinâmica de extração, beneficiamento e manuseio dos metais pesados que teve reflexos em outros municípios da Bahia, o mesmo também pode se inserir no contexto da exploração mineral no semiárido nordestino.

Sabe-se que a cidade de Santo Amaro foi alvo de diversas pesquisas, estudos e investigações ambientais, até os dias atuais, tendo destaque um estudo realizado em 1998, no qual se concluiu que 31,9% das crianças de até 5 anos de idade ainda apresentavam contaminação de chumbo no sangue. Ou seja, a contaminação foi observada em crianças nascidas após o fechamento da empresa responsável pela extração e beneficiamento dos metais e paralisação das atividades, fato este ocorrido em 1993 (CARVALHO,1987).

Além desse, uma extensa pesquisa, presente em Fernandes et al. (2012) dá conta de uma vasta gama de ensaios, pesquisa bibliográfica e estudos realizados em Santo Amaro, através da compilação dos mesmos em um único local. No entanto, são poucos os trabalhos realizados na região de Boquira. Também por haver uma maior possibilidade de exploração do tema e por serem menores as chances de se realizar um trabalho repetitivo, ressalta-se a importância do estudo proposto, alertando para a utilização do fator inovação. Além disso, caracteriza-se a possibilidade de encontrar os mesmos resultados de risco à saúde que foram encontrados nos estudos realizados em Santo Amaro.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO

O início da exploração do minério de chumbo em Boquira se deu na década de 1950, com a Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), criada pela empresa de capital francês Penarroya S.A., para atuar no Brasil como sua subsidiária (FERNANDES et al, 2012). Com a exploração do minério de chumbo, a região onde hoje se encontra Boquira, na época conhecida como distrito de Assunção, passou por um considerável desenvolvimento, o que deu origem a um processo de emancipação política para a criação em 1962 do município de Boquira (ARAÚJO e PINHEIRO, 2004).

A presença do minério foi observada por um padre que tentava encontrar uma localização para uma paróquia em Macaúbas (município que continha o distrito de Assunção) (FERNANDES et al., 2014). Constatando haver ali a real presença do minério, o padre fez negócios com a empresa paulista Prest-o-lite, que começou atividades de extração e após montou uma usina de flotação.

Devido a resultados pouco promissores das atividades de flotação, a já mencionada empresa de capital francês Penarroya S.A. (empresa que atualmente é líder mundial na produção de Óxidos de chumbo) foi contatada para atuar na mina em questão, levando em conta o seu bom desempenho com as minas de chumbo no Vale da Ribeira e sua experiência no ramo. Para a atuação no Brasil, tal empresa criou a subsidiária COBRAC.

Ao passar dos anos, o domínio da Mineração Boquira se tornou exclusivo da COBRAC, que instalou em Santo Amaro, uma metalúrgica para a produção de lingotes de chumbo (SANTOS, 2014). A produção de chumbo variava, nessa época, entre 11.000 e 32.000 toneladas por ano.

Em meados da década de 1950, a mina de Boquira encontrava-se em atividade, com reservas para sete anos. Outras minas próximas também se encontravam em atividade: as minas de Pannels e Rocha, com reservas para quatro anos. A mina de Boquira era explorada pela mineração Boquira, enquanto as últimas citadas eram exploradas pela PLUMBUM, companhias essas relacionadas à Societè Minière et Metallurgique de Peñarroya, que também mantinham minas e metalúrgicas na França, Espanha, Itália, Grécia, Iran e Marrocos (SOBRAL et al., 2013).

O município de Boquira, a partir de então, cresceu e se desenvolveu puxado pelo bom andamento dos negócios na mina. A produção era bastante lucrativa nos anos 1970 (DNPM,2006), mas as reservas foram se esgotando e, assim, a Mineração Boquira foi vendida para os grupos brasileiros CMP e Luxma em 1986. Com a escassez dos recursos minerais disponíveis, tais empresas começaram a explorar os pilares de sustentação da mina, pilares estes que deveriam ser preservados para que fosse assegurada a sustentação das galerias abertas no subsolo (FERNANDES et al, 2014).

Essa operação representou um alto custo, pois para substituir as áreas exploradas dos pilares de sustentação, o grupo responsável pela mina passou a importar material para a criação de pilares artificiais. Isso, juntamente com a grande oferta de chumbo no mercado internacional (o que fez com que as cotações do minério caíssem), contribuiu para o fechamento da mina e sua respectiva desativação, em 1992, após ter sido extraído cerca de 117 mil toneladas de minério, segundo Teixeira et al. (1998).

O impacto sofrido por Boquira com a decadência das atividades da mina não foi só econômico; houve fortes impactos socioeconômicos também. Antes da referida desativação, nos últimos anos de atividades na mina de Boquira, Ferran (2007), aponta para um período de baixo investimento da empresa Luxma (grupo brasileiro que havia comprado em 1986 o direito de explorar a mina de Boquira após a COBRAC já ter atuado no local) em Boquira. Os mais de mil empregados que atuavam pela empresa nos anos iniciais de suas atividades foram drasticamente reduzidos.

Na questão ambiental, uma das heranças deixadas pelas empresas que participaram de alguma parte do processo exploratório da mina de Boquira foi uma bacia de rejeito (Figura 1) com alto teor de arsênio, prata, além de chumbo e outros metais, gerada no processo de beneficiamento, ocupando uma área de aproximadamente 46,38 ha, porém dividida em área da bacia (337.152 m²) e área de drenagem (126.630 m²), conforme mostra a figura 1.

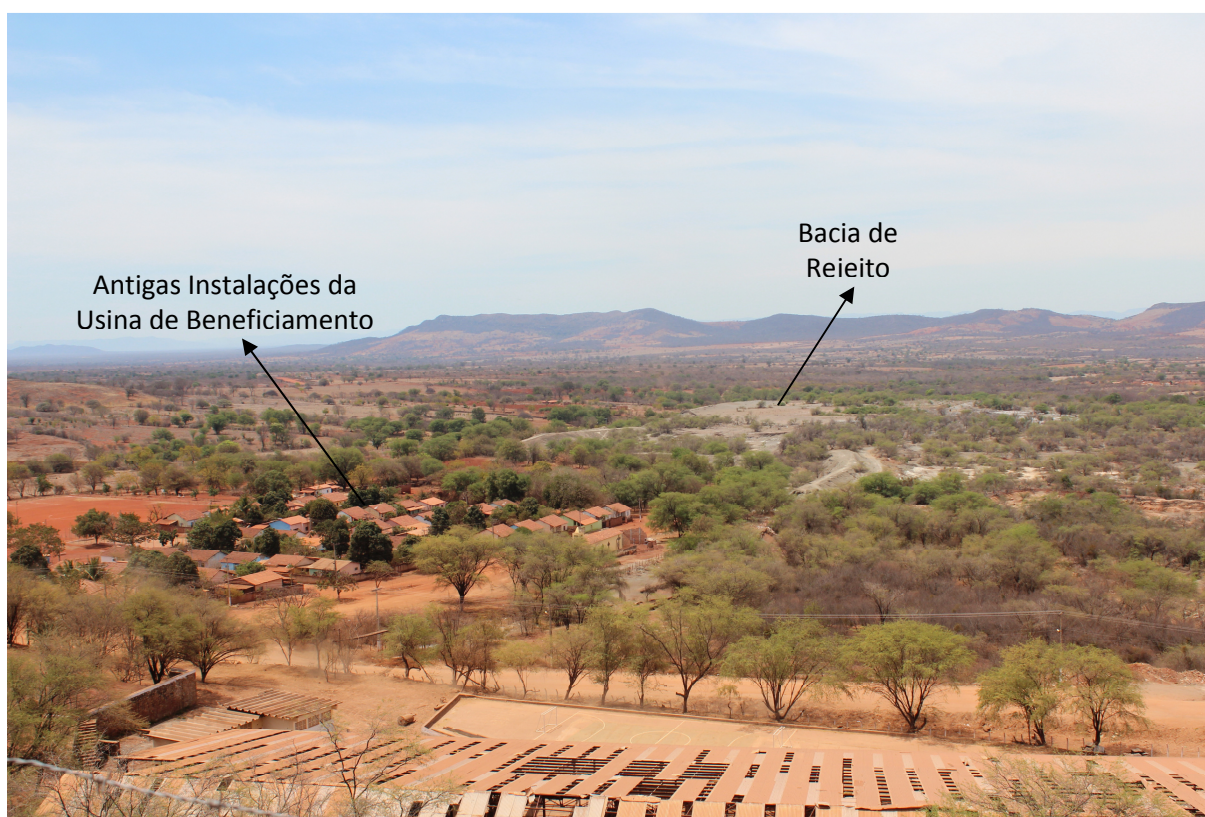
Figura 1 – Mapa de Localização da Bacia de Rejeito



Fonte: A autora, 2015.

Estando esse material descartado tão próximo de áreas habitadas (cerca de 2 km da cidade), é possível deduzir que a população teve contato com esse rejeito e que, uma vez em contato com ele, a mesma pode apresentar uma série de problemas de saúde. Como são poucos os estudos a esse respeito na região de Boquira, pode-se comparar com os estudos realizados em Santo Amaro (BA), onde são mostrados os problemas derivados do contato direto ou indireto da população com o minério proveniente da região de Boquira, e com o rejeito gerado durante o processo industrial, lá depositada. A figura 2 mostra a visão da bacia e a proximidade de uma vila residencial.

Figura 2 – Bacia de rejeito ao lado das antigas instalações da usina de beneficiamento em Boquira



Fonte: BERTOLINO, 2014.

2.1 O Chumbo – Características do Metal

Para o entendimento da contaminação por chumbo, é necessário que sejam inferidas considerações a respeito das características do metal. É sabido que o

contato com o chumbo em grandes quantidades, sobretudo através da inalação e digestão, é prejudicial à saúde dos seres vivos. Sendo assim, é preciso conhecer aspectos deste elemento que caracterize a sua presença no meio de contato (no caso do estudo em questão: o solo), seu ciclo de vida, entre outras.

O chumbo é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de eletricidade, possui condutibilidade térmica, tem coeficiente de expansão térmica linear de $29 \times 10^{-6}/1^\circ\text{C}$, e aumento em volume (20°C ao ponto de fusão) de 6,1%. É um metal de elevado peso atômico (207,2) e ponto de ebulição a 1.717°C , emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos.

Sua elevada ductilidade e maleabilidade favorecem a sua utilização em forma de chapas. Além disso, é um metal flexível, o que favorece a sua utilização sob a forma de tubo. A solubilidade dos diferentes minerais de chumbo, chumbo adsorvido ou de compostos sintéticos também depende do pH do meio. Em pH ácido ($\sim 1,5$), como o encontrado no estômago humano, muitas espécies de chumbo são solúveis. Assim, com a ingestão de solos ou poeiras contaminadas, o chumbo pode ser absorvido (BOSSO,2008).

O chumbo é um dos metais de maior uso industrial, empregado sobretudo em bateias de automóveis, aditivo antidetonante na gasolina e nas construções civis em geral, inclusive em tintas, fabricação de munição, embalagens, impressão e revestimento de cabos (SOBRAL et al, 2013).

Raramente ocorre no seu estado natural; normalmente encontra-se associado a outros elementos. Seus mais importantes minérios são a galena (PbS), cerussita (PbCO_3), anglesita (PbSO_4), piromorfita $\text{Pb}_3\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$, vanadinita $[\text{PbCl}(\text{VO}_4)_2]$, crocoita (PbCrO_4) e a Wulfenita (PbMoO_4) (SOBRAL et al., 2013).

Em termos econômicos, a galena (PbS) é o principal mineral de minério de chumbo. O chumbo metálico é produzido por oxidação da galena, seguida pela redução do litargírio (PbO) formado. Alguns minerais importantes de chumbo são formados por transformação da galena, dois dos quais, encontrados nas amostras analisadas neste estudo. Um deles é a cerussita (PbCO_3), formada a partir da reação com águas carbonatadas. O outro é a anglesita (PbSO_4), formada a partir da oxidação.

Existem jazidas deste metal em várias regiões do mundo, algumas exploradas até com teor de 3%, ainda que a presença do mesmo seja muito pequena na crosta (apenas 0,002%).

2.2 Contaminação por Chumbo

A contaminação de solos por chumbo é um processo cumulativo e, portanto, seu teor na superfície edáfica tende a aumentar, tornando-se inevitavelmente disponível para absorção pelas raízes das plantas (DUARTE, 2000).

A fonte principal de contaminação através das plantas é pela deposição nas folhas de compostos de Pb emitidos na forma de gases. Por outro lado, a quantidade de chumbo que transcola das raízes para a parte aérea da planta é pequena, apenas 3% da quantidade total.

O solo é capaz de reter uma considerável quantidade de metais pesados, como é o caso do chumbo. No entanto, quando a acumulação desses metais ultrapassa o limite da capacidade de retenção do solo, os mesmos passam a se encontrar disponíveis no meio e assim podem penetrar na cadeia alimentar dos organismos vivos ou serem lixiviados, levados a contaminar mananciais hídricos ou colocados muito possivelmente em contato com o lençol freático, contaminando a água subterrânea.

De acordo com Brown et al. (1999), o risco associado à presença de elementos tóxicos no ambiente é influenciado por três fatores: quantidade total de metal presente no ambiente; sua toxicidade e sua biodisponibilidade. Sendo assim, análises de solos são realizadas muito frequentemente, normatizadas inclusive por órgãos específicos, tais quais o CONAMA, para obter as concentrações do contaminante e assim determinar seu grau de contaminação.

Concentrações de chumbo em solos superficiais, ocorrendo de forma natural, variam de pouco menos que 10 até 700 mg/kg (RUBY et al, 1999). No entanto, existem demonstrações de que pode não haver correlação entre a quantidade total de chumbo em solos e a sua concentração no sangue de pessoas a eles expostas (BROWN, 1999).

Uma importante conclusão presente em estudos como os de Brown (1999) é que a biodisponibilidade do chumbo depende também da especiação deste elemento, isto é, das fases em que ele se encontra nos solos, e não somente da sua concentração total. A Tabela 1 apresenta uma relação entre biodisponibilidade e a forma de ocorrência de chumbo, referindo-se aos minerais em que ele se encontra; bem como tamanho de partícula, se livre ou encapsulado por outros minerais ou materiais provenientes da metalurgia do Pb (BOSSO, 2008).

Nela, podemos observar que o tamanho do grão interfere na biodisponibilidade do chumbo que, quanto maior, menor será o grão. Nos solos, a reatividade e a solubilidade das diferentes espécies de chumbo controlam a biodisponibilidade e a toxicidade deste elemento. Por exemplo, a ordem de estabilidade dos minerais cerussita (PbCO_3) < anglesita (PbSO_4) < cloropiromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] indica que se o chumbo estiver presente como cloro-fosfato, ele é menos solúvel e menos biodisponível que como cerussita (RUBY et al., 1999).

A associação de dados de especiação com resultados de biodisponibilidade obtidos em testes com animais (in vivo) ou ensaios laboratoriais (in vitro) demonstrou a importância da espécie na sua reatividade biológica. Porém, a especiação não é o único fator controlador da solubilidade de chumbo se solos contaminados com este elemento forem acidentalmente ingeridos. Se as fases com chumbo estiverem encapsuladas por outros minerais, a cinética de reatividade destes pode ser determinante à solubilidade. Por exemplo, a solubilidade de carbonatos e óxidos de chumbo tende a ser reduzida quando estes se encontram encapsulados por silicatos ou sulfetos.

Associando os dados apresentados na tabela 1 com o contexto do estudo da contaminação de Boquira, infere-se que, após o processo de beneficiamento, a biodisponibilidade do que virou rejeito aumentou, visto que o minério da galena explorado na entrada do processo exploratório possui baixa biodisponibilidade e, após o beneficiamento, resultou na formação da anglesita e cerussita, de média e alta biodisponibilidade, respectivamente.

Quanto ao encapsulamento, o mesmo refere-se à possibilidade do mineral de chumbo estar incluso em outro material. Sendo assim, se o chumbo estiver incluso numa partícula de quartzo, o mesmo se encontrará pouco biodisponível. Por outro lado, partículas de chumbo elementar depositadas em solos formam rapidamente revestimentos de óxido de chumbo altamente biodisponível. Dada a natureza

complexa e dinâmica do ciclo do chumbo no solo, é correto afirmar que um simples teste para estimar a biodisponibilidade do chumbo seria útil para quantificar a tanto a extensão quanto a taxa de alteração na biodisponibilidade de chumbo nos solos (RUBY et al., 1999).

Tabela 1 – Tipo de ocorrência do Pb, fórmula química e produtos de solubilidade dos minerais e a biodisponibilidade.

Ocorrência (Minerais)	Fórmula Química	Biodisponibilidade
Minerais		
Galena	PbSO	Baixa
Fluorpiromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	Baixa
Hidroxiromorfita	Pb ₃ (PO ₄) ₃ OH	Baixa
Cloropiromorfita	Pb ₃ (PO ₄) ₃ Cl	Baixa
Hinsdalita	PbAl ₃ (PO ₄)(OH) ₆ SO ₄	Baixa
Plumbogumita	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ H ₂ O	Baixa
Corkita	PbFe ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	Baixa
Anglesita	PbSO ₄	Média
Cerussita	PbCO ₃	Alta
Tamanho de Partícula		
Grande		Baixa
Pequena		Alta
Encapsulamento (Composição do material que recobre partículas de Pb)		
Quartzo		Baixa
Material Amorfo (escória)		Média
Óxidos de Fe-Pb		Média
PbO		Alta

Fonte: Adaptado de BOSSO, 2008.

Para uma discussão a respeito da gravidade da contaminação para os organismos vivos, ensaios de biodisponibilidade classificam os minerais de acordo com a estabilidade dos mesmos. Quanto mais estável o mineral, menos solúvel e menos biodisponível.

Um ponto muito importante a ser discutido é o efeito do chumbo em seres humanos, além dos perigos que a exposição de seres humanos a tal metal pode ocasionar. O chumbo é um elemento tóxico que se acumula e afeta todos os órgãos

e sistemas do organismo. O mesmo possui a habilidade de inibir ou imitar a ação do cálcio e interagir com proteínas (MOREIRA, 2004).

Efeitos tóxicos da exposição ao chumbo são observados de maneira distinta entre crianças e adultos, sendo os primeiros atingidos no sistema nervoso e os últimos são observados em casos de neuropatia periférica e a neuropatia crônica. Estudos vêm sendo desenvolvidos para avaliar os efeitos neurotóxicos do chumbo em crianças, sobretudo naquelas que apresentam desvio de comportamento. Já nos adultos, as pesquisas estão voltadas para os efeitos cardiovasculares do chumbo a relação do mesmo com casos de hipertensão (MOREIRA, 2004).

Na exposição moderada ao chumbo (ambiental e ocupacional), a toxicidade do metal tem a característica de interferir no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio e oxigênio (grupamentos $-SH$, $-H_2PO_3$, $-NH_2$, $-OH$), que funcionam como doadores de elétrons. A interação do chumbo com o grupamento SH tem grande significado toxicológico, posto que se tal interação ocorrer em uma enzima, sua atividade pode ser alterada e resultar em efeitos tóxicos (MOREIRA, 2004).

Além disso, diversos outros efeitos da exposição ao chumbo em crianças e adultos foram constatados e são até hoje estudados. São eles: efeitos neurológicos, hematológicos, endocrinológicos, sobre o crescimento, renais, sobre a reprodução e desenvolvimento, carcinogênicos, cardiovasculares e gastrintestinais. Moreira (2004) aponta para os diversos efeitos do chumbo no organismo humano, enfatizando os efeitos neurológicos sobre o desenvolvimento e as alterações subcelulares, como os mais preocupantes. Um dos mais sérios desvios tóxicos induzidos pelo chumbo, de acordo com Moreira (2004) é a encefalopatia, podendo ocorrer tanto em adultos quanto em crianças, levando a disfunções psicológicas e neurocomportamentais.

2.3 Ecotoxicidade

A ecotoxicidade de metais em solos está relacionada à forma química do elemento no ambiente e das especificidades biológicas do receptor ecológico estudado. Em outro âmbito, os mecanismos de (bio)disponibilidade, estão

relacionados às propriedades físicas, químicas e mineralógicas do compartimento ambiental, tais como a textura, umidade, porosidade, permeabilidade, densidade, pH, Eh, mineralogia das argilas, capacidade de troca catiônica (CTC), oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica (CESAR, 2013).

Os ensaios de ecotoxicidade consistem basicamente na realização de testes colocando minhocas da espécie *Eisenia foetida* em contato com a substância contaminante que se deseja avaliar, de acordo com as normas da ASTM Designação: E 1676-04. Segundo Ramos et al. (2007), os ensaios são realizados com minhocas de tal espécie por diversos motivos, como a grande ingestão de solo das mesmas (acumulando também os poluentes), e também por representarem 92% da biomassa presente no solo e serem importantes na reciclagem de nutrientes (CESAR et al., 2013).

Os ensaios de comportamento podem ser aplicados na avaliação de risco ecológico para verificar o quanto foi afetado negativamente os organismos representantes do ecossistema, bem como sua capacidade de encontrar condições de se reestabelecer naquela área já comprometida pela contaminação (RIZZO et al., 2004). Além disso, seus resultados podem ser utilizados para prever os efeitos prováveis em organismos terrestres em situações de campo.

Testes de toxicidade com solo e de bioacumulação podem ser uma importante ferramenta na tomada de decisões sobre a extensão das atividades necessárias para a remediação de áreas terrestres contaminadas. Os mesmos podem ser úteis na determinação temporal e espacial da distribuição da toxicidade no solo, podendo ser usados para a detecção da toxicidade nos gradientes verticais e horizontais (ASTM E 1676-04) (RIZZO et al., 2004).

2.4 Teste de Mobilidade do Metal (Toxicity Characteristic Leaching Procedure - TCLP)

É muito comum atualmente, que avaliações da contaminação ambiental por metais pesados sejam realizadas levando em conta somente o teor total dos mesmos no solo. No entanto esse índice não é adequado para estimar a biodisponibilidade dos mesmos em solos contaminados, pois não representa a

quantidade total disponível para a absorção das raízes e plantas, o que ocorre com somente uma parte dessa totalidade (COSTA et al, 2007).

Usualmente, são tidas como móveis e disponíveis para as plantas as formas solúveis em água. Por outro lado, os metais adsorvidos nas entrecamadas de argilas, precipitados com carbonatos, ligados a óxidos ou complexados pela matéria orgânica podem ser considerados menos biodisponíveis, dependendo da combinação das propriedades químicas e físicas do solo (SPOSITO et al., 1982).

O teste de mobilidade do metal é um procedimento proposto pela *Environmental Protection Agency* (EPA) para determinar o grau de perigo que um material em particular oferece à saúde. No caso do chumbo, o seu limite máximo definido pelo órgão supracitado é de 5 mg Pb/L na solução extratora (TCLP), sendo considerados perigosos os rejeitos que apresentam valor maior que este (KEDE et al, 2008).

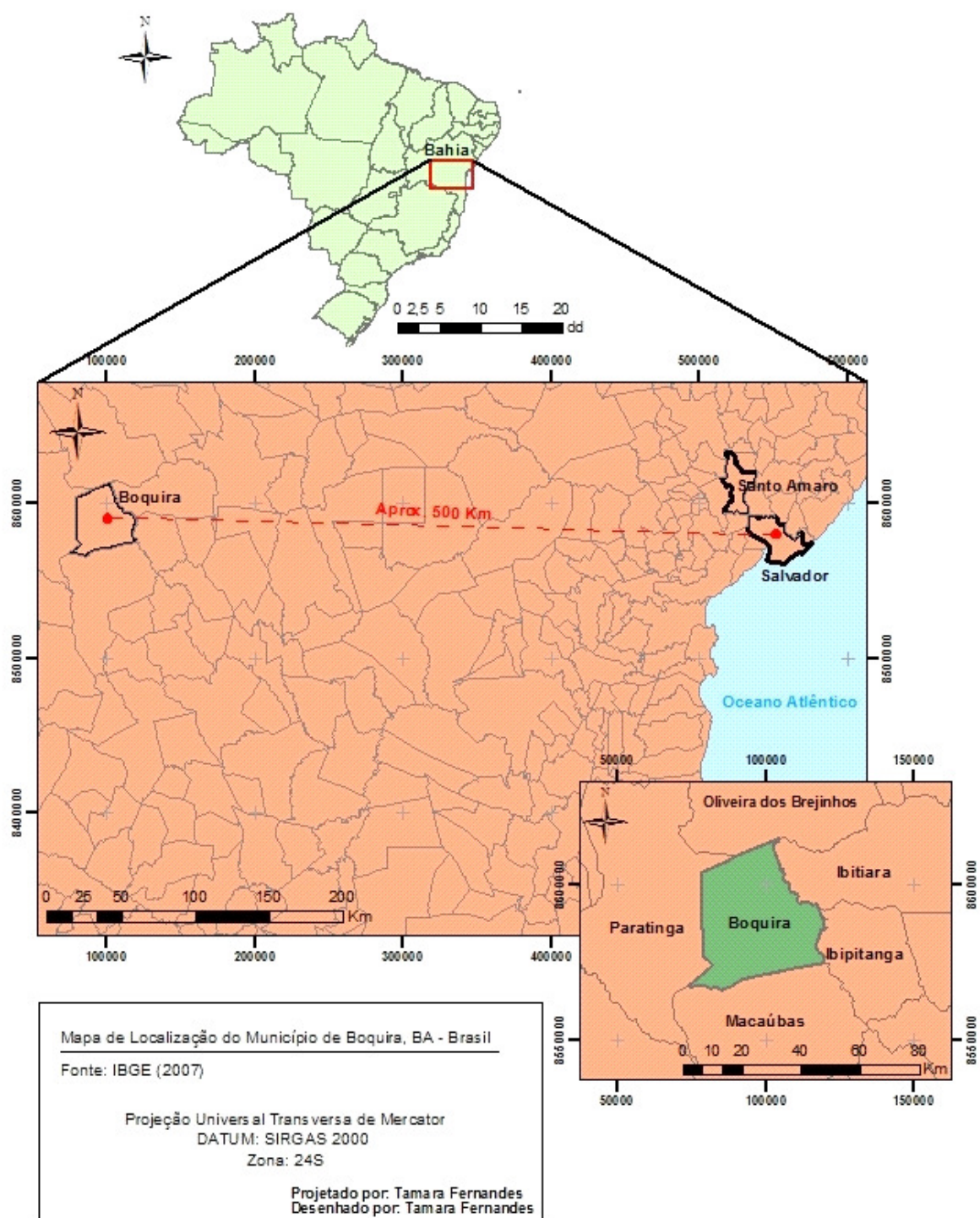
3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Levando em conta o enfoque do presente estudo à avaliação da contaminação presente na bacia de rejeito existente próxima à mina desativada de Boquira, é necessária a especificação de uma área de estudo correspondente a tal enfoque, com a melhor possibilidade de escala para se trabalhar os dados. Dessa forma, optou-se pela delimitação da bacia de drenagem a nível local e sua utilização como área de estudo.

A bacia delimitada representa uma área de drenagem para o riacho de Santa Rosa, localizado no município de Boquira, na Bahia. Boquira é um município de 1.482,651 km², localizado na região centro sul da Bahia, distando 651 km da capital, Salvador (IBGE, 2013). Tem uma altitude média de 560 m e faz parte do grande domínio climático do tropical-semiárido, segundo o IBGE. O Riacho de Santa Rosa representa uma das principais drenagens da região, juntamente com o Rio Paramirim, Riacho da Boquira, Riacho São Marcos e Riacho do Mosquito (SEI, 2011).

A figura 3 mostra a delimitação do município de Boquira, bem como sua área de fronteira com municípios vizinhos. Além disso, também destaca-se o município de Santo Amaro, para onde o minério retirado da Mina de Boquira era levado, sendo este município também muito afetado pela contaminação por chumbo durante o período de exploração da mina de Boquira.

Figura 3 - Mapa de Localização do Município de Boquira.

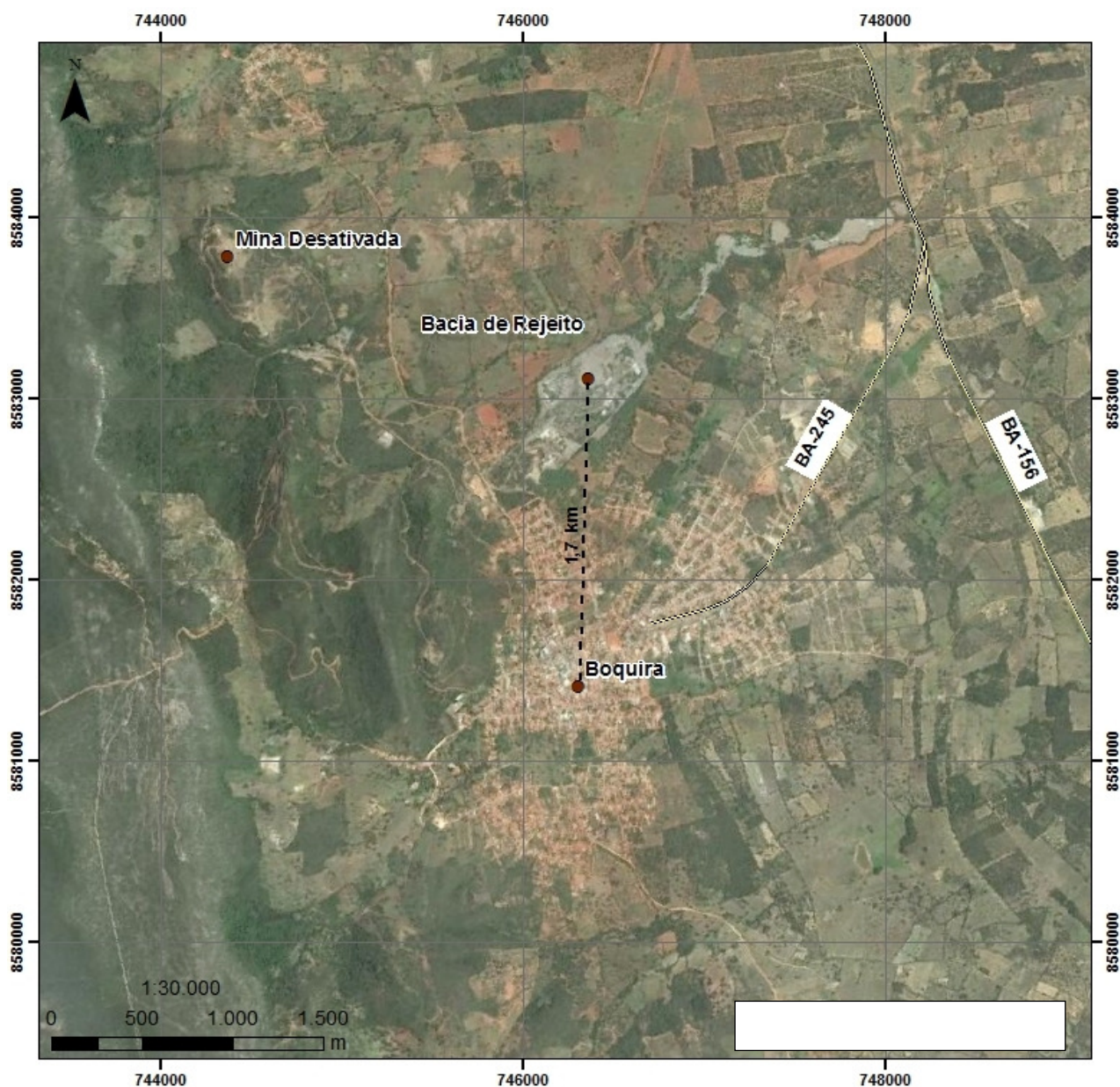


Fonte: A autora, 2013.

A antiga bacia de rejeito, da qual foram coletadas as amostras, está localizada nas coordenadas geográficas aproximadas de latitude $12^{\circ} 51' 45''\text{S}$ e

longitude $42^{\circ} 30' 23''\text{W}$. Situa-se na bacia do Rio São Francisco que pertence à região costeira do Atlântico Sul (FERNANDES et al., 2014). A figura 4 mostra uma imagem do Google Earth de 2014 com a localização da mina desativada e da bacia de rejeito formada no local. Através da imagem, pode-se observar em cinza a Bacia de Rejeito, localizada a aproximadamente 1,7 km da cidade, e com uma área de aproximadamente $463.783,37 \text{ m}^2$, calculada através da digitalização da imagem, vetorização da área da bacia e ferramentas de cálculo automático de área no *software* ArcGis.

Figura 4 - Localização da Mina Desativada e Bacia de Rejeito



Fonte: GOOGLE EARTH, 2014.

3.1 Delimitação da Bacia de Drenagem

De acordo com Linsley e Franzini (1978), Bacia Hidrográfica é “a área de drenagem à montante de uma determinada seção no curso de água da qual aquela área é tributária”. O que representa o limite de tal área e a separa de outra bacia, é o divisor de águas, identificado em cartas topográficas. Os autores observam que em muitos casos, o divisor das águas subterrâneas coincide com o das águas superficiais, embora não havendo a possibilidade de generalização, devido a casos em que isso não ocorre.

Boquira está localizada na bacia do Rio São Francisco, a terceira maior do Brasil e a maior localizada totalmente em território nacional, com uma área de 638.576 km², ocupando 8% do território nacional (ANA, 2014). A figura 5 apresenta a localização e delimitação da mesma.

Sabendo-se isso, é necessário definir a sub-bacia de trabalho, e assim, ir diminuindo a ordem da bacia até que se chegue a um ponto em que a área delimitada seja o mais próximo do ideal para a escala de trabalho utilizada. Nesse caso, o objetivo é definir a bacia na qual a mina de Boquira se encontra, para assim, realizar o trabalho dentro dessa delimitação.

Para isso, foram utilizadas, a princípio, técnicas de delimitação automática de bacias hidrográficas em ambiente de Sistemas de Informação Geográfica (SIG), utilizando o software Arcgis. Após, o resultado foi corrigido, levando em conta mapa do IBGE (2014), que reproduzia a hidrografia detalhada de Boquira em 1950, por não haver hidrografia da região recente disponível, em escala desejável.

Foram adquiridos dados SRTM (EMBRAPA, 2006), que representam o modelo numérico do terreno (MNT). O modelo numérico de terreno contém informações de relevo apresentadas sob uma estrutura numérica de dados correspondente à distribuição espacial da altitude e da superfície do terreno. O mesmo pode ser obtido através da interpolação de curvas de nível extraídas de uma carta topográfica ou por sensoriamento remoto (SOBRINHO et al., 2010).