

**AVALIAÇÃO DE RISCO A ARSÊNIO,
CHUMBO E CÁDMIO NA REGIÃO
AURÍFERA DELITA, CUBA**

REGLA TOUJAGUE DE LA ROSA MASSAHUD

2008

REGLA TOUJAGUE DE LA ROSA MASSAHUD

**AVALIAÇÃO DE RISCO A ARSÊNIO, CHUMBO E CÁDMIO NA
REGIÃO AURÍFERA DELITA, CUBA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo para a obtenção do título de “Doutor”.

Orientador

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Massahud, Regla Toujague de La Rosa.

Avaliação de risco a arsênio, chumbo e cádmio na região aurífera
Delita, Cuba / Regla Toujague de la Rosa Massahud. -- Lavras : UFLA,
2008.

149 p. : il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Avaliação de risco.
2. Arsênio.
3. Chumbo.
4. Cádmio.
5. Toxicidade.
6. Biodisponibilidade II. Título.

CDD – 631.41

REGLA TOUJAGUE DE LA ROSA MASSAHUD

**AVALIAÇÃO DE RISCO A ARSÊNIO, CHUMBO E CÁDMIO
NA REGIÃO AURÍFERA DELITA, CUBA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo para a obtenção do
título de “Doutor”.

APROVADA em 08 de setembro de 2008

Dr. Ricardo Perobelli Borba	IAC-Campinas
Prof. Dr. Carlos Alberto Silva	DCS-UFLA
Prof. Dr. João José G.S.M. Marques	DCS-UFLA
Prof. Dr. Silvana da Silva	CEFET-Bambuí

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
DCS-UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

A minha mãe, pela fé, a força e a Esperança; ao meu pai, pela serenidade e confiança, ao meu irmão querido pela energia e o impulso, ao meu marido Luiz Carlos pelo amor, pela alegria e companheirismo incondicionais e a todos os amigos por torcerem pelo meu sucesso

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus em ter providenciado a minha chegada até aqui. Às entidades do meu país, Cuba, em especial ao Instituto de Geofísica e Astronomia e aos meus colegas do Departamento de Estudos Geoambientais, pelo apoio neste projeto.

À Agência de Meio Ambiente e ao Ministério de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente, pela confiança e por me permitirem a possibilidade de eu apreender, uma vez mais, com o conhecimento, a hospitalidade e a alegria do inigualável povo brasileiro.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de poder realizar este curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, e ao seu Convênio de colaboração com Cuba pelo outorgamento da bolsa de estudos.

Ao casal de amigos e irmãos brasileiros, Cleire e Wilson Thibes por darem-me a chance de conhecer a UFPA e por providenciarem a minha viagem ao Brasil, obrigada pela solidariedade nos momentos mais difíceis.

Ao professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela orientação (de perto e de longe) durante o Doutorado, pela transmissão de conhecimento, pela exigência, pela sua capacidade e, em especial, pelo seu excelente humor.

A todos os professores do Departamento de Ciência do Solo, pelo aprendizado e por responderem sempre as minhas dúvidas com tanta atenção.

Às secretárias Maria Alice, Joyce e em especial a Daniela, pela paciência e pelo espírito positivo mesmo nos momentos difíceis.

Aos membros da banca examinadora, Dr. Ricardo Perobelli Borba, Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira, Prof. Dr. Carlos Alberto Silva e Prof. Dr. João José G.S.M. Marques, pelas importantes sugestões para esta tese.

Aos técnicos, João Gualberto, Roberto, Carlinhos, Dulce, Delane, e Manoel, pelas análises, sugestões e pela ajuda oferecida.

Aos funcionários Emerson, Pezão, Leninha, Eliane, Márcia, Luciane, Sr. Antônio, Cristina, Roberta, João Bosco, Vitinho, Nilton, Sacola, Cida e José Luis pela disposição e colaboração nestes quatro anos.

Aos grandes amigos Daniela Zuliani, Enio Tarso, Andréa, Geila Santos Carvalho, Silvana da Silva, Éderson, Giuliano Marchi, Edilene, Rafaela Nóbrega e Zé Geraldo, pela disponibilidade em todo momento e pela amizade sincera.

A todos os colegas e amigos da pós-graduação que me acompanharam nesta longa caminhada, Amaury, Cláudio, Serginho, Claret, Renato, Adrianinha, Adriana, Patrícia, Robervone, Reginaldo, Gláucia, Krisley, Mari Lúcia Campos, Maráisa, Jussara, Bruno Dias, Alessandra, Aristides, Katty, Zé Roberto, Cesar, Aretuza, Évio, Ana Luiza, Fabrício, Euzelina, Barbieri, Xandão, Michele, Felipe, Pino, Ana Rosa, e Adélia.

Aos alunos de iniciação científica Vanessa, Henrique, Elton, Guilherme, Igor e Felipe pela importante colaboração na realização dos trabalhos experimentais deste projeto e pela bonita amizade.

Às amigas de sempre, Marita, Rosita, Maria Elena, Miriam, Ana Regina, Regina, Lourdes, Cristina, Andreinha e Ivana, pela torcida fantástica.

A toda minha família de Cuba e da Savassi de Lavras, pela preocupação sincera e o carinho demonstrado a todo o momento.

Aos professores e amigos do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, em especial ao professor Bernardino Figueiredo por me iniciarem no trabalho com o arsênio.

Enfim, a todos os que de uma forma ou de outra permitiram-me vencer esta etapa da minha vida,

MUITO OBRIGADA

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
GLOSSÁRIO.....	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Aspectos geoquímicos e mineralógicos do arsênio, do chumbo e do cádmio.....	3
2.2 Arsênio, chumbo e cádmio e seus efeitos na saúde humana.....	5
2.3 Técnicas de remoção de arsênio em água potável e Biorremediação de solos.....	7
2.4 Avaliação de risco - conceitos relacionados.....	9
2.5 Algumas metodologias de Avaliação de risco para a saúde humana aplicadas em áreas industriais.....	13
3 OBJETIVOS.....	17
4 Referências Bibliográficas.....	18
CAPÍTULO 2: Inspeção ambiental e estimacão preliminar de risco por exposicão a As, Pb e Cd na região sob influênci da mina Delita, Cuba.....	23
1 RESUMO	23
2 ABSTRACT.....	25
3 INTRODUÇÃO.....	26
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Área de estudo.....	28
4.2 Inspeção Ambiental.....	28
4.3 Água.....	30
4.4 Sedimento.....	31
4.5 Solo.....	32
4.6 Planta.....	33
4.7 Rejeitos de mineraçã.....	34

4.8 Controle de qualidade	34
4.9 Parâmetros utilizados na avaliação de risco.....	35
4.9.1 Seleção dos contaminantes críticos.....	35
4.9.2 Análise preliminar das rotas de exposição	36
4.9.3 Estimativa preliminar do risco.....	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1 Inspeção Ambiental.....	37
5.1.1 Água.....	37
5.1.2 Sedimentos	41
5.1.3 Solo.....	44
5.1.4 Planta.....	48
5.1.5 Rejeitos de mineração	48
5.2 Avaliação de risco.....	53
5.2.1 Seleção de contaminantes críticos (CC)	53
5.2.2 Cálculo das EMEGs nos compartimentos ambientais água e solo....	53
5.2.3 Análise preliminar das rotas de exposição	56
5.2.4 Estimativa preliminar do risco à saúde.....	58
5.2.5 Caracterização do risco não cancerígeno para arsênio.....	59
6 CONCLUSÕES.....	64
7 RECOMENDAÇÕES.....	65
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
CAPÍTULO 3: Caracterização química, mineralógica e evolução geoquímica do arsênio e do chumbo em rejeitos de mineração de ouro	72
1 RESUMO.....	72
2 ABSTRACT.....	73
3 INTRODUÇÃO.....	74
4 MATERIAL E MÉTODOS	76

4.1 Coleta do material.....	76
4.2 Caracterização química e física dos materiais.....	77
4.3 Caracterização mineralógica dos materiais.....	78
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5.1 Caracterização química e física dos materiais.....	79
5.2 Caracterização mineralógica dos materiais via DRX e MEV-EDS.....	84
5.2.1 DRX.....	84
5.2.2 MEV-EDS.....	86
5.2.2.1 Fases com As e Pb	86
5.2.2.2 Fases minerais primárias identificadas.....	97
5.3 Liberação e retenção de As e Pb nos rejeitos estudados.....	100
6 CONCLUSÕES.....	104
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
	107
CAPÍTULO 4: Uso de extratores químicos para avaliação de toxicidade e biodisponibilidade de arsênio em rejeitos de mineração	
1 RESUMO.....	107
2 ABSTRACT.....	108
3 INTRODUÇÃO.....	109
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	112
4.1 Toxicidade.....	112
4.1.1 Teste TCLP – Extração com ácido acético (EPA, 1992).....	113
4.1.2 Extração com Ácido Clorídrico (Mejía et al., 1999).....	113
4.1.3 Extração com Sulfato de amônio (Wenzel et al., 2001).....	113
4.2 Biodisponibilidade.....	114
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115

5.1 Toxicidade.....	115
5.2 Biodisponibilidade.....	116
6 CONCLUSÕES.....	121
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESE.....	122
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
ANEXOS.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS

ATSDR – Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças
CEPIS – Centro Panamericano de Engenharia Sanitária e Ciências do Ambiente
CETESB – Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Básico do Estado de São Paulo
CITMA – Ministério de Ciência e Tecnologia de Cuba
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
EMEG – Guia de Avaliação para Meios Ambientais
IGA – Instituto de Geofísica e Astronomia-Cuba
INRH-IJ – Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos da Isla de la Juventud
LDQ- Limite de Detecção Qualitativo do método
LP – Limite Permissível
MRL – Nível de Risco Mínimo
OMS – Organização Mundial da Saúde
OPS – Organização Panamericana da Saúde
PC - Peso corporal
PSF – Posto de Saúde Familiar
PTWI – Valor Provisional de Ingestão Semanal Tolerável
RfD – Dose de Referência
TI - Taxa de Ingestão Diária.
UMA-IJ – Unidade de Meio Ambiente da Isla de la Juventud, Cuba
UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas
USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

GLOSSÁRIO

Contaminante Crítico (CC): Aquele contaminante cuja concentração, em algum compartimento do ambiente, supera a EMEG. Um elemento essencial (e.g., ferro, cobre) em concentrações elevadas no ambiente que constitua uma queixa ou preocupação para a população é também considerado um contaminante crítico.

Dose¹: Quantidade total de uma substância administrada, ingerida ou absorvida por um organismo.

Efeito adverso¹: Mudança na morfologia, fisiologia, crescimento, desenvolvimento ou período de vida de um organismo que resulta em prejuízo de uma capacidade funcional, na perda da capacidade de compensar uma tensão adicional ou no aumento da suscetibilidade a outras influências ambientais.

EMEG: Valor guia de Avaliação para Meios Ambientais. Constitui um valor de máxima segurança, ao qual o contaminante não causa nenhum efeito adverso.

Entrada Diária Aceitável¹: Quantidade máxima de uma substância à qual um indivíduo pode estar exposto diariamente durante toda a sua vida sem risco de saúde apreciável

Exposição¹: Concentração, quantidade ou intensidade de um agente particular que atinge um sistema-alvo. Normalmente é expressa em condições numéricas de concentração de uma substância, duração, frequência e intensidade.

Perigo: Propriedade inerente de um agente ou de uma situação qualquer capaz de causar efeitos adversos em algo.

Relação de dose-efeito¹: Relação entre o total de uma substância administrada, ingerida ou absorvida por um sistema e a magnitude de uma mudança específica e continuada neste sistema.

Risco: A probabilidade de efeitos adversos causados em circunstâncias específicas por um agente em um organismo, uma população ou um sistema ecológico.

Rotas de Exposição: Meio do ambiente (e.g., água, solo, rejeito) a través do qual o homem entra em contato com o contaminante.

¹ Fonte: GUILHERME, L. R. G. Cap.6 Fundamentos da Análise de Risco. In: **Biotechnologia e Meio Ambiente**. Glossário. 2008, 510 p.

RESUMO

MASSAHUD, Regla Toujague de la Rosa. **Avaliação de risco por arsênio, chumbo e cádmio na região aurífera Delita, Cuba**. 2008. 149 p. Tese (Doutorado em Solo e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG[‡].

O crescimento da indústria e, em especial, o da mineração, no século XX e no século XXI, tem trazido à humanidade um importante crescimento tecnológico, maior conforto e também a possibilidade de descobrir como a ingestão de pequenas quantidades de elementos tóxicos como arsênio, chumbo e cádmio, liberados por estas atividades, podem afetar a saúde humana. Nestas circunstâncias, o uso de metodologias capazes de avaliar o risco ocasionado à saúde em populações expostas é de extrema importância. Nesse contexto a metodologia da Organização Panamericana da Saúde (OPS) para avaliar risco à saúde e as suas fases de inspeção e avaliação de exposição foram aplicadas na região influenciada pela mina de ouro Delita, em Cuba. Na fase de inspeção, o estudo das fontes de abastecimento de água, de solos, sedimentos, plantas e rejeitos de mineração revelaram o poço V-28, S-7 e o poço do Aeroporto Siguanea como zonas de risco para arsênio. Os rejeitos de mineração expostos na mina foram considerados a fonte de arsênio, chumbo, cádmio e ferro para os sedimentos na área sendo a nascente da mina o principal meio de transporte dos contaminantes para as zonas mais baixas. Na fase de avaliação da exposição, os estudos químicos e mineralógicos dos rejeitos, importante rota de exposição (seguida das águas), indicaram como fatores limitantes para o desenvolvimento de plantas nos rejeitos: a composição basicamente arenosa dos materiais, a acidez elevada, os baixos teores de nutrientes (P, K, Ca, Mg) nos rejeitos R-1, R-2 e R-4, de MO em todos os casos, a elevada salinidade para os rejeitos R-3, R-4 e R-5 e o alto teor de As e Pb em todos. Via difração de raios X, foram identificados quartzo, arsenopirita, escorodita, beudantita, illita, caulinita e jarosita. Essas fases foram confirmadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) sendo ainda identificados, por esta via, o ouro, também monazita e sheelita. A liberação de arsênio e chumbo a partir da alteração dos sulfetos e sulfossais é controlada pelas fases secundárias escorodita, e minerais da família alunita-jarosita, verificados no MEV. Finalmente, a toxicidade e biodisponibilidade do As foi testada nos rejeitos utilizando os extratores: ácido acético, ácido clorídrico e sulfato de amônio. Segundo o teste de caracterização

[‡] Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

de toxicidade, nenhum dos rejeitos é tóxico. A quantidade de arsênio biodisponível nos rejeitos mostrou o seguinte comportamento: ácido clorídrico > sulfato de amônio > ácido acético. Os rejeitos R-5 e R-3 apresentam os maiores valores de biodisponibilidade de arsênio extraído com HCl: 31,8 e 8,5% respectivamente. Mesmo baixos, sugere-se atenuar o risco associado à exposição humana destes materiais. Futuros estudos de toxicidade na área deverão considerar a interação do arsênio com os metais, avaliando a toxicidade total via modelo animal. O ácido clorídrico (1 mol L^{-1}) mostrou ser um extrator efetivo de arsênio das fases secundárias escorodita e beudantita.

ABSTRACT

MASSAHUD, Regla Toujague de la Rosa. **Risk assessment for arsenic, lead and cadmium in the Delita gold mining area, Cuba**. 2008. 149 p. Thesis (Doctorate in Soil Science)-Federal University of Lavras, Lavras, MG[‡].

The increase of industrial activities during the 20th and 21st centuries, especially with respect to the mining sector, has brought to humanity a major technological growth, greater comfort and also the opportunity to discover how the ingestion of small amounts of toxic elements like arsenic, lead, and cadmium released by those activities can affect human health. Under these circumstances, the use of methodologies capable of assessing health risks to exposed populations is extremely important. In this study we used a methodology developed by the Pan American Health Organization (PAHO) – which includes an inspection as well as an exposure assessment phase –, to assess health risks of trace metals in an area nearby the Delita gold mine, Cuba. During the inspection phase, data from water supply sources as well as from soils, sediments, plants and mine tailings showed that arsenic might pose a threat in wells identified as V-28, S-7 and Siguanea Airport. The mine tailings were considered the main source of arsenic, lead, cadmium, and iron to sediments in the studied area and the water source of the mine itself the main means of contaminants transport to lower areas. During the exposure assessment phase, chemical and mineralogical studies with mine tailings – a major route of exposure (followed by water) – showed that the most limiting factors for plant development in such environments were: i) the sand-like composition, the high acidity and the low nutrient content (P, K, Ca, Mg) in tailings R-1, R-2 and R-4; ii) the low OM content in all cases; iii) the high salinity for tailings R-3, R-4, and R-5; and iv) high levels of As and Pb in all cases. Quartz, arsenopyrite, scorodite, beudantite, illite, kaolinite, and jarosite were all identified via X-ray diffraction in the solid phases studied. These phases were confirmed by scanning electron microscopy (SEM) studies, which showed also traces of gold, monazite and scheelite. The release of arsenic and lead due to changes of sulfides and sulfosalts is controlled by the secondary phases scorodite and minerals of the alunite-jarosite family, identified via SEM. Finally, arsenic toxicity and bioavailability were tested in mine tailings using the following extractants: acetic acid, hydrochloric acid, and ammonium sulfate. According to the toxicity test, none of the tailings are

[‡] Adviser: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

considered toxic. The amount of bioavailable arsenic in tailings followed the order: hydrochloric acid > ammonium sulfate > acetic acid. Tailings R-5 and R-3 presented the highest values of bioavailability for arsenic extracted with HCl: 31.8 and 8.5% respectively. Although low, we suggest mitigation of the risk associated with human exposure to these materials. Future toxicity studies in the area should consider the interaction of arsenic with the other metals, evaluating total toxicity via an animal model. Hydrochloric acid (1 mol L^{-1}) has proved to be an effective extractant of As on secondary phases scorodite and beudantite.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A ingestão de águas subterrâneas contaminadas por arsênio, considerada até hoje, a substância inorgânica mais tóxica para a saúde humana (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR, 2007a), continua representando um alto risco para a saúde de milhares de pessoas por afetar fundamentalmente, regiões densamente povoadas em Ásia, Índia, e Bangladesh, (Science Daily, 2008). Nessas regiões amplos estudos de diagnóstico ambiental e de avaliação de risco têm sido feitos faltando, no momento, a execução de medidas de atenuação do risco a maior escala.

Na América Latina, o arsênio de origem geogênica (México, Argentina, Chile), ou antrópica (México, Chile, Bolívia, Perú), tem colocado também em risco a saúde de pelo menos quatro milhões de pessoas (Esparza, 2006). Porém regiões pequenas da América Central e o Caribe ainda carecem de estudos de avaliação de risco à saúde por arsênio e metais tóxicos, provavelmente por serem áreas menos conhecidas por este tipo de evento e/ou pelo custo das pesquisas ambientais para este fim. Apesar de ser um problema global, as soluções para atenuar estes riscos, não o são.

Na região do Caribe, Cuba se identifica como importante pólo da saúde, da educação e do esporte latino-americanos. Porém, o desenvolvimento da mineração de ouro com arsênio associado, de cobre e níquel, assim como os riscos à saúde vinculados com essa prática, não são igualmente conhecidos. Sendo assim, a metodologia de avaliação de risco à saúde desenvolvida pela OPS(Organização Panamericana da Saúde) especialmente para países em vias de

desenvolvimento da América Latina será aplicada pela primeira vez em Cuba. O interesse é incorporar novos dados sobre o arsênio, chumbo e cádmio a estudos sobre risco na região do Caribe.

O objeto deste estudo é a área de influência da mina de ouro Delita, na Isla de La Juventud, região afetada quase anualmente por fortes eventos climáticos como furacões. Delita é a maior mina de ouro do país, fechada desde os anos 80.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aspectos geoquímicos e mineralógicos do arsênio, do chumbo e do cádmio

O arsênio é um elemento traço (termo utilizado para definir metais catiônicos e aniônicos presentes usualmente no ambiente em baixas concentrações $<1 \text{ g kg}^{-1}$), metalóide cristalino de cor acinzentado com um só isótopo estável (^{75}As) e, quatro estados de valência (-3, 0, +3 e +5). É o número 47 na lista dos 88 elementos que ocorrem naturalmente e as suas formas mais comuns são As^{3+} (ion arsenito), forma mais tóxica seguida do gás arsina AsH_3 e, As^{5+} (ion arsenato), forma menos tóxica. O primeiro como a forma aquosa estável de As sob condições moderadamente redutoras ($E_h = +300 \text{ mV}$ a pH 4 e, $E_h = -200 \text{ mV}$ a pH 9) e o segundo estável em soluções oxidadas (O'Day, 2006).

Em águas terrestres as concentrações de As são normalmente, muito baixas ($0,013\text{-}0,032 \mu\text{g L}^{-1}$). Em águas geotermais esses valores podem ser 100, 1000 vezes superiores. Na crosta terrestre, a abundância média do As é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (1,5 ppm). As rochas com maiores concentrações de As são os xistos e dentre eles, os xistos marinhos ($3\text{-}15 \text{ mg kg}^{-1}$), seguidos das ardósias/filitos (18 mg kg^{-1}). Alguns tipos de carvão (e.g., carvão mineral) podem conter concentrações elevadas de As ($0,3\text{-}35000 \text{ mg kg}^{-1}$) (Vaughan, 2006).

No solo, a mobilidade e disponibilidade do arsênio são controladas por reações com a fase sólida. O arsenato ($\text{H}_x\text{AsO}_4^{x-3}$) é o estado redox termodinamicamente estável sob condições oxidantes em solos (Goldberg et al., 2005), sendo fortemente adsorvido por hospedeiros sólidos enquanto o arsenito

($H_xAsO_3^{x-3}$) é mais discriminado tendendo a se combinar fortemente só com hidróxidos férricos (Fendorf et al., 2004).

A adsorção específica de arsenato tem sido observada (espectroscopicamente) sobre óxidos, goethita e, óxidos de ferro e de alumínio amorfos formando fortes complexos de superfície de esfera interna sem conter água entre o íon arsenato adsorbente e o grupo funcional de superfície. A mistura de complexos de superfície de arsenato monodentados e primariamente bidentados, tem sido observada sobre goethita e ferrihidrita (Goldberg et al., 2005).

Assim como em arsenatos, o arsênio forma parte de mais de 200 minerais sendo a arsenopirita (FeAsS) o mineral mais comum das mineralizações. Pode se associar também a minerais formadores de rocha sendo substituído por Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} . Fosfatos como a apatita podem ter até $1000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ As}$ (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Como resultado da oxidação da arsenopirita, acontece a solubilização de oxianions de As presentes na superfície oxidada do mineral, sendo originados os ácidos arsenioso (H_3AsO_3) e arsênico (H_3AsO_4) e suas espécies deprotonadas, e.g. $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} (íon arsenato) e $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} (íon arsenito). Sob condições de pH neutro a levemente ácido o As é solubilizado, principalmente o íon arsenato, pode ser retido no solo ou rochas intemperizadas através da adsorção em óxidos de ferro e argilo-minerais ou coprecipitação com óxidos de ferro (Borba & Figueiredo, 2004).

A oxidação da arsenopirita em rochas, solos ou pilhas de rejeito pode originar a escorodita, provavelmente o arsenato mais comum. Em meio alcalino pode acontecer a formação de arsenatos de Ca e provavelmente de Fe e Ca (Borba & Figueiredo, 2004).

O chumbo é também um elemento traço que ocorre naturalmente como cátion divalente (Pb^{2+}) (Guilherme et al., 2002).

Diferentemente do arsênio, o chumbo (Pb) tem uma alta afinidade por numerosos materiais no solo, complexos específicos os quais são de extrema importância no controle da sua dispersão (transporte) e biodisponibilidade (Ruby et al., 1996). Os principais minerais portadores de chumbo são galena (PbS), anglesita (PbSO₄), e cerussita (PbCO₃). Minerais secundários como a plumbojarosita [PbFe₆(SO₄)₄(OH)₁₂] e óxidos [PbO e Pb(OH)₂] ocorrem em rejeitos de mina e solos como um conjunto complexo de produtos de alteração que são intemperizados junto com fosfatos de Pb mais estáveis (Ruby et al., 1993).

A beudantita [PbFe₃(AsO₄, SO₄)(OH)₆] é também um importante portador secundário de Pb, associado a zonas de alteração de sulfetos primários como a galena (PbS) em depósitos auríferos (Toujague, 1999). Estudos sobre estabilidade da beudantita estimam que a sua precipitação deva manter baixa a concentração de Pb dissolvido (Roussel et al., 2000).

O cádmio (Cd), também considerado um elemento traço, com estado de oxidação (2+), é praticamente insolúvel em água, porém, alguns sais como: cloreto, sulfato e nitrato de Cd sim são solúveis. O cádmio se encontra geralmente em associação com depósitos de zinco, sendo o seu principal portador o sulfeto greenockita (CdS) (ATSDR, 2008a). Como mineral secundário de Cd se destaca o arsenato Keyita [Cu₃(Zn,Cu)₄Cd₂(AsO₄)₆·2(H₂O)] (Barthelmy, 2005).

2.2 Arsênio, chumbo e cádmio e seus efeitos na saúde humana

O arsênio inorgânico é considerado um carcinogênico humano classificado pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) como do Grupo 1A (ATSDR, 2007). Fortemente associado ao câncer de pele, o

arsênio é conhecido atualmente como o agente causador de outros tipos de cânceres: bexiga, pulmão, fígado e rim (Piola et al., 2007).

Existem muitos casos que reportam morte devido à ingestão de altas doses de As. Na maioria dos casos, os efeitos mais imediatos são vômito, diarreia e hemorragia gastrointestinal. A morte pode acontecer devido à perda de fluidos acontecendo um colapso circulatório ou à afetação múltipla dos tecidos produzida pelo As. A morte em crianças devido à exposição crônica a baixas doses de As em água de beber ($0,05-0,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$), também tem sido reportada (ATSDR, 2007b).

Um dos efeitos crônicos mais comuns devido à ingestão de As inorgânico são as lesões na pele (hiperpigmentação em forma de pontos ou difusa na palma das mãos e nos pés) as quais têm sido observadas até em indivíduos com níveis baixos de exposição ($0,005-0,01 \text{ mg L}^{-1}$). Dentre outros efeitos se destacam os neurológicos, a hipertensão arterial sistêmica (HAS), doenças vasculares periféricas, problemas respiratórios, cardiovasculares e, Diabetes Mellitus (Yoshida et al., 2004). A dismorfogênese placentar e, conseqüentemente, o aborto espontâneo, são outros efeitos da exposição a As nos primeiros meses de gravidez, o qual infere também na infertilidade (He et al., 2007).

Em crianças, devido ao seu baixo peso corporal, a ingestão de As pode afetar, de forma rápida, vários órgãos por isso este grupo populacional é o mais susceptível em qualquer avaliação de risco.

O chumbo (Pb) foi classificado pelo IARC como provável carcinogênico humano (Grupo 2A). O efeito neurológico mais severo do Pb em adultos é a encefalopatia a qual passa por várias doenças que afetam as funções do cérebro (em adultos e crianças), podendo causar a morte. A exposição recente a Pb (poucas semanas de iniciada a exposição) pode provocar retardamento mental, irritabilidade, tremor e perda da atenção.

A exposição oral crônica a Pb pode causar anemia microcítica e hipocrômica, afetações renais, respiratórias, cardiovasculares e hepáticas. Afetações sobre as glândulas tireóide e no desenvolvimento dos hormônios masculinos são também efeitos comprovados da exposição crônica ao Pb (ATSDR, 2007b).

O cádmio foi classificado pela IARC como carcinogênico para humanos (Grupo 1) baseado em evidências de desenvolvimento de câncer em estudos desenvolvidos tanto em animais quanto em humanos. Os estudos de exposição oral em humanos têm sido desenvolvidos em populações que residem em áreas contaminadas, porém, os mesmos são ainda limitados. O principal efeito observado em mulheres de uma área poluída da China mostrou alterações cromossômicas anômalas as quais foram correlacionadas com níveis de Cd urinário (ATSDR, 1999).

Expostos os principais efeitos causados na saúde humana pela ingestão de As, Pb e Cd e considerando que, o primeiro é, atualmente, o principal contaminante inorgânico segundo a ATSDR (Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças), provavelmente carcinogênico, em seguida são discutidas algumas das técnicas de remoção de As em água e solo.

2.3 Técnicas de remoção de arsênio em água potável e biorremediação de solos

São diversas as técnicas empregadas na atualidade para remover As das águas, entre elas se destacam: oxidação, métodos para separação de sólido-líquido (uso de cal, combinações diversas dos processos: coagulação-absorção-filtração, uso de sais de Fe e Al, intercâmbio iônico), separação física e processos biológicos (Esparza, 2006). Algumas dessas técnicas são bases de tecnologias utilizadas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

(USEPA) para a remoção de As e metais, em água potável, em usinas de tratamento dos Estados Unidos. As recomendações variam de acordo com a relação Fe:As nas águas. Para altas concentrações de Fe ($>0,3 \text{ mg L}^{-1}$) e alta relação Fe:As ($>20:1$) o processo de adsorção e co-precipitação é o indicado. Sob condições moderadas, Fe ($>0,3 \text{ mg L}^{-1}$) e baixa relação Fe:As (20:1), a combinação de processos como coagulação/filtração com a adição de sais de Fe são os mais recomendados (Environmental Protection Agency - EPA, 2005).

Na maioria dos países latino-americanos a contaminação de As em águas de poços (e.g., Argentina, Chile, México, Bolívia, Peru) constitui um problema vinculado, principalmente, a regiões próximas de áreas de mineração ou, a localidades afastadas, onde a vontade política de disponibilizar os recursos econômicos para remediar o problema, é ainda deficiente.

No Brasil, anomalias de arsênio em solos têm sido verificadas na faixa de Piririca, Vale do Ribeira e no Quadrilátero Ferrífero, porém, como o abastecimento de água potável não depende, na maioria dos casos, de águas subterrâneas, não têm sido reportados efeitos adversos à saúde a partir da ingestão de água contaminada por arsênio (Figueiredo et al., 2007).

Com o propósito de melhorar a qualidade de vida das populações que têm como única fonte de água potável poços com arsênio $>10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, o CEPIS juntamente com a OPS e outras entidades desenvolveram e patentearam um produto para a remoção de As em água em pequenas comunidades, o ALUFLOC.

O produto é uma mistura oxidante composta de argilas ativadas e coagulantes (sulfato de alumínio ou cloreto férrico). Trata-se de uma metodologia simples e de baixo custo que permite remover, a escala domiciliar, o As das águas subterrâneas que são usadas como água de bebida pela população rural. Níveis de até 98 % de remoção foram atingidos usando como coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO})_3$ e FeCl_3 (Esparza, 2006). Este último foi testado no Chile e é utilizado

com sucesso em pequenos povoados no interior do país. Neste caso, os fatores que foram controlados permitindo uma remoção eficiente de As foram: as espécies químicas de As presentes, o pH da água, a dose dos agentes oxidantes e coagulantes, a velocidade de agitação e o processo de remoção do floculado formado (Ferrecchio & Sancha, 2006).

Para remediar solos contaminados por As e metais, o uso da samambaia *Pteris vittata* L. tem sido recomendado (Bondada & Ma, 2003; Agely et al., 2005). Esta planta possui uma alta tolerância para hiperacumular arsênio a qual se considera atribuída a aspectos como: a sua capacidade de translocar arsênio das raízes para a parte aérea, local onde também acontece a redução eficiente de arsenato para arsenito e por manter elevada a razão P/As nas raízes (Singh & Ma, 2006).

Em outras espécies como a *Brachiaria decumbens* tem sido verificado o papel protetor que exerce a inoculação de fungos micorrízicos arbusculares (FMA) nas raízes dessa planta. Isolados destes fungos são capazes de aumentar a extração simultânea de Zn, Cd, Cu e Pb do solo a través da *B. decumbens*. Além de servirem como barreira biológica evitando a translocação desses metais para a parte aérea, favorecendo o crescimento da planta, tem um potencial importante para fitorremediar solos contaminados com metais pesados (Silva et al., 2006).

Outras espécies menos conhecidas como a *Mimosa Pudica*, presente no Brasil e em países do Caribe como Cuba, são também consideradas hiperacumuladoras de As (Alkorta et al., 2004). O seu uso para este fim deve ser objeto de pesquisas mais profundas nas regiões afetadas por As na América Latina.

2.4 Avaliação de risco - conceitos relacionados

Os estudos de avaliação de risco por exposição de humanos a determinados tóxicos (e.g, arsênio e chumbo) constituem hoje uma importante ferramenta para as entidades ambientais e de saúde pública para o melhor gerenciamento e priorização de áreas afetadas por doenças diversas, permitindo, ao mesmo tempo, a prevenção das mesmas em outras áreas.

São várias as metodologias utilizadas na atualidade para avaliar riscos, a escolha depende em boa medida, dos recursos com que se conte (e.g., os países em vias de desenvolvimento, são os mais afetados por catástrofes de contaminação ambiental, porém, contam com escassos recursos para pesquisas) e da imediatez para saber qual é o risco real e quantas pessoas estão expostas ao mesmo.

Antes de citar algumas das metodologias mais utilizadas na avaliação de risco à saúde, conceitos chaves vinculados ao tema são descritos a continuação (Guilherme, 2008).

- **Risco:** É a probabilidade e a intensidade de dano (por exemplo, doença) resultante da exposição a um perigo. Representa a quantidade de pessoas que estão ou que podem ser afetadas de uma forma danosa, dentro do conjunto da população como um todo, informação esta obtida em uma **“avaliação de risco”**.

- **Perigo:** É um agente (físico, químico ou biológico) ou uma ação que pode causar dano (e.g., doenças humanas têm sido associadas à ingestão de alimentos contaminados com elementos traços como o chumbo. O perigo é o chumbo, nas suas mais diversas formas, ou seja, uma substância (agente) química.

- **Análise de risco:** É um processo composto por três partes: avaliação de risco, gerência de risco e comunicação do risco. É usado para avaliar os dados científicos, comparar e selecionar as políticas de ação disponíveis e comunicar toda a informação obtida.

Finalmente toda esta informação da análise de risco é utilizada pelos agentes reguladores (de saúde pública ou do meio ambiente) na tomada de decisões para prevenir ou controlar riscos.

Os conceitos envolvidos na análise de risco, provenientes de diversas fontes foram padronizados e posteriormente publicados por Duffus (2001), chegando-se a um conjunto de passos ou etapas que devem estar refletidas em uma análise de risco (Figura 1). Dessas etapas, no marco desta tese foi executada a de: **avaliação de risco**.

Para entender o conceito de “avaliação” de risco, é preciso entender que o mesmo difere do termo “análise” do risco. Segundo Duffus (2001), a análise é o exame detalhado de algo complexo, com a finalidade de entender sua natureza ou determinar suas características essenciais. A avaliação é a combinação da análise de fatos e da inferência de possíveis conseqüências relacionadas com um objeto em particular.

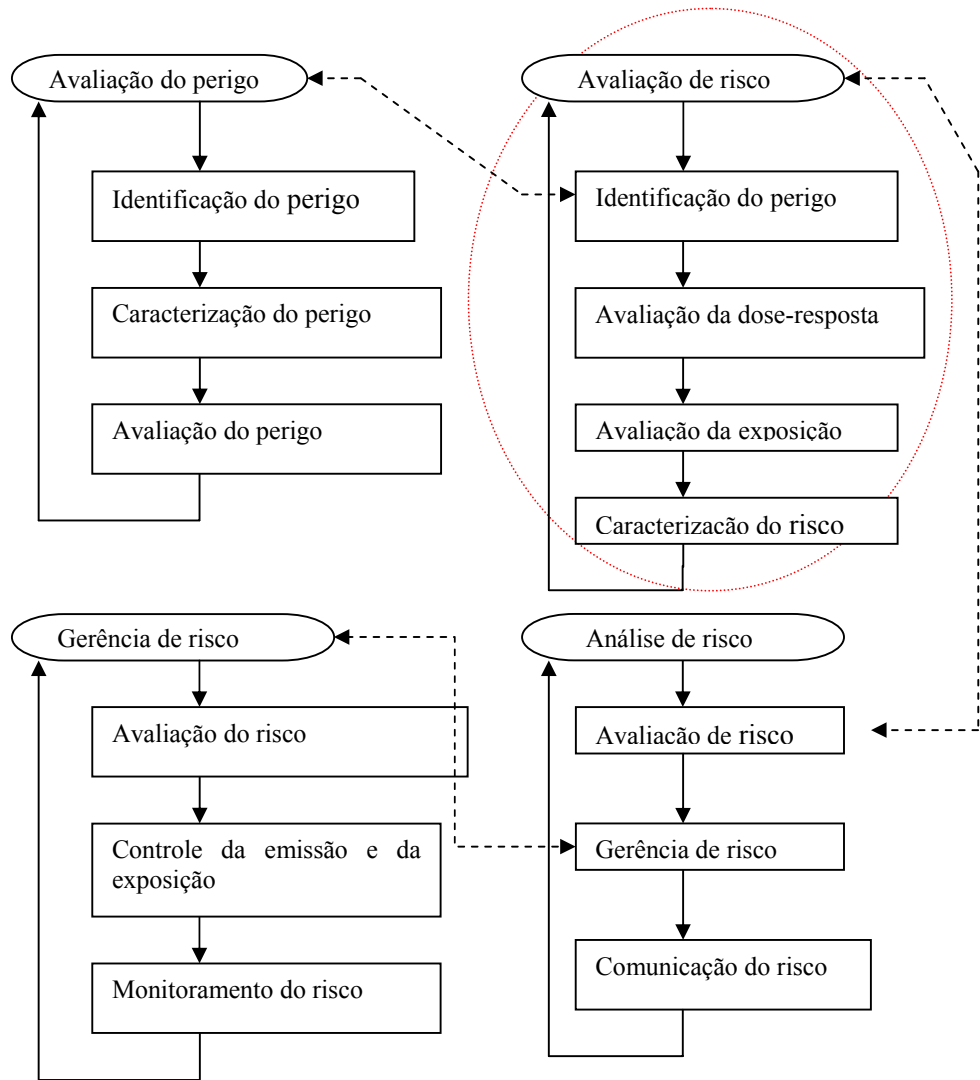


FIGURA 1 Diagrama conceitual das etapas de uma análise de risco. A área tracejada, a avaliação de risco, é a base da metodologia utilizada nesta tese. Fonte: Duffus (2001).

O objetivo da avaliação de risco é o de calcular ou estimar o risco que possa existir para determinado sistema-alvo em decorrência de sua exposição a uma substância particular levando em consideração as características inerentes da substância em questão e do sistema-alvo específico (Guilherme, 2008).

Especificamente na **avaliação de risco para a saúde humana** são calculados os riscos que ocorrem numa determinada população, como resultado da sua exposição a poluentes tóxicos (perigo). Dessa forma, a avaliação de risco à saúde é, em boa medida, o resultado da grandeza de dois aspectos: **perigo e exposição** (Guilherme, 2008). Se a exposição e o perigo forem altos, o risco também o será. Em função disso a agência de substâncias tóxicas e registro de doenças (ATSDR, 2008b) têm calculado valores considerados doses de referência ou entrada diária aceitável (RfD ou ADI- ambos, doses de exposição diária sem risco apreciável à saúde). Se o valor estimado para o risco for igual ou menor que o valor que representa a RfD ou a ADI não será necessária nenhuma intervenção no ambiente afetado. Acontecendo o contrário, ou seja, se o risco estimado for maior que o aceitável, será necessário proceder a uma estratégia de mediação sustentável na área (Guilherme, 2008).

2.5 Algumas metodologias de avaliação de risco para a saúde humana aplicadas em áreas industriais

Como citado previamente, exposição e perigo são elementos básicos na avaliação de risco para a saúde humana, sendo assim, as áreas consideradas de perigo como as áreas industriais (seja de químicos, de mineração, etc) constituem alvos prioritários para estes estudos. Entre as metodologias mais utilizadas para estudar estas áreas se destacam duas, a desenvolvida pela da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a outra, criada pela Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR). A primeira estima o risco à saúde com base nos dados

ambientais da área em questão e a segunda, avalia o risco à saúde considerando além dos dados ambientais, os antecedentes de saúde registrados na área de influência da área alvo (Diaz-Barriga, 1999).

Ambas as metodologias são aplicadas com sucesso nos E.U.A, porém, apresentam certas dificuldades na sua aplicação em outros países de América Latina, em função do grande número de áreas a serem estudadas e da escassez de recursos econômicos para executar estudos de detalhe requeridos em ambas as metodologias. Considerando estes aspectos, os pontos mais importantes das metodologias norte-americanas foram adaptados às condições e necessidades dos países latino-americanos dando lugar a uma metodologia alternativa criada pela Organização Panamericana da Saúde (OPS) em coordenação com o Centro Panamericano de Engenharia Sanitária e Ciências do ambiente (CEPIS) (Diaz-Barriga, 1999).

A metodologia da OPS conta de três fases:

1) LISTAGEM	2) INSPEÇÃO	3) EXPOSIÇÃO - REMEDIAÇÃO
----------------	----------------	------------------------------

Na elaboração da 1) listagem das áreas de perigo se realiza uma priorização preliminar das áreas a serem avaliadas. A mesma permite identificar locais que por ocasiões passam despercebidos e.g., aterros municipais onde são descartados resíduos industriais. Todos são considerados “potencialmente contaminados”. Durante a 2) Inspeção se realiza a avaliação da contaminação ambiental, se selecionam os contaminantes críticos e as rotas de exposição mais importantes caracterizando-se o risco e finalmente, as áreas (ou sítios) são qualificadas pelo número de pontos alcançados como:

a) Área de baixo risco, b) de alto risco, ou c) de muito alto risco, sendo indicada uma ação diferente para cada classificação: a) vigilância ambiental, b) avaliação da exposição e, c) avaliação da exposição e restauração imediata. Somente nestes últimos (casos *b* e *c*) passa-se a executar a última fase da metodologia, a de 3) Avaliação da exposição.

Nesta etapa se realiza um estudo mais detalhado da área onde além dos dados da inspeção são acrescentados estudos de biomarcadores de exposição e nutricionais, dados microbiológicos, preocupações da população, dados estatísticos de saúde da área, estudos de biodisponibilidade dos contaminantes críticos, aprimorando se com essas informações o risco estimado durante a inspeção (Diaz-Barriga, 1999).

As principais diferenças entre as metodologias EPA e OPS é que para a primeira, a fase de inspeção é bem profunda, detalhada. Dados geológicos, hidrológicos, climatológicos, etc, são analisados junto com as concentrações dos contaminantes na maioria dos compartimentos ambientais. Os compartimentos estudados são só aqueles “suspeitos de contaminação”. Diferentemente, para a OPS, esta etapa não é tão completa, devido ao número de áreas e à escassez de informação. É feita uma inspeção rápida, mais confiável. São analisadas apenas as “rotas de exposição” de maior importância e os “contaminantes críticos” dessas rotas. Valores elevados de um contaminante em um médio não são suficientes para diagnosticar o risco real, se a sua “biodisponibilidade” é baixa.

A informação de biodisponibilidade é obtida na etapa de avaliação da exposição a partir de biomarcadores de exposição como o chumbo em sangue (Carrizales et al., 2006) ou o arsênio em urina (Mejía et al., 1999). Se os níveis do contaminante em sangue ou na urina forem baixos o risco é mínimo. Estudos sobre a toxicidade do contaminante, como o uso do Teste TCLP (EPA, 1992) ou a extração com ácido clorídrico (Mejía et al., 1999) podem ser executados também nesta etapa. Outra forma econômica de calcular a biodisponibilidade pode ser com o uso de extratores químicos (*teste in vitro*) como hidróclorito hidroxilamina (Rodriguez et al., 2003) e sulfato de amônio (Wenzel et al., 2001). O uso de ácido acético e em particular, de ácido clorídrico, por ser o ácido que se encontra no estômago humano, é também utilizado (Mejía et al., 1999).

Com relação à metodologia da ATSDR, a da OPS acrescenta duas etapas: os biomarcadores nutricionais e, a avaliação microbiológica total,

ambas, etapas importantes a serem aplicadas em países com escassos recursos. No caso dos biomarcadores de exposição são aplicados pela ATSDR somente em caso de estudos especiais, para a OPS é aplicada sempre. O uso destas ferramentas (biomarcadores) encarecerem a metodologia OPS, porém a informação advinda com esses resultados justifica os custos (Diaz-Barriga, 1999).

Partindo da metodologia OPS, pesquisadores do departamento de toxicologia ambiental da faculdade de medicina, universidade autônoma de San Luis Potosí, trabalham em uma alternativa para a avaliação integrada de risco humano (crianças) e ecológico (uso de ratos como organismo sentinela) avaliando biomarcadores de exposição a tóxicos (e.g.,urina para arsênio) e de dano ao ADN (eletroforeses - em gotas de sangue) (comunicação pessoal de pesquisador da equipe - Arturo Torres-Dosal).

As quatro etapas definidas por Duffus (2001) na avaliação de risco (Figura 1) são seguidas na metodologia OPS. A identificação do perigo em Duffus (2001) seria a seleção dos contaminantes críticos para a OPS. As três etapas restantes são igualmente identificadas em ambos os casos.

Como exposto até aqui, a metodologia OPS, oferece uma alternativa viável para a avaliação de risco à saúde de populações expostas a áreas contaminadas. Por esse motivo, e considerando que o foco das pesquisas futuras sobre As e saúde humana deve estar direcionado a avaliar a ingestão crônica de baixas concentrações deste tóxico (Vaughan, 2006), realizou-se o presente estudo, o qual teve como objetivos:

3 OBJETIVOS

Executar a fase de inspeção ambiental da metodologia OPS na área de mineração de ouro Delita, na Isla de la Juventud, Cuba para identificar as principais rotas de exposição por contaminação de arsênio, chumbo e cádmio.

Estimar, de forma preliminar, o risco não cancerígeno (parâmetros utilizados para crianças, população mais susceptível, portanto, o risco calculado será o mais protetor) de populações expostas à ingestão de águas contaminadas por arsênio.

Identificar e caracterizar, química e mineralogicamente, a assembléia mineral portadora de arsênio e chumbo nos rejeitos do beneficiamento do ouro em Delita, visando o seu reuso na vegetação local.

Discutir acerca da estabilidade dos minerais que, nos rejeitos, controlam a retenção e/ou migração de arsênio e, ou, chumbo entre os diferentes compartimentos do ambiente.

Comparar o uso dos extratores químicos: ácido acético, ácido clorídrico e sulfato de amônio para avaliar a toxicidade e a biodisponibilidade de As nos rejeitos da mina Delita e obter uma melhor estimativa do risco.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGELY, A.A.; SYLVIA, D.M.; MA, L.Q. Mycorrhizae increase arsenic uptake by the hyperaccumulator chinese brake fern (*Pteris vittata* L.). **Journal of Environmental Quality**, Wastport, v.34, p.2181-2186, 2005.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for cadmium**. 1999. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for arsenic**. 2007a. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2-c3.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. 2007b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13-c3.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Priority list of hazardous substances**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html>>. Acesso em: 12 jan. 2008a.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Cadmium toxicity**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/cadmium/cadmium.html>>. Acesso em: 10 jul. 2008b.

ALKORTA, I.; HERNÁNDEZ-ALLICA, J.; BECERRIL, J.M.; AMEZAGA, I.; ALBIZU, I.; GARBISU, C. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, n.3, p.71-90, 2004.

BARTHELMY, D. **Mineralogy database**. 2005. Disponível em: <<http://webmineral.com/>>. Acesso em: 10 mar. 2008.

BONDADA, B.R.; MA, L.Q. Tolerance of heavy metals in vascular plants: arsenic hyperaccumulation by chinese, brake fern (*pteris vittata* l.). In: CHANDRA, S.; SRIVASTAVA, M. (Ed.). **Pteridology in the new millennium**. New Jersey: Kluwer Academic, 2003. p.397-420.

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. **Revista Brasileira de Geociências**, v.34, n.3, p.489-500, 2004.

CARRIZALES, L.; RAZO, I.; TELLEZ-HERNANDEZ, J.I.; TORRES-NERIO, R.; TORRES, A.; BATRES, L.E.; CUBILLAS, A.C.; DIAZ-BARRIGA, F. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, México: importance of soil contamination for exposure of children. **Environmental Research**, v.101, n.1, p.1-10, 2006.

DÍAZ-BARRIGA, F. **Metodología de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados**: comparação com a metodologia da EPA e da ATSDR. México: GTZ, 1999. 89p.

DUFFUS, J.H. Risk assessment terminology. **Chemistry International**, v.23, n.2, p.34-39, 2001.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 1311: toxicity characteristic leaching procedure (TCLP). In: _____. **SW-846**: test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods. 1992. chap.8. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/1311.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2008.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Treatment technologies for arsenic removal**. Cincinnati: National Service Center for Environmental-US EPA/NSCEP, 2005. 11p.

ESPARZA, M.L.C. Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos. In: NATURAL ARSENIC IN GROUNDWATERS OF LATIN AMÉRICA. INTERNATIONAL CONGRESS MÉXICO-CITY, 2006, México. **Anais...** México: CEPIS-SB/SDE/OPS, 2006. p.20.

FENDORF, S.; LA FORCE, M.J.; LÍ, G. Heavy metals in the environment: temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead. **Journal of Environmental Quality**, Wastport, v.33, p.2049-2055, 2004.

FERRECCIO, C.; SANCHA, A.M. Arsenic exposure and its impact in health in Chile. **Journal Health Population Nutrition**, v.24, n.2, p.164-175, 2006.

FIGUEIREDO, B.R.; BORBA, R.P.; SIMÕES, R. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. **Environmental Geochemistry Health**, v.29, p.109-118, 2007.

GOLDBERG, S.; LESCH, S.M.; SUAREZ, D.L.; BASTA, N.T. Predicting arsenate adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. **Soil Science Society American Journal**, Madison, n.69, p.1389-1398, 2005.

GUILHERME, L.R.G. Fundamentos da análise de risco. In: _____. **Biotecnologia e meio ambiente**. Viçosa, MG: UFV, 2008. cap.6, 510p.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L. Elementos-traço em solos, sedimentos e águas. In: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 5., 2002, Belo Horizonte, MG. **Palestras...** Belo Horizonte: SOBRADE, 2002. p.30-55.

HE, W.; GREENWELL, R.J.; BROOKS, D.M.; CALDERÓN-GARCIDUEÑAS, L.; BEALL, H.D.; COFFIN, D. Arsenic exposure in pregnant mice disrupts placental vasculogenesis and causes spontaneous abortion. **Toxicological Sciences**, v.99, n.1, p.244-253, 2007.

MEJÍA, J.; CARRIZALES, L.; RODRÍGUEZ, V.M.; JIMÉNEZ-CAPDEVILLE, M.E.; DÍAZ-BARRIGA, F. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. **Salud Pública de México**, México, v.41, n.2, p.S132-S140, 1999.

O'DAY, P.A. Chemistry and mineralogy of arsenic. **Elements**, v.2, n.2, p.77-83, Apr. 2006.

PIOLA, J.C.; NAVONE, H.D.; PRADA, D.B.; EVANGELISTA, M.; WALKMAN, J.C. Niveles de exposición a arsénico en agua de bebida y riesgo relativo de cáncer de piel en Máximo Paz, Santa Fe, Argentina: período 2001-2005. **Retel-Revista de Toxicología en línea**, año 3, n.10, p.30-47, 2007. Disponível em: <www.sertox.com.ar/retel/n10/03.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2007.

RODRIGUEZ, R.R.; BASTA, N.T.; CASTEEL, S.W.; ARMSTRONG, F.P.; WARD, D.C. Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media. **Environmental Quality**, Wastport, v.32, p.876-884, 2003.

ROUSSEL, C.; NÉEL, C.; BRIL, H. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. **The Science of the Total Environment**, v.263, p.209-219, 2000.

RUBY, M.V.; DAVIS, A.; LINK, T.E.; SCHOOF, R.; CHANEY, R.L.; FREEMAN, G.B.; BERGSTROM, P. Development. of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. **Environmental Science and Technology**, v.27, p.2870-2877, 1993.

RUBY, M.V.; DAVIS, A.; SCHOOF, R.; EBERLE, S.; SELLSTONE, C.M. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. **Environmental Science and Technology**, v.30, p.422-430, 1996.

SCIENCE DAILY. Southeast Asia at high risk for arsenic contamination in water. **Science Daily**, v.14, July 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedaily.com/releases/2008/07/080712150714.htm>>. Acesso em: 10 set. 2008.

SILVA, S.; SIQUEIRA, J.O.; SOARES, C.R.F.S. Fungos micorrízicos no crescimento e na extração de metais pesados pela braquiária em solo contaminado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, n.12, p.1749-1757, 2006.

SINGH, N.; MA, L.Q. Arsenic speciation, and arsenic and phosphate distribution in arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and non-hyperaccumulator *Pteris ensiformis* L. **Environmental Pollution**, v.141, n.2, p.238-246, 2006.

SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v.17, p.517-568, 2002.

TOUJAGUE, R. **Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. 1999. 56f. Dissertação (Mestrado em Geociências)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VAUGHAM, D.J. Arsenic. **Elements**, v.2, n.2, p.71-75, Apr. 2006.

WENZEL, W.W.; KIRCHBAUMER, N.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G.; LOMBI, E.; ADRIANO, D.C. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, v.436, p.309-323, 2001.

YOSHIDA, T.; YAMAUCHI, H.; FAN SUN, G. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships. **Toxicology Applied Pharmacologist**, v.198, n.3, p.243-252, 2004.

CAPÍTULO 2

INSPEÇÃO AMBIENTAL E ESTIMATIVA PRELIMINAR DE RISCO POR EXPOSIÇÃO A ARSÊNIO, CHUMBO E CÁDMIO NA REGIÃO SOB INFLUÊNCIA DA MINA DELITA, CUBA

1 RESUMO

MASSAHUD, Regla Toujague de la Rosa. **Inspeção ambiental e estimativa preliminar de risco por exposição a arsênio, chumbo e cádmio na região sob influência da mina Delita, Cuba.** In: _____. Avaliação de risco a arsênio, chumbo e cádmio na região aurífera Delita. 2008. Cap.2, p. 23-71. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG[‡].

Em comunidades próximas a áreas industriais, em especial de mineração, a exposição oral a elementos tóxicos como arsênio, chumbo e cádmio pode provocar efeitos adversos à saúde. No caso do arsênio, a exposição crônica, mesmo a baixas doses ($<50 \mu\text{g As L}^{-1}$ água), pode causar inclusive a morte. Portanto, conhecer o comportamento destes elementos tóxicos nos diversos compartimentos ambientais assim como os pontos de contato destes com o homem é de relevante importância nessas áreas. O objetivo deste trabalho foi aplicar, pela primeira vez em Cuba, a fase de inspeção ambiental da metodologia de avaliação de risco da Organização Panamericana da Saúde na área vinculada à mineração de ouro Delita. Foram estudadas amostras de: água em fontes de abastecimento (n=11) e na área da mina (n=3), solos (n=6), sedimentos (n=4), grãos de feijoeiro (n=3) e folhas de *Mimosa Pudica* (n=3) e rejeitos de mineração (n=5). Como áreas de risco foram identificadas os aquíferos El Soldado (Poço 3 manancial La Mina e a área de banho Playazo El soldado), Los Indios (poço V-28) e Itabo (poço S-7 e Aeroporto Siguaná). Essas águas constituem a principal rota de exposição humana aos contaminantes críticos arsênio, chumbo (poço S-7) e cádmio (Playazo El soldado e poço S-7). Em sedimentos, além desses elementos, o cobre e o zinco foram também contaminantes críticos. Em plantas e em solos não foi verificada contaminação,

[‡] Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

porém, a concentração média de chumbo nos últimos ($5,3 \text{ mg kg}^{-1}$) superou aquela calculada como aceitável, considerando-se uma taxa de ingestão diária de solo de 350 mg d^{-1} para crianças em áreas de lazer. Os rejeitos de mineração R-1, R-2, R-3 e R-5 superaram a norma para arsênio em solo para infantes (20 mg kg^{-1}) e, para chumbo (250 mg kg^{-1}), os rejeitos R-1 e R-3. Exceto para o rejeito R-5, o mesmo comportamento citado acima foi seguido com relação à norma para depósito de arsênio (75 mg kg^{-1}) e chumbo (840 mg kg^{-1}) no solo, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. As pilhas destes rejeitos expostas na mina Delita foram identificadas como a principal fonte de arsênio, chumbo, cádmio e ferro para os sedimentos da área sendo a nascente da mina o principal meio de transporte desses contaminantes.

2 ABSTRACT

MASSAHUD, Regla Toujague de la Rosa. **Environmental inspection and preliminary risk estimate due to exposure to As, Pb, and Cd in the Delita gold mine area, Cuba.** In: _____. Risk assessment for arsenic, lead and cadmium in the Delita gold mining area, Cuba. 2008. Cap.2, p.23-71. Thesis (Doctorate in Soil Science), Federal University of Lavras, Lavras-MG[‡]

Oral exposure to toxic elements like arsenic, lead, and cadmium may cause adverse health effects in communities nearby industrial areas, particularly mining sites. Specifically for arsenic, the chronic exposure even at low doses in water ($< 50 \mu\text{g As L}^{-1}$) might result in death. Therefore, a better knowledge of the behavior of these toxic elements in the environment as well as the routes of exposure to humans is of great relevance in such areas. This work aimed at applying, for the first time in Cuba, the environmental inspection phase of a risk assessment methodology proposed by the Pan American Health Organization in the Delita gold mine area. We studied samples from water supplies (11) as well as water sources in the mine area (n=3), soils (n=6), sediments (n=4), grains of common beans (n=3) and leaves of *Mimosa pudica* (n=3) and mine tailings (n=5). Concerning water, areas at risk were identified as follows: El Soldado aquifer (well 3 “La Mina” and bathing area “Playazo El soldado”), Los Indios (well V-28) and Itabo (well S-7 and Siguanea Airport). These waters are the main route of human exposure to the critical contaminants arsenic, lead (well S-7) and cadmium (Playazo El soldado and well S-7). In addition to those elements, copper and zinc were also identified as critical contaminants in sediments. Plant and soil contamination has not been identified. However, the average concentration of lead in soils (5.3 mg kg^{-1}) exceeded that considered acceptable if a rate of soil ingestion of 350 mg d^{-1} is used for children in recreational areas. Mine tailings R-1, R-2, R-3, and R-5 presented higher As concentration than the acceptable standard for infants (20 mg kg^{-1}); the same occurred for lead (250 mg kg^{-1}), in tailings R-1 and R-3. Except for R-5, all mine tailings exceed also the USEPA standard for arsenic (75 mg kg^{-1}) and lead (840 mg kg^{-1}) in soils. The mine tailings were considered the main source of arsenic, lead, cadmium, and iron to sediments in the studied area and the water source of the mine itself the main means of contaminants transport to lower areas.

[‡] Adviser: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

3 INTRODUÇÃO

O arsênio, considerado como carcinogênico do Grupo I pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer - IARC (1987) é também a substância perigosa número um na lista prioritária de substâncias perigosas (CERCLA) da Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças ASTDR (2007). O mesmo responde pela contaminação de aquíferos e solos a partir de fontes geogênicas ou antrópicas em diversas regiões do planeta incluindo, entre outras, Índia, Bangladesh, China, Taiwan, Nepal, Camboja, Estados Unidos, México, Brasil, Chile, Argentina e Bolívia.

Os solos do Oeste de Bengal, Bangladesh, parte da Índia, Camboja e Vietnam têm sido ao longo dos anos importantes reservatórios de sedimentos enriquecidos em arsênio, resultantes do intemperismo dos Himalayas. Estes materiais foram transportados pelas correntes das bacias dos rios Ganges-Brahmaputra (na base dos Himalayas)- Mekong (Phnom Penh, Camboja)-e do rio Vermelho (próximo de Hanói, Vietnam), e depositados a grandes profundidades (> 50 m) (Charlet & Polya, 2006).

Pouco aerados e associados a aquíferos de longo tempo de recarga (dezenas de anos), esses sedimentos antigos tem disponibilizado arsênio na sua forma reduzida, e mais tóxica (As^{3+}), para as águas de poços profundos (> 50 m). Esses poços constituem a principal fonte de abastecimento de água potável (doce) para estas regiões densamente povoadas das costas de Ásia, Bangladesh e Índia, onde a intrusão salina limita ainda mais a qualidade da água potável da região (Charlet & Polya, 2006).

A ingestão crônica dessas águas com concentrações elevadas de As ($10- > 50 \mu g L^{-1}$) tem colocado em risco a saúde de milhões de pessoas na Índia e Bangladesh (Ramhan, 2006).

A aparição de doenças associadas à ingestão de doses elevadas de As, como diversos tipos de câncer, é hoje bem documentada, porém, os efeitos adversos à saúde, fundamentalmente doenças da pele, ocasionados

pela ingestão de baixas doses de arsênio ($< 50 \mu\text{g L}^{-1}$) (Guo et al., 2006; Ramhan, 2006) e muito baixas ($5 \text{ a } 10 \mu\text{g L}^{-1}$) Yoshida et al. (2004) são ainda não claros.

Na América Latina, estudos de avaliação de risco à saúde por exposição a arsênio, chumbo e outros metais provenientes de fontes industriais têm considerado várias rotas de exposição, e.g., água, solo e rejeitos de mineração, conseguindo abranger o problema de maneira mais ampla. Em regiões como San Luis de Potosí, México (Mejía et al., 1999; Carrizales et al., 2006), na zona metalúrgica Vinto Oruro, na Bolívia (Díaz-Barriga et al., 1997) nas regiões de Nova Lima e Brumal do Quadrilátero Ferrífero (Matschullat et al., 2000; Borba & Figueiredo, 2004), no Vale do Ribeira e na Amazônia (Figueiredo et al., 2007), os estudos de avaliação de risco têm mostrado ser uma ferramenta facilitadora para a tomada de decisões por parte dos órgãos de saúde pública permitindo a identificação de crianças expostas a diversos efeitos adversos à saúde sem explicação consistente, antes destes estudos.

Em Antofagasta, Chile, estudos de avaliação de risco à saúde, realizados entre 1994 e 1996 indicaram o câncer de pulmão como o impacto mais importante na saúde pública devido à ingestão de arsênio a partir da água potável (Ferrecio & Sancha, 2006). Pesquisas similares em regiões como a América Central e o Caribe, onde os recursos econômicos são mais limitados, têm sido menos relatadas, porém, os registros de intoxicação crônica por ingestão de As, em água na localidade El Zapote, no Vale de Sébaco, Nicarágua (Espinoza, 2006) indicam a necessidade de estudos de avaliação de risco nestas regiões.

Em Cuba, estudos ambientais sobre As em corpos de água têm sido reportados na região central, em Cienfuegos, na porção oriental El Cobre e na Isla de la Juventud, na região da mina de ouro Delita. Nesta última localidade, foi delimitada uma área de aproximadamente 72 km^2 com três cenários de perigo com concentrações de arsênio entre $10 \text{ e } 50 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais e subterrâneas (Molerio & Toujague, 2004). Por isto, o

objetivo do presente estudo é aplicar, nessa área, cenário de perigo, a etapa de Inspeção Ambiental de uma avaliação de risco, segundo a metodologia da OPS.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

O depósito ouro–arsenopirítico Delita localiza-se no arquipélago Cubano, no município especial Isla de la Juventud situado ao Sul da capital, Ciudad de La Habana (Figura 1). Inserido na bacia El Soldado, a 25 km ao sudoeste da cidade pólo do município, Gerona, o depósito se associa a veios de quartzo mineralizados em xistos grafíticos quartzo–clorito–sericíticos da Formação Cañada (Idade: Cretáceo Superior). Explorada desde a década de 50, a mina Delita foi desativada no final dos anos 80.

A população mais próxima à mina é o povoado da Mina, situado a aproximadamente 3 km a nordeste desta, onde residem 16 famílias conta com um Posto de Saúde Familiar (PSF), consultório N° 23.

A área de estudo abrange além da bacia El Soldado, as bacias Pino, Majagua, Los Índios, Itabo e Rio del Médico-Las Nuevas (Figura 1).

A direção do fluxo superficial e subterrâneo das águas é sudoeste, em direção ao mar. A mina encontra-se fechada e conta com um sistema de vigilância da Empresa Geominera S.A. da Isla de La Juventud (IJ).

4.2 Inspeção Ambiental

A Inspeção Ambiental realizou-se de acordo com a metodologia CEPIS/OPS indicada para a avaliação de riscos à saúde em sítios contaminados e em especial em zonas mineiras (Díaz-Barriga, 1999).

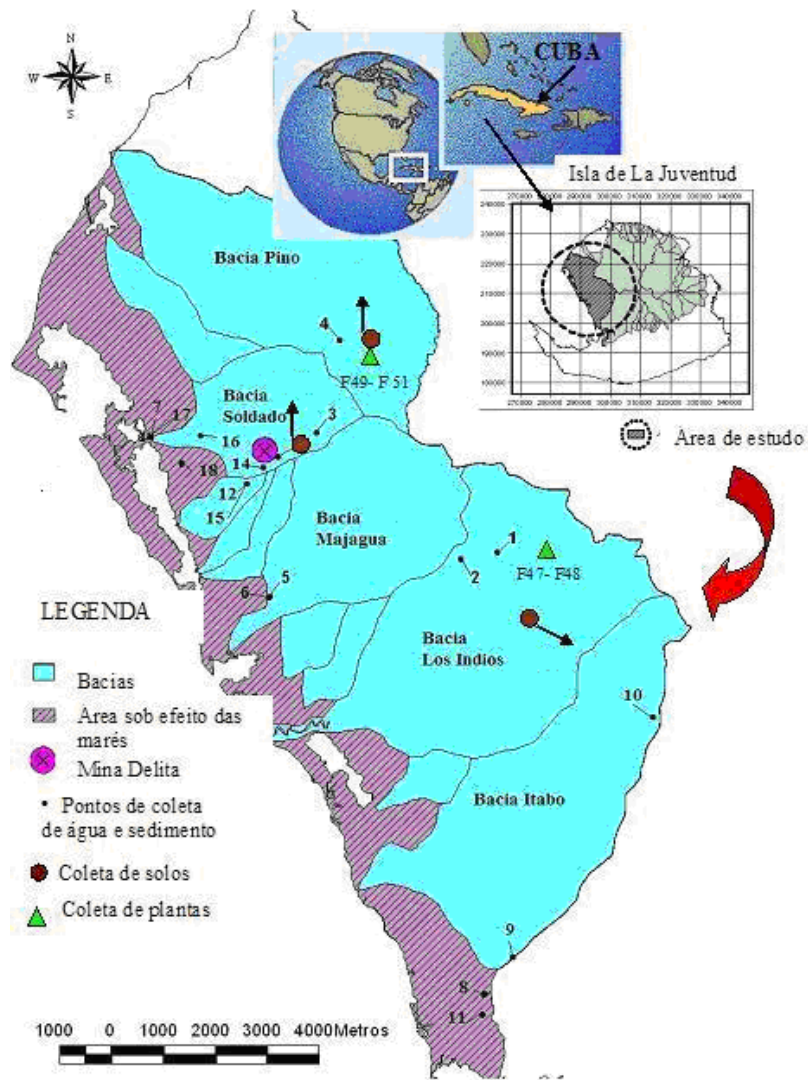


FIGURA 1 Localização da área de estudo e dos pontos de amostragem de água, sedimento, solos e plantas. Os rejeitos foram coletados na área da mina Delita

Como parte desta metodologia foi também realizada uma avaliação sintética do risco na área a partir dos resultados obtidos na inspeção ambiental (Anexo A). A mesma fornece um número de pontos de acordo com a gravidade dos resultados gerados em cada item avaliado durante a inspeção, indicando finalmente pelo total de pontos alcançados se a área oferece risco ou não e, conseqüentemente, se é necessária a execução da próxima etapa: a de avaliação da exposição. Esta síntese permite realizar uma avaliação rápida da área por parte dos tomadores de decisões para a priorização das ações nos locais de maior risco.

Para a coleta do material ambiental seguiram-se os procedimentos da ASTDR (1994).

Parâmetros utilizados na inspeção ambiental para avaliação da contaminação

4.3 Água

Em Janeiro de 2005 (período de estiagem), 14 pontos da rede de abastecimento de água à população (rede monitorada pelo Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos na Isla de la Juventud- INRH-IJ) foram amostrados na área de influência da mina, sendo coletadas 14 amostras (uma amostra por ponto de coleta) (Figura 2).

Durante a coleta foram medidos *in situ* os parâmetros físico-químicos pH, temperatura, condutividade elétrica e concentração semi-quantitativa de nitrito e nitrato.



FIGURA 2 Coleta de amostras de água na estação V-28 que abastece ao povoado da mina Delita e o município Victoria.

Para a coleta de água em poços utilizou-se o amostrador de poço. Nas estações do INRH-IJ a coleta foi realizada sempre posterior ao bombeamento. As amostras foram filtradas com filtro Millipore de membrana de $0,45\ \mu\text{m}$ e coletadas em garrafas (1 L) de polietileno convencional (PEC) previamente lavadas com solução de ácido nítrico (HNO_3) ao 10%. Após a coleta, foi acrescentado HNO_3 concentrado (1 mL por L) para a preservação de cada amostra. As garrafas foram conservadas em refrigeração até a leitura.

Foram determinados As, Pb e Cd por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) com o equipamento Perkin Elmer AAnalyst 800 que conta com atomização eletrotérmica em forno de grafite (AAS-GF). Todas as amostras ambientais foram analisadas no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (DCS-UFLA), Minas Gerais-Brasil.

4.4 Sedimento

Os sedimentos foram coletados em quatro pontos ao longo da bacia El Soldado onde se localiza a área da planta de processamento do minério de Delita (Figura 1). A coleta de sedimentos seguiu o sentido do fluxo das águas da nascente da mina onde brotam durante o ano todo, as águas subterrâneas enriquecidas em As, até chegarem ao mar.

As amostras foram coletadas em sacos plásticos e posteriormente, secas ao ar. Foram maceradas em moinho de ágata e peneiradas (0,15 mm). Para a determinação de As um grama deste material (com três repetições) foi digerido em forno de microondas MARS-5 segundo o método USEPA 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. O mesmo é recomendado para a dissolução/extração ácida assistida por microondas de matrizes como sedimento, lama, solos e óleos para a posterior determinação de diversos metais e metalóides nesses materiais (EPA, 2005).

O método propõe a digestão de 0,5 a 1 g de material em 10 mL de HNO₃ concentrado em forno de microondas com tubos de Teflon® PTFE à pressão de 0,76 MPa durante 10 minutos, atingindo uma temperatura de aproximadamente 175 °C. Posteriormente à digestão, o extrato é filtrado e completado o seu volume até 20 mL com água destilada (Campos et al., 2007).

O método USEPA 3051 A consegue digerir óxidos, hidróxidos de ferro e outros minerais fortemente sorvidos na amostra, mas, não atinge a decomposição total da mesma, portanto, a concentração do analito medida posteriormente não reflete realmente o seu conteúdo total na amostra (EPA, 2005).

Além do As, os metais Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Fe, Mn e Cr foram também determinados via AAS utilizando se como gás ar-acetileno. Em todas as amostras sólidas seguiu-se essa mesma rotina de peneiramento, digestão em microondas e análise de As e metais.

4.5 Solo

Em três pontos da área de estudo foi amostrado o horizonte O do solo em duas profundidades 2-0 e 0-8 cm para um total de seis amostras de aproximadamente 500 g (Figura 3). Foram amostras compósitas representativas de um área de aproximadamente 1 m².



FIGURA 3 Coleta de solo em fazenda de cultura de citros

Os solos foram coletados em pequenas fazendas particulares localizadas nas bacias El Soldado, Los Indios e Pino. Todas as amostras correspondem à mesma paisagem geoquímica regional, de onde o As provem tanto de fontes geogênicas quanto antropogênicas.

A amostragem realizou-se com pá de aço inox previamente limpa entre as coletas. As amostras foram conservadas em sacos plásticos de polietileno, sendo posteriormente secas em estufa a 40°C e peneiradas em peneira plástica de 1,5 mm. Os solos cultivados foram caracterizados física e quimicamente segundo a metodologia da Embrapa (1997).

4.6 Planta

Na mesma época da amostragem de água foram coletadas seis amostras de planta, três correspondem a grãos de feijoeiro (*Phaseolus*

Vulgaris L.) da Fazenda Los Blanquitos e três de folhas velhas de *Mimosa Pudica*, planta considerada hiperacumuladora de As (Alkorta et al., 2004). Destas últimas, duas correspondem às bacias Los Índios e Pino (Figura 1). A amostra restante (controle) foi coletada fora da área de estudo, na Provincia Ciudad de La Habana.

4.7 Rejeitos de mineração

Com auxílio de uma pá plástica, aproximadamente 500 g de rejeitos foram coletados de cada uma das cinco pilhas (cinco amostras) expostas na usina de beneficiamento da antiga mina Delita (Figura 1) correspondentes a restos do processamento inicial do minério (moagem, separação dos minérios e preparação do concentrado calcinado). O beneficiamento final do ouro era realizado na usina de Sulfometais em Santa Lucía, provincia Pinar del Río.

O arraste deste material, até águas abaixo da mina, devido ao escoamento superficial das chuvas e aos ventos provocados pelos furacões, que afetam a ilha quase anualmente, foram constatados em análises de sedimentos de estudos anteriores (Toujague et al., 2006). Portanto, o estudo dos rejeitos permitiria conhecer a dimensão da exposição de As e metais associados na área de influência da mina.

4.8 Controle de qualidade

As amostras de água foram analisadas em duplicata e as amostras sólidas em triplicata. Nas determinações analíticas foram analisados conjuntamente padrões de referência como controle interno de qualidade das análises. Os valores de arsênio esperados e encontrados nos padrões utilizados assim como o limite de detecção calculado para água e amostras sólidas são apresentados na tabela 1.

TABELA 1 Teor de arsênio esperado e encontrado nas amostras de referência e limites de detecção quantitativa (LDQ) para arsênio e metais.

Padrões de referência	Teor	
	Esperado	Encontrado
	————— (µg L ⁻¹) —————	
1640	26,67 ± 0,41	25,78 ± 0,61
	————— (mg kg ⁻¹) —————	
NIST 1573 a (folha de tomate)	0,27 ± 0,05	0,31 ± 0,02
LDQ _{As} (água)	0,026 µg L ⁻¹	
LDQ _{As} (sólidos)	0,010 mg kg ⁻¹	
LDQ _{Mn} (rejeitos)	0,16 mg kg ⁻¹	
LDQ _{Cd} (rejeitos)	0,046 mg kg ⁻¹	

$LDQ^* = Fd * (M \pm k * s)$, em que LDQ é o limite de detecção qualitativo do método analítico; Fd é o fator de diluição das amostras, M é a média das provas em branco; K : o coeficiente de Kaiser que tem valor fixo igual a 3 e s ; desvio-padrão das provas em branco (ALPHA, 1989, citado por Campos et al., 2007).

4.9 Parâmetros utilizados na avaliação de risco

4.9.1 Seleção dos contaminantes críticos

Para a seleção dos contaminantes críticos (CC) foram considerados dois critérios: 1) que a concentração ambiental do contaminante superasse o valor Guia de Avaliação para Meios Ambientais (EMEG) e/ou, 2) que o contaminante fosse causa de preocupação na comunidade afetada.

O valor do EMEG, mesmo não sendo uma norma, constitui um guia ambiental de máxima segurança já que considera no seu cálculo a dose com a qual o contaminante não causa dano algum, o Nível de Risco Mínimo (*MRL*) ou, a Dose de Referência (*RfD*) (ATSDR, 2007).

Como 70% da população de Delita reside na localidade por mais de 15 anos, no cálculo foram utilizados os valores de *MRL* e de *RfD* de exposição oral crônica. Somente os CC serão objeto de uma análise mais profunda, e.g., análise toxicológica.

Fórmula para o cálculo da EMEG :

$$\text{EMEG} = \frac{\text{MRL ou RfD (mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}) \times \text{PC (kg)}}{\text{TI (kg ou L dia}^{-1})}$$

MRL ou RfD – Dose de Risco Mínimo (MRL: *Minimum Risk Level*) ou Doses de Referência (RfD); PC – Peso corporal (14 kg para crianças de 3 a 6 anos); TI – Taxa de Ingestão diária de água = 1 L para crianças; Taxa de Ingestão diária de solo = 350 mg para crianças.

4.9.2 Análise preliminar das rotas de exposição

As rotas de exposição analisadas foram àqueles compartimentos do ambiente nos quais os contaminantes superaram as EMEGs.

4.9.3 Estimativa preliminar do risco

Foi estimado o risco à saúde para a rota de exposição mais importante no sítio e para os CC identificados nesta. Foram considerados também na estimativa, critérios como: a possibilidade desses CC serem transportados a outro meio, a população de alto risco, a frequência da exposição desta população assim como os efeitos tóxicos ocasionados por esses CC. Posteriormente, foi realizada uma análise dose-resposta, estimada a dose total de exposição e, finalmente, caracterizado o risco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Inspeção Ambiental

5.1.1 Água

Os resultados dos parâmetros físico-químicos das águas assim como de suas concentrações de As, Pb e Cd total são apresentados tabela 2. Os valores de pH (tabela 1.2) variaram entre 4,67 e 7,08 mostrando um amplo intervalo que contém desde ambientes ácidos, neutros e levemente alcalinos. Nos pontos 4, 6 e 8 o pH foi inferior à norma da OMS para água potável (pH 6,5 – 8) (WHO, 2004).

A condutividade elétrica é um indicador da presença de sais em solução sendo, indiretamente, um indicador da existência de poluentes nas águas. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2008) níveis superiores a $1 \mu\text{S m}^{-1}$ indicam ambientes impactados.

Atendendo a sugestão da CETESB, todos os pontos de coleta, exceto o ponto 8, apresentaram valores de condutividade $> 1 \mu\text{S m}^{-1}$, o que poderia sugerir a ocorrência, nestas águas, de alguma contaminação, provavelmente vinculada à presença de As, Pb e Cd. Porém, valores de condutividade elevados em alguns pontos podem também estar associados à intrusão salina dada a proximidade da área com o mar, considerando que as medições de CE foram realizadas na época de estiagem quando a recarga dos aquíferos é muito lenta devido às escassas chuvas próprias dessa época.

Nos poços 2 e 6, os altos valores de condutividade podem também estar associados à presença de nitrato (NO_3^-) (10 e 0,05 mg L^{-1} respectivamente), embora ambos os valores se encontrem dentro da norma do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA (2008) (nitrato: 10 mg L^{-1}).

TABELA 2 Resultados dos parâmetros físico-químicos e das concentrações de As, Pb e Cd total nas águas dos poços de abastecimento da população e de uso para a pesca e/ ou banho na área de estudo.

Parâmetros	Pontos de coleta										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	6,31	6,01	6,28	4,67	6,88	5,64	7,08	5,44	6,46	6,86	6,79
CE ($\mu\text{S m}^{-1}$)	1,6	3,1	1,4	1,32	3,86	5,85	Água de mar	0,90	1,44	2,87	2,41
T ($^{\circ}\text{C}$)	29,1	28,3	27,8	30	28,8	27,5	28,8	32,8	30,2	27,5	28,2
As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	11,6	5	4,36	4,46	<LDQ	<LDQ	575	15	18,8	3,17	0,12
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,07	1,64	0,52	2,63	2,64	0,53	1,51	27,5	1,59	2,75	1,86
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,20	0,09	<LDQ	0,06	0,04	0,01	11,5	5,89	<LDQ	<LDQ	0,04

CE: Condutividade eletrolítica, T: Temperatura, $\text{LDQ}_{\text{As}} = 0,026 \mu\text{g L}^{-1}$, $\text{LDQ}_{\text{Cd}} = 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$
 Normas para água potável (ATSDR, 2007): As = $10 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb = $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd = $3 \mu\text{g L}^{-1}$

A temperatura em todos os casos foi superior aos 25°C. Águas muito quente podem alterar a aceitabilidade de constituintes inorgânicos e contaminantes químicos, favorecendo também o crescimento de microorganismos que podem afetar o sabor da água (WHO, 2004).

Além do ponto 7 (Estero Playazo El Soldado), que é água de mar, os pontos 1, 8 e 9, de águas que abastecem à população, superaram (11,6 - 575 $\mu\text{g L}^{-1}$ As) a norma para As em água potável (10 $\mu\text{g L}^{-1}$) indicada pela ATSDR (2007). Já as normas para Pb e Cd (10 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 3 $\mu\text{g L}^{-1}$), segundo a mesma entidade, foram superadas nos ponto 8 e, 7 e 8 respectivamente .

O valor máximo de As nos poços de abastecimento estudados (ponto 9 com 18,8 $\mu\text{g L}^{-1}$) é bem inferior ao medido em águas da comunidade El Zapote na Nicarágua com 122,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ As (Espinoza, 2006), e no rio Amazonas (231 $\mu\text{g L}^{-1}$), na municipalidade de Santana, Amapá, Brasil (Figueiredo et al., 2007).

Como apresentado na tabela 2, os pontos com maior concentração de As foram 1,7, 8 e 9, os quais, com exceção do ponto 7 (água de mar), são poços de abastecimento de água potável à população. Todos têm dois aspectos em comum, i) encontram-se distantes um do outro e, com exceção do ponto 1; ii) localizam-se nas zonas mais baixas da área, próximos ao mar.

O primeiro aspecto, a presença de As alto em pontos aleatórios, deve responder às características geólo-tectônicas da área, xistos grafiticos quartzo-clorito-sericíticos que foram afetados por falhas tectônicas podendo por esse motivo, ter As alto num poço e muito próximo dele o As ser quase zero, e.g., nos pontos 8 e 11 (15 e 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As respectivamente).

Esta heterogeneidade espacial da concentração de As nas águas subterrâneas de Delita tem sido observada também no sistema de bacias dos rios Ganges-Meghna-Brahmaputra; na bacia do rio Mekong, próximo a Phnon Penh e na bacia do rio Vermelho, próximo a Hanói (Charlet & Polya, 2006).

Nestas áreas, sedimentos ricos em arsênio transportados dos Himalayas e depositados de forma muito rápida durante a última glaciação

(de idade: Holoceno) disponibilizam arsênio com concentrações que variam muito ($<10 - > 50 \mu\text{g L}^{-1}$) em uma escala pequena (30-50 m) o qual reflete a complexa estrutura geológica da região (Charlet & Poly, 2006).

O segundo aspecto, a associação dos pontos com maior concentração de As em águas subterrâneas com as zonas baixas da área, onde acontece, a descarga sazonal é um padrão de comportamento também observado na Argentina, em Bangladesh e no interior da Mongólia. Este comportamento confirma o exposto anteriormente, o grave problema das águas subterrâneas contaminadas por As; o seu alto grau de variação na escala local, o qual indica sua pobre mistura, e a sua baixa razão de fluxo, características marcantes nos aquíferos afetados por As (Smedley & Kinniburgh, 2002).

Pela contaminação múltipla de As, Pb e Cd, os pontos 1, 7, 8 e 9 devem ser excluídos da rede de uso da população até atingirem o valor das normas da OMS. É importante salientar que o ponto 1 (poço V-28) abastece ao povoado da mina e, no ponto 8 (poço S-7) a amostra foi tomada da torneira da cozinha de uma residência. Portanto, se impõe nesses poços um sistema de redução de As.

Considerando a alta relação Fe:As nas águas de Delita como resultado da alteração progressiva da pirita (FeS_2) e da arsenopirita (FeAsS) até formar oxi-hidróxidos de Fe (Smedley & Kinniburgh, 2002); um método de adsorção e co-precipitação, como o indicado pela EPA (2005), seria viável. O método ALUFLOC, utilizado na Argentina e no México para remoção eficaz de As em água potável constitui outra possibilidade (Esparza, 2006).

As águas subterrâneas da área da mina (pontos 12, 13 e 14), cujos resultados são apresentados na tabela 3, encontram-se, em todos os casos, altamente contaminadas por As, Pb e Cd. Estas águas se encontram em contato direto com o minério primário arsenopirítico em profundidade. Os pontos 12 e 14, com os valores mais altos de As em toda a área superaram os $5000 \mu\text{g L}^{-1}$, valor mais elevado de As reportado em águas naturais no mundo (Monroy et al., 2002). Esses poços superaram também o valor máximo

reportado nas minas Ouro Preto e Mariana (MG-Brasil) ($2980 \mu\text{g L}^{-1}$) (Borba & Figueiredo, 2004) e na região minerária Villa de la Paz-Matehuala, no México, onde poços da localidade Cerrito Blanco continham entre 4800 e $7000 \mu\text{g L}^{-1}$ As (Monroy et al., 2002).

Estes resultados nas águas da mina Delita reafirmam a indicação da área em estudos anteriores, como um cenário de perigo por contaminação de As (Molerio & Toujague, 2004).

TABELA 3 Resultados dos parâmetros físico-químicos e das concentrações de As, Pb e Cd total nas águas dos poços da área da mina Delita.

Pontos de coleta	pH	CE ($\mu\text{S m}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	As	Pb	Cd
				$\mu\text{g L}^{-1}$		
12	4,64	6,14	31,0	44040	2,36	0,05
13	6,33	0,46	29,0	78,2	10,3	4,01
14	5,48	5,76	30,6	66080	53,2	19,2
Média	5,48	4,12	30,2	36733	21,9	7,75

Considerando esses aspectos, mesmo sendo proibido o uso destas águas para fins domésticos, devido a restrições das leis ambientais cubanas que proíbem o acesso de pessoas à área da mina, é preciso salientar a proibição do uso de quaisquer destas águas para consumo de animais domésticos que possam acessar a área.

5.1.2 Sedimentos

Valores de referência para concentrações de As e metais em sedimentos, fluviais e lacustres, são inexistentes (Figueiredo, 2000). Por esse motivo, para avaliar a contaminação nesses materiais, os resultados de As e metais (tabela 4) foram comparados com as concentrações máximas permitidas para solos arenosos e ácidos na Polônia, considerando a similaridade das características físico-químicas destes solos com os da área de estudo (Guilherme et al., 2005).

TABELA 4 Resultados das análises de arsênio e metais em sedimentos da Bacia El Soldado.

Ponto de coleta	⁽¹⁾ Valores médios por amostra (mg kg ⁻¹)								
	As	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	Cd	Ni	Cr
15	2148	1,66	7,54	36823	1,16	85,1	0,41	1,81	9,13
16	1191	11,6	72,2	31277	15,5	399	1,29	2,31	6,22
17	94,1	35,2	1099	33060	19,5	265	6,31	23,8	16,6
18	0,21	1,63	18,4	5120	7,22	2,39	0,08	0,97	8,43
Média	686,6	12,5	299	26570	10,8	188	2,00	7,20	10,1
⁽²⁾ Norma	30	30	100	-	-	70	1	30	50

⁽¹⁾ Valor médio de três repetições

⁽²⁾ Concentrações máximas permitidas para alguns elementos traço em solos de regiões agrícolas. Fonte: Guilherme et al. (2005).

Como apresentado na tabela 4, com exceção do ponto 18 os restantes superaram as normas para As (30 mg kg⁻¹) e Pb (70 mg kg⁻¹), no entanto, Cu e Zn só foram superiores à norma (30 e 100 mg kg⁻¹ respectivamente) no ponto 17 o qual, junto com o ponto 16, também superaram a concentração máxima permissível para Cd (1 mg kg⁻¹).

A concentração máxima de As nestes sedimentos da Bacia El Soldado (ponto 15 com 2148 mg kg⁻¹) é inferior à reportada em sedimentos da zona mineira de San Luis de Potosí, México, os quais atingiram 7102 mg kg⁻¹ As, porém, os pontos 15 e 16 (2148 e 1191 mg kg⁻¹ As respectivamente) superaram o valor de As (640 mg kg⁻¹) obtido em sedimentos do córrego da zona metalúrgica Vinto Oruro na Bolívia (Díaz-Barriga, 1999) e da região de ouro de Piririca, Vale do Ribeira, Brasil, onde as concentrações de As não superaram os 355 mg kg⁻¹ (Toujague, 1999). O valor máximo de As nos sedimentos estudados (ponto 15 com 2148 mg kg⁻¹) foi também superior ao valor máximo reportado nos sedimentos do rio Amazonas (1600 mg kg⁻¹) em Santana, Amapá provenientes de região arsenopirítica-manganesífera (Figueiredo et al., 2007).

O comportamento decrescente da concentração de As desde a nascente da mina (ponto 15) em direção ao mar (ponto 18) (Figura 1) concorda com o processo natural dos poluentes diminuírem a sua concentração na medida em que se afastam da fonte (mina), devido à precipitação de diversos compostos no trajeto. O ponto 15, com 2148 mg kg^{-1} As, corresponde aos sedimentos em suspensão onde brotam as águas subterrâneas e que trazem à superfície o As durante o ano todo na área da mina Delita.

Os sedimentos do ponto 16 com 1191 mg kg^{-1} As (Figura 4), e cor esbranquiçada a verde clara são o resultado da mistura dos rejeitos expostos na mina e que foram arrastados pelas chuvas águas abaixo.



FIGURA 4 Sedimentos do ponto 16, de cor esbranquiçada a verde clara provenientes do arraste dos rejeitos águas abaixo da mina.

O ponto 17, Playazo El Soldado (Figura 5) com $94,1 \text{ mg kg}^{-1}$, valor três vezes superior à norma (Guilherme et al., 2005) é uma área de banho, de acesso de crianças durante o verão.

No trajeto da mina até o mar o As pode ser adsorvido em oxihidróxidos de ferro, como comumente acontece em regiões ricas em As como Bangladesh e Índia (Lloyd & Oremland, 2006).



FIGURA 5 Ponto 17, coleta de sedimentos no Playazo El Soldado

5.1.3 Solo

As análises de fertilidade dos solos (Tabela 5) mostram, para os solos B, C e D uma alta saturação por Al (m) (41-71%) e, conseqüentemente, uma baixa saturação por bases (V) (10,6 - 25,4%), indicando solos pouco produtivos segundo a classificação da FAO-UNESCO (2000). Os restantes solos (A, E e F) mostraram os maiores valores de V (53,3-74,4%) assim como também de P (11,94 - 15,9 mg dm⁻³) o qual teve a sua disponibilidade favorecida pela faixa de pH em que se encontram esses solos (5,4 a 5,9).

A CTC efetiva dos solos C e E de 10,9 e 12,5 cmol_c dm⁻³ respectivamente, sugere maior teor de argila (e de matéria orgânica, ver tabela 5) do que nos restantes solos, cuja CTC (< 10 cmol_c dm⁻³) indica o

predomínio de materiais arenosos (Lopes, 1989). A presença de solos mais arenosos na área corresponde à composição litológica da região, xistos-quartzo-sericíticos, que dão lugar a solos ricos em quartzo e feldspatos, pobres em argilo-minerais e em M.O, restringindo assim os sítios de adsorção para os nutrientes nesse meio.

TABELA 5 Indicadores de fertilidade em solos cultivados da área de estudo.

Parâmetros	Identificação dos solos					
	A	B	C	D	E	F
Classificação do solo ⁽¹⁾	Acrissolos		Alissolos		Antrossolos	
Cultura presente no solo	Citros		Abacaxi		Feijoeiro	
CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	5,6	3,9	10,9	9,8	12,5	9,6
V (%)	58,9	25,4	19,2	10,6	74,4	53,3
m (%)	6	41	48	71	0	4
pH em H ₂ O (1:2,5)	5,9	5,3	4	4,4	5,4	5,5
M. O (g kg ⁻¹)	33	19	49	27	38	29
P ⁽²⁾ (mg dm ⁻³)	15,9	3,4	8,5	3,4	14,05	11,94

⁽¹⁾ Classificação de solos da FAO-UNESCO (2000).

⁽²⁾ Mehlich-1

O comportamento do As e metais em solos apresentado na tabela 6, mostra valores baixos, em todos os casos inferiores aos limites máximos permitidos pela CETESB-SP (CETESB, 2001), sendo considerados, portanto, como solos não contaminados.

O enriquecimento destes solos em quartzo (SiO₂), assim como a presença de zircão (ZrSiO₄) e rutilo (TiO₂) e a ausência de As e metais foi verificada via MEV-EDS (Figura 6).

Esses minerais são próprios de solos arenosos resultantes da alteração das rochas predominantes na área, xistos quartzo-sericíticos e corroboram, igualmente, os resultados das análises de fertilidade. Estes solos

podem continuar sendo utilizados para a cultura de citros e para outros fins como tabaco e pasto (FAO-UNESCO, 2000).

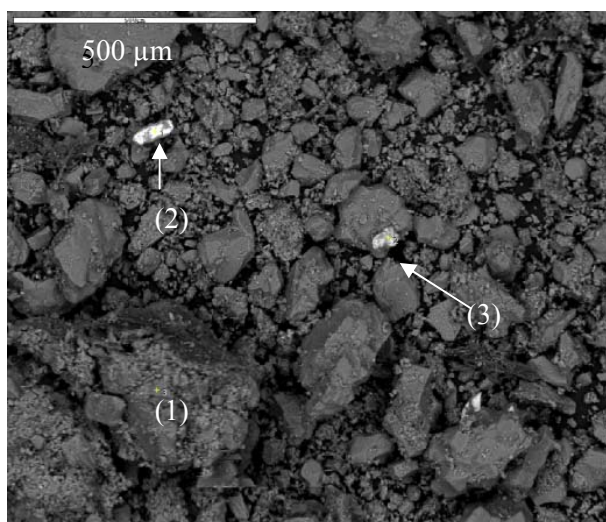


FIGURA 6 Amostra do solo C, profundidade 0-2 cm da cultura de abacaxi no Batey da Mina. A análise pelo EDS mostrou a presença de (1) quartzo (O, Si); (2) cristais de zircão (Si,Zr,O) e de (3) rutilo (Ti,O,Fe)

TABELA 6 Concentração de arsênio e metais pesados em solos cultivados da área de estudo

Elementos	Identificação						Média	Norma ⁽¹⁾
	A	B	C	D	E	F		
	mg kg ⁻¹							
Cu	5,70	6,68	4,09	4,52	7,07	8,72	6,1	100
Zn	7,65	4,66	6,63	5,59	41,96	45,55	18,7	500
Fe	2824	8636	11052	13497	13678	18702	11398	-
Mn	8,16	5,23	37	33,3	46,7	51	30,2	-
Pb	1,81	2,44	3,91	5,65	7,73	10,5	5,3	200
Cd	0,01	0	0,19	0,08	0,29	0,29	0,1	10
Ni	3,94	4,03	5,1	5,47	5,68	6,79	5,2	50
Cr	5,72	6,27	8,81	11,4	10,4	16,6	9,9	300
As	2,20	1,13	2,01	3,36	0,18	0,21	1,51	25

Cada valor apresentado corresponde à média de três repetições.

⁽¹⁾ Limites máximos estabelecidos pela CETESB/SP sem risco à saúde.

Fonte: CETESB (2001).

5.1.4 Planta

Os resultados de As, em planta, apresentados na tabela 7, são em todos os casos, inferiores ao LDQ. As maiores concentrações de As foram obtidas na *Mimosa Pudica*, conhecida como hiperacumuladora de As (Alkorta et al., 2004). O valor mais elevado (978,12 $\mu\text{g kg}^{-1}$) correspondeu à amostra coletada no IGA, em cidade de Havana, fora da área de estudo.

Nos grãos de feijoeiro (tabela 7) a concentração de As foi muito baixa, menor que o limite de detecção da técnica, corroborando a sua procedência de solos não contaminados (solos E e F, Tabela 6). Livre de As, o feijoeiro da Fazenda Los Blanquitos pode continuar a ser produzido e consumido sem dano algum para a saúde.

TABELA 7 Concentrações de arsênio em planta

No. Amostra	Identificação	Concentração de As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
F-46	Mimosa Pudica- IGA	978,12
F-47	<i>Mimosa Pudica</i> - próximo ao poço V-28	330,68
F-48	<i>Mimosa Pudica</i> - Faz. feijão Los Blanquitos	98,68
F-49	Grãos do feijoeiro, Faz. Los Blanquitos	< LDQ
F-50	Grãos do feijoeiro, Faz. Los Blanquitos	< LDQ
F-51	Grãos do feijoeiro, Faz. Los Blanquitos	< LDQ

5.1.5 Rejeitos de mineração

Crerios de interpretação para avaliar resultados de análises de elementos traço, em rejeitos de mineração, são ainda escassos (Silva et al.,

2004). Devido a isto, para avaliar o grau de contaminação dos rejeitos estudados, os seus resultados de As e metais (Tabela 8) foram comparados com os Limites Permissíveis (LP) estabelecidos pela EPA (1993) para a disposição final de lodo de esgoto em solos.

TABELA 8 Concentrações de As e metais nos rejeitos de mineração da mina de ouro Delita.

Amostra	Identificação da amostra	Concentrações (mg kg ⁻¹)								
		As	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	Cd	Ni	Cr
R-1	Minério moído (veio de quartzo com sulfetos)	78	15,1	151	10323	LDQ	889	3,74	0,72	0,95
R-2	Minério pobre	8,7	4,35	16,6	57754	<LDQ	95,8	0,50	0,59	1,28
R-3	Concentrado preto, calcinado	793	42,9	494	42882	1,83	3308	17,8	21,8	1,97
R-4	Concentrado branco (estéril)	0,07	0,38	1,84	46369	<LDQ	11,8	<LDQ	0,65	1,06
R-5	Rejeito de mineração (cobertura do caminho -Playazo El Soldado)	35,3	6,17	27,6	12212	13,6	26,0	0,24	3,80	7,57
	Média	37,01	13,8	138,2	33908	3,1	1066	4,4	5,5	2,6
	LP EPA - Guia ATSDR ⁽¹⁾	75 - 20	4300	7500	-	300 ⁽¹⁾	840-250	85	420	3000

LP EPA- Limite permissível da EPA para As e metais em lodo de esgoto para a sua disposição em solo. Fonte: EPA (1993).

⁽¹⁾ Guia de Referência da ATSDR para As em solo (para população infantil). Fonte: United State Department of Health and Human Services - DOH-ATSDR (2007).

LDQ de Mn= 0,16 mg kg⁻¹

LDQ de Cd= 0,046 mg kg⁻¹

Como apresentado na tabela 8, a concentração de As nos rejeitos de mineração R-1, R-2 e R-3 supera o LP da EPA para a disposição de lodo de esgoto ou material residual em solo (EPA, 1993), sendo R-1 e R-3 os mais contaminados superando em mais de 10 vezes o limite, portanto o As é um contaminante crítico nos rejeitos da mina.

Ao estimar o impacto ambiental causado pelo As na área, como resultado da mistura e arraste destes rejeitos (valor médio de As = 537,01 mg kg⁻¹) pela ação das chuvas e furacões que ocorrem na Ilha de la Juventud, quase anualmente, o efeito na área águas abaixo da mina seria considerável já que esse valor supera 7 vezes o limite da EPA.

Excetuando o rejeito R-4, o limite da ATSDR (DOH-ATSDR, 2007) para As em solo (20 mg kg⁻¹) é superado dezenas de vezes por todos os rejeitos, chegando no caso do resíduo R-3 a superar o valor em mais de 80 vezes. O solo do caminho para a pequena praia El Soldado (R-5 com 35,3 mg kg⁻¹ As) superou em 1,7 vezes o valor guia da ATSDR para população infantil (20 mg kg⁻¹). Nesta área (Figura 7), o acesso de crianças em época de praia é elevado pelo qual se chama a atenção para a exposição das mesmas a este material, considerando que também os sedimentos deste ponto encontram-se acima da norma da EPA.

As crianças que visitam a praia nessa temporada deverão ser contempladas em próximos estudos de biodisponibilidade para As.

Ao avaliar preliminarmente o risco de contaminação por As em Delita, a partir destes rejeitos, considerando o valor médio de 537,01 mg kg⁻¹ As obtido via extração ácida, o mesmo, ainda sendo elevado é inferior ao reportado em rejeitos de mineração de ouro no estado de Minas Gerais, Brasil, onde se obtiveram 4 322 mg kg⁻¹ de As a partir da extração com água régia (Silva et al., 2004). Valores também superiores aos de Delita foram reportados na zona mineira de Villa de la Paz-Matehuala, no México (9 647 mg kg⁻¹ de As) (Mejía et al., 1999).



FIGURA 7 Praia El Soldado, área de banho de crianças durante o verão e ponto de coleta do rejeito R-5 (solo do caminho).

O limite para Pb em lodo de esgoto (840 mg kg^{-1}) (EPA, 1993) e o guia de referência para este metal (250 mg kg^{-1}) em solos de áreas de recreação infantil (Mejía et al., 1999) foram superados pelos rejeitos R-1 e R-3 (Tabela 8), constituindo portanto, o, Pb junto ao As, um contaminante crítico nos rejeitos de mineração em Delita.

O arraste e mistura destes dois rejeitos pela ação das chuvas disponibilizam, em média, 2598 mg kg^{-1} Pb águas abaixo da mina. Por esse motivo, ambos os materiais, pelos altos valores de As e Pb que contêm, não podem ser depositados em solo, sendo necessário com urgência a localização de um destino final adequado para os mesmos.

O teor médio de Pb nos rejeitos expostos em Delita (valor médio de 1066 mg kg^{-1}) é superior ao encontrado em rejeitos de beneficiamento de Zn no município de Três Marias (MG), com 551 mg kg^{-1} Pb extraídos também com água régia e inferior aos encontrados (utilizando-se o mesmo extrato) nos rejeitos de minério de Pb e Zn na China, com 3051 mg kg^{-1} Pb e inferior

também ao reportado em minério de Au e Ag da Coréia com 6160 mg kg⁻¹ Pb (Silva et al., 2004).

A presença de Fe elevado nestes resíduos pode sugerir uma provável associação mineral do mesmo com Pb e As na forma de arsenatos. Uma comprovação desta associação poderá ser verificada em análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) nos rejeitos (capítulo 3).

5.2 Avaliação de risco

5.2.1 Seleção de contaminantes críticos (CC)

Para a seleção dos CC foram considerados apenas os poços de abastecimento à população e da área de pesca e banho. Para o cálculo da EMEG para As em águas consideraram-se os dados de peso corporal e ingestão diária de água indicados para crianças de 3 a 6 anos de idade por ser eles a população de maior risco e por constituir a idade predominante das crianças na área de estudo. Posteriormente o valor da EMEG é comparado com as concentrações promédio e a máxima dos contaminantes em cada compartimento ambiental sendo selecionados os contaminantes críticos em cada caso.

5.2.2 Cálculo das EMEGs nos compartimentos ambientais água e solo

EMEGs em água

EMEG para Arsênio em água.

$$\text{EMEG} = \frac{0,0003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1} \times 14 \text{ kg}}{1 \text{ L dia}^{-1}} = 0,0042 \text{ mg L}^{-1} = 4,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

RfD: Dose de Referência para exposição oral de As = 0,0003 mg kg⁻¹ dia⁻¹,

PC: Peso corporal= 14 kg, TI: Taxa de Ingestão diária de água = 1L .

Para Pb, não existem até o momento RfD ou MRL, (encontra-se em processo de análise pela ASTDR) portanto não pode ser calculada a sua

EMEG. Para definir a probabilidade de risco para Pb por via oral, utilizou-se como referência o valor permissível indicado pela ATSDR (2007) de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Considerando esta referência como explicado anteriormente (Tabela 2), a concentração de Pb em água é superada em mais de duas vezes no ponto 8.

- EMEG para Cd em água

$$\text{EMEG} = \frac{0,0002 \text{ mg kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1} \times 14 \text{ kg}}{1 \text{ L dia}^{-1}} = 0,0028 \text{ mg L}^{-1} = 2,8 \mu\text{g L}^{-1}$$

MRL Cd = $0,0002 \text{ mg kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ (valor para exposição oral) (EPA, 2005).

EMEGs em solo

Além da utilização das normas da CETESB/SP, considerando a possibilidade de ingestão destes solos via alimentos cultivados ou de as crianças utilizarem o local como área de lazer, as EMEGs para As e Pb foram também calculadas e os seus valores comparados com as concentrações média e máxima de cada um desses elementos.

EMEG para As em solo

$$\text{EMEG} = \frac{0,0003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1} \times 14 \text{ kg}}{0,00035 \text{ kg dia}^{-1}} = 12 \text{ mg kg}^{-1}$$

RfD: Dose de Referência para exposição oral de As = $0,0003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$

Peso corporal: 14 kg

TI para solo (ingestão diária) = $350 \text{ mg dia}^{-1} = 0,00035 \text{ kg dia}^{-1}$,

ou $0,00245 \text{ kg semana}^{-1}$

Comparado com a EMEG de As em solo (12 mg kg^{-1}), as concentrações médio e a máxima de As ($1,51$ e $3,36 \text{ mg kg}^{-1}$) encontram-se bem abaixo da EMEG sendo considerados os solos como não contaminados por As.

Cálculo para Pb

Para a comparação dos teores de Pb (por não ser possível calcular a sua EMEG), foi utilizado o PTWI de 25 μg de Pb kg de peso⁻¹ (equivalente a 3,5 μg de Pb kg de peso⁻¹ dia⁻¹), indicado para crianças WHO (2004). Para conhecer a concentração de Pb semanal que uma criança de 14 kg poderia ingerir. Segundo esses dados ter-se-ia:

$$\text{PTWI} = 25 \mu\text{g Pb semana}^{-1} \times 14 \text{ kg} = 350 \mu\text{g Pb semana}^{-1} = 0,35 \text{ mg Pb semana}^{-1} \text{ (ou } 0,05 \text{ mg Pb dia}^{-1}\text{)}$$

Sabendo-se então que, a ingestão semanal tolerável (PTWI) calculada para uma criança com as características aqui apresentadas seria de 0,35 mg Pb, será necessário conhecer então, a quantidade de solo que essa criança pode ingerir para não ultrapassar a taxa de ingestão diária de solo que é de 350 mg dia⁻¹ o qual é calculado a continuação:

$$\text{- Cálculo para a concentração média de Pb no solo} = 5,3 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$0,35 \text{ mg Pb sem}^{-1} / 5,3 \text{ mg Pb kg solo}^{-1} = 0,066 \text{ kg solo sem}^{-1} = 66 \text{ g solo sem}^{-1} = 9,4 \text{ g solo dia}^{-1} = 9400 \text{ mg solo dia}^{-1} \gg 350 \text{ mg solo dia}^{-1} \text{ (TI diária solo)}$$

Como mostrado nestes cálculos em um dia de lazer sobre estes solos (considerando o valor médio de Pb neles, de 5,3 mg kg⁻¹) uma criança de 3 a 6 anos de idade ingeriria mais de 26 vezes (9400 mg solo dia⁻¹) a quantidade diária de solo que é permitida sem danos à saúde que é de 350 mg dia⁻¹ portanto, se adverte que os solos estudados não devem ser utilizados como áreas de lazer para crianças dessa idade.

Estudos futuros de exposição humana devem levar em consideração estes resultados de ingestão tolerável para Pb nos solos da área.

Ao se compararem as EMEGs calculadas com as concentrações dos elementos avaliados pode-se dizer que os contaminantes críticos na área são: As e Pb em água enquanto os solos encontram-se limpos. Porém, estes solos não devem ser utilizados como área de lazer para crianças de 3 a 6 anos de idade.

5.2.3 Análise preliminar das rotas de exposição

Ao se compararem as EMEGs calculadas com as concentrações médio e máxima de As, Pb e Cd em água (Tabela 2), nota-se que dos 11 pontos de abastecimento de água, sete deles (1, 2, 3, 4, 7, 8 e 9) superaram a EMEG para As ($4,2 \mu\text{g L}^{-1}$) sendo este elemento o principal contaminante crítico na área presente na principal rota de exposição estudada, a água.

Com os resultados até aqui obtidos, na tabela 9 realizou-se uma análise preliminar das rotas ou meio ambiental receptores dos contaminantes críticos cuja ingestão, através da exposição, pode afetar a população alvo, neste caso, as crianças.

TABELA 9 Análise preliminar das rotas de exposição dos contaminantes críticos na área de estudo.

Rota de exposição	Fonte da contaminação da rota	Ponto de exposição	Observações e/ou medidas para atenuar a exposição
Água	Natural: Falhas geológicas associadas ao depósito ouro-arsenopirítico Antrópica: Rejeitos de mineração expostos na mina	-Poços da rede de abastecimento e área de banho (ver figura 1). Pontos de amostragem acima das normas, para As ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) (WHO, 2004): pontos 1,7,8 e 9; para Pb ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) ponto 8 e; para Cd ($3 \mu\text{g L}^{-1}$) pontos 7 e 8. Pontos acima das EMEGs calculadas para crianças (Díaz-Barriga, 1999): 1,2,3,4,7,8 e 9 (As $>4,2 \mu\text{g L}^{-1}$); 8 (Pb $> 10 \mu\text{g L}^{-1}$) e; 7 e 8 (Cd $>2,8 \mu\text{g L}^{-1}$). - Todos os pontos da mina: 12, 13 e 14 (As $>>10 \mu\text{g L}^{-1}$)*	-Tratamento imediato das águas para remoção de As e Pb via processos de coagulação/filtração e adição de sais de Fe e.g., ALUFLOC (Esparza, 2006) ou o desenvolvido pela EPA (2005).
Sedimento	Antrópica: Rejeitos de mineração expostos em Delita	-Sedimentos que superaram a norma para solos agrícolas (Guilherme et al., 2005), pontos 15,16 e 17 para As ($>30 \text{mg kg}^{-1}$) e Pb ($>70 \text{mg kg}^{-1}$); ponto 17 para Cu ($> 30 \text{mg kg}^{-1}$) e Zn ($>100 \text{mg kg}^{-1}$) e; pontos 16 e 17 para Cd ($>1 \text{mg kg}^{-1}$).	-Sedimentos são fonte potencial para a biodisponibilidade do As na água portanto, estudar a biota aquática. - Evitar o banho de crianças no ponto 17
Solo	Natural: Intemperismo dos xistos grafiticos que hospedam a mineralização ouro-arsenopirítica. Antrópica: Rejeitos de mineração expostos na mina	-Nenhum solo superou a norma da CETESB/SP (Silva et al., 2004), portanto, não há contaminantes críticos em solo mas, - Considerando a concentração promédio de Pb dos solos da área ($5,3 \text{mg kg}^{-1}$) verificou-se que a mesma supera (9400mg d^{-1}) a taxa de ingestão diária de solo (350mg d^{-1}) para crianças em áreas de lazer.	- Impedir o uso desses solos como área de lazer para crianças. - Estudar o Fe elevado nesses solos. A sua ingestão excessiva se acumula no fígado (Hemocromatose).
Rejeito	Antrópica: Disposição dos rejeitos de mineração na mina.	- Mina Delita. Todos os rejeitos, exceto o R-4, superaram a norma para As em solo (para infantes) de 20mg kg^{-1} (DOH-ATSDR, 2007) e, os rejeitos R-1 e R-3 para Pb (250mg kg^{-1}) (Mejía et al., 1999). Os rejeitos R-1,R-2 e R-3 superaram a norma para As (75mg kg^{-1}) da EPA (1993) de contaminantes a serem depositados em solo e; R-1 e R-3 superaram a mesma para Pb (840mg kg^{-1}).	- Exceto para o R-4 (estéril) se faz urgente a retirada do solo desses rejeitos e um destino final mais apropriado para os mesmos. - O rejeito R-4 poderia ser testado para fins de fitorremediação

5.2.4 Estimativa preliminar do risco à saúde

- Análise Dose-resposta

A análise dose-resposta foi realizada para o arsênio em água (contaminante e rota de exposição mais crítica) considerando-se o grupo de mais alto risco, as crianças, sendo, portanto, avaliados os efeitos não cancerígenos.

Foram contempladas, na análise, as fontes de abastecimento de água (pontos de exposição para As: 1, 8 e 9 da tabela 9) , sendo calculada inicialmente a dose de exposição para cada ponto.

- Fórmula geral para calcular a dose de exposição

$$\text{Dose exposição via água} = \frac{\text{Conc.} \times \text{TI} \times \text{FE}}{\text{PC}}$$

Conc. = concentração de As em água

TI = taxa de ingestão diária de água = 1L (para crianças)

FE = fator de exposição, inclui dados de biodisponibilidade, absorção e temporalidade, pode ser tomado da literatura ou de estudos na área.

FE= frequência de exposição/ tempo de exposição (considerando-se uma frequência de exposição de 16 h dia⁻¹ (24h-8h de sono), de segunda a domingo= 16 h x 7 dias = 112 h sem⁻¹ / 168 h sem⁻¹ = 0,66 = 0,7.

PC= peso corporal (utilizou-se no estudo 14 kg para crianças de 3 a 6 anos)

- Cálculo da dose de exposição

I- Para o ponto 1 (poço V-28 que abastece a 129 consumidores, delas 71 são crianças do povoado da mina e assentamentos próximos)

$$\text{Dos. exp. água}_1 = \frac{11,6 \mu\text{g L}^{-1} \times 1 \text{ L dia}^{-1} \times 0,7}{14 \text{ kg}} = 0,58 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$$

II- Para o ponto 8 (poço S-7 que abastece ao Hotel El Colony mais 17 pessoas residentes nas proximidades do hotel, 6 são crianças)

$$\text{Dos. exp. } \text{águas} = \frac{18,31 \mu\text{g L}^{-1} \times 1 \text{ L dia}^{-1} \times 0,7}{14 \text{ kg}} = 0,915 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$$

III- Para o ponto 9 (poço pequeno do Aeroporto Siguaná que abastece a 34 pessoas, 11 crianças)

$$\text{Dos. exp. } \text{águas} = \frac{124,72 \mu\text{g L}^{-1} \times 1 \text{ L dia}^{-1} \times 0,7}{14 \text{ kg}} = 6,24 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$$

5.2.5 Caracterização do risco não cancerígeno para arsênio.

O risco não cancerígeno foi caracterizado a partir da relação dose-resposta (Tabela 10). Para isso, as doses de exposição calculadas foram comparadas com dois parâmetros, i) a dose de referência (RfD) de alta segurança (um indivíduo exposto a esta dose, teria um risco mínimo de contrair o efeito buscado) e, ii) com os valores mínimos de ingestão do contaminante (LOAEL) para os quais tem-se encontrado um determinado efeito buscado. Os dados utilizados correspondem à exposição infantil (ATSDR, 2007).

Verificada, a partir dessa comparação, a possibilidade de existência de algum efeito adverso à saúde nas populações expostas às águas nos pontos acima avaliados, calculou-se o quociente de risco (QR) associado à citada exposição (tabela 10). O risco não é mais do que a probabilidade de ocorrerem efeitos adversos causados em circunstâncias específicas por um agente em um organismo, uma população ou um sistema ecológico (Guilherme, 2008). Este parâmetro compara a dose de exposição em água (DE), calculada anteriormente, com a dose de referência (RfD).

TABELA 10 Relação dose-resposta e caracterização de risco não cancerígeno para exposição infantil ao arsênio via oral na área de estudo.

Parâmetros	Doses e valores de referência ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)	Efeito buscado
RfD ⁽¹⁾	0,30	Lesões dérmicas
LOAEL ⁽²⁾	2,60	Efeitos neurológicos

Doses de exposição (DE) calculadas em água ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$).

- Ponto 1 (poço V-28) = 0,58
- Ponto 8 (poço S-7) = 0,91
- Ponto 9 (Aeroporto Siguaná) = 6,24

$$\text{QR} = \frac{\text{Dose de Exposição (DE)}}{\text{Dose de Referência (RfD)}}$$

Quociente de risco na área de estudo (QR)	Crianças em risco (%) (% relativo à população total)
- Ponto 1 = 1,93	55
- Ponto 8 = 3,05	35
- Ponto 9 = 20,8	32

⁽¹⁾ Dose de referência de máxima segurança. Fonte: ATSDR (2007).

⁽²⁾ Valor mínimo para o qual se tem encontrado um determinado efeito buscado (calculado para crianças de 25 kg de peso). Fonte: Diaz-Barriga (1999).

Como apresentado na tabela 10, a dose de exposição (DE), calculada nos três poços avaliados, é superior à dose de referência (RfD) de máxima segurança para lesões dérmicas. Esses resultados indicam a possível existência deste tipo de lesões nas crianças em risco nessas áreas. Já efeitos neurológicos podem ser encontrados em crianças que se abastecem do ponto 9 (poço Aeroporto Siguaná), no qual a DE supera em mais de duas vezes o LOAEL para esses efeitos. Essas crianças as quais representam o 32% da

população que consome essas águas (tabela 10) estão sujeitas ao maior risco ($QR > 20$) de contrair essas doenças na área.

A dose de exposição máxima na área, a do ponto 9 ($6,24 \mu\text{g kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$), é superior à dose total de exposição (incluindo solo, poeira e água) calculada na zona metalúrgica de Vinto Oruro, Bolívia ($1,8 \mu\text{g kg}^{-1} \text{dia}^{-1}$) (Díaz-Barriga, 1999).

Diferentemente do ponto 9, no ponto 8 o risco é menor ($QR = 3,05$), porém a exposição múltipla a As (concentração máxima de $18,3 \mu\text{g L}^{-1}$), Pb ($27,5 \mu\text{g L}^{-1}$) e Cd ($5,89 \mu\text{g L}^{-1}$) das crianças que consomem esta água (35% dos consumidores do poço) o converte em um ponto de máxima atenção para estudos futuros de monitoramento biológico.

As crianças que se abastecem do poço V-28 (ponto 1) estão expostas a um risco menor ($QR = 1,93$), porém o número delas é o maior na área de estudo (55% da população local). Portanto, deverá ser também objeto de atenção seguido dos pontos 9 e 8.

Apesar do poço V-28 não ter superado a LOAEL para efeitos neurológicos, provavelmente durante os anos em que a mina Delita esteve ativa (anos 1937-1960, nos anos 80 se realizaram estudos de avaliação no minério pobre) (Kolomeitsev, 1981), este poço e o poço Bodega (ponto 3, águas acima da mina que também abastece ao povoado do Batey da mina), tinham concentrações mais elevadas de arsênio do que reportadas neste estudo. A exposição crônica a essas águas pode ter afetado a saúde de consumidores (hoje adultos) desses poços.

Por ser o cabelo uma das amostras biológicas que melhor identifica a exposição crônica de As (Pereira et al., 2002) foram analisadas amostras desse material em pacientes pouco férteis do Batey da Mina e da localidade Vitória (comunicação pessoal do Dr. Dávila, médico dos consultórios No. 22 e 23 e do enfermeiro) (Figura 8). Os resultados desse estudo revelaram as maiores concentrações de As no cabelo daqueles pacientes mais afetados (inférteis) com relação ao grupo controle, relacionando-se este sintoma, bem como danos neurológicos, à provável ingestão continuada de água com As.



FIGURA 8 Encontro da equipe do projeto-Cuba com o enfermeiro do consultório médico que atende às famílias do povoado da mina Delita e áreas adjacentes.

Outros problemas de saúde relevantes na área são: hipertensão arterial sistêmica (HAS) com 74 casos, asma com 47, diabetes mellitus com 15 pacientes; cardiopatia isquêmica com 13 casos e gravidez de risco obstétrico com 9 casos (Dávila, 2005).

A aparição de efeitos neurológicos e inclusive de efeitos na pele, a baixas doses de As na água ($< 50 \mu\text{g L}^{-1}$) foi verificada por Yoshida et al. (2004) em estudos de dose-resposta realizados no interior da Mongólia (Vila Hetao Plain). Nesse estudo, populações expostas durante mais de 20 anos a baixas doses de As ($< 50 \mu\text{g L}^{-1}$) em água potável mostraram um incremento na prevalência de lesões na pele em exposições tão baixas como 5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As. Além dessas lesões, efeitos neurológicos, hipertensão, enfermidades vasculares periféricas, problemas cardiovasculares, enfermidades respiratórias e diabetes mellitus foram também comprovadas sob exposição crônica a baixas concentrações.

Estudos sobre infertilidade e aborto verificaram que a exposição ao As nos primeiros meses de gravidez interfere na formação da placenta (dismorfogênese placentária) causando, conseqüentemente, aborto

espontâneo (He et al., 2007). Outros autores associam ainda a exposição crônica de As em água de beber com problemas como baixo peso ao nascer e bebês com retardo mental (Rahman, 2006).

Mesmo sendo exposta de forma similar ao As, cada criança pode responder de maneira diferente, inclusive não manifestando nenhum dos efeitos aqui relatados (lesões na pele e efeitos neurológicos) devido às particularidades individuais como a genética, respostas do sistema imunológico, dentre outras. No aspecto nutricional, uma dieta pobre em ferro, cálcio e proteínas assim como também problemas de doenças microbianas por carência de higiene tem sido elementos facilitadores da absorção de elementos tóxicos como As, Pb e Cd em populações expostas de Bangladesh, Índia, México, Bolívia e Argentina (Rahman, 2006). Estes aspectos deverão ser objeto de atenção em trabalhos posteriores de monitoramento na área de estudo.

6 CONCLUSÕES

A aplicação da Metodologia de Identificação e Avaliação de Riscos para a saúde em sítios contaminados mostrou ser eficaz e prática para estimar o risco preliminar ocasionado à saúde pela ingestão de arsênio, chumbo e cádmio em Delita e localidades vizinhas.

As águas dos aquíferos El Soldado (Poço 3 manancial La Mina e a área de banho Playazo El soldado), Los Indios (poço V-28) e Itabo (poço S-7 e Aeroporto Siguaná) são a principal rota de exposição a arsênio, chumbo (poço S-7) e cádmio (Playazo El soldado e poço S-7) para a população consumidora das mesmas, em especial para as crianças.

Os solos e plantas de feijoeiro e de *Mimosa Pudica* da Fazenda Los Blanquitos, assim como os solos das culturas de citros (próximo ao poço V-28) e de abacaxi no povoado da mina encontram-se aptos para o seu uso (solos) e consumo (feijoeiro), porém, os solos não devem ser utilizados como área de lazer para crianças pequenas (3 a 6 anos de idade).

As pilhas de rejeitos de mineração expostos na Planta de tratamento de Delita são a principal fonte de arsênio, chumbo, cádmio, zinco e cobre para os sedimentos águas abaixo da mina.

As pilhas dos rejeitos R-1, R-2, R-3 e o rejeito R-5 superam as normas para arsênio e, para chumbo (R-1 e R-3), para população infantil ,portanto, o acesso de crianças ao local da mina deve ser proibido.

Seguindo o mesmo comportamento citado acima, com exceção do rejeito R-5, estes rejeitos, também não estão aptos para serem depositados em solo por superarem as concentrações limites de materiais com tóxicos como arsênio e chumbo para poderem ser depositados no solo, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Conseqüentemente o seu destino final deverá ser providenciado na maior brevidade.

A nascente da Mina Delita é o principal meio de transporte dos contaminantes críticos no sítio, o qual distribui a contaminação em direção às zonas baixas, à costa e a margem da praia de El Soldado.

7 RECOMENDAÇÕES

Reduzir o nível de arsênio nos poços V-28, S-7 e poço do Aeroporto Siguatepeque até alcançar a norma da OMS ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). Para isto, deve utilizar-se um sistema de filtro para arsênio, de preferência a metodologia da OMS, o uso de ALUFLOC, ou algum outro sistema que utilize os processos de coagulação/filtração para o qual é importante a relação Fe:As;

Comunicar às famílias do Poço 3 da nascente na Mina que em hipótese alguma devem utilizar a água desse poço para beber, cozinhar ou regar cultivos;

Aplicar a Metodologia da OPS/CEPIS em outros sítios contaminados do país, para a estimativa de risco à saúde;

Em curto prazo, realizar um estudo ambiental detalhado, nos pontos onde foi evidenciado risco, contendo a análise das rotas: solo, poeira e ar para avaliar a dose total de exposição considerando todos os metais presentes no resíduo mineral;

Realizar uma avaliação da exposição para arsênio em urina, em crianças residentes nas áreas de risco identificadas. Também se deve avaliar o risco cancerígeno e efeitos não cancerígenos para arsênio em adultos com ingestão a baixas doses, buscando relação entre ingestão de As a longo prazo e efeitos adversos como: hipertensão arterial, doenças cérebro-vasculares e diabetes mellitus;

Promover projetos de educação ambiental, assim como também o intercâmbio dos clínicos da IJ com especialistas latino-americanos (e.g. do Brasil) que trabalham na área de Toxicologia Ambiental;

Na margem da praia de El Soldado deve-se realizar um estudo ecológico-clínico que inclua o comportamento dos contaminantes críticos na

água, os sedimentos, na biota marinha e a frequência e uso da área para banho e pesca, em especial de crianças. É necessário cimentar o caminho (material do R-5) para limitar esta fonte de contaminantes até o mar;

O uso de fitorremediação e/ou construção (realmente compactada e impermeabilizada) de estruturas (área de artes ou arquitetura) podem ser avaliados como saídas viáveis para o destino final dos rejeitos expostos em Delita.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Public health assessment guidance manual: exposure evaluation: evaluating environmental contamination.** Chap.5, 1994. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/PHManual/ch5.html#5.1>>. Acesso em: 10 abr. 2005.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for arsenic.** Washington, DC: Department of Health and Human Services/Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007. 409p.

ALKORTA, I.; HERNÁNDEZ-ALLICA, J.; BECERRIL, J.M.; AMEZAGA, I.; ALBIZU, I.; GARBISU, C. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, n.3, p.71-90, 2004.

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. **Revista Brasileira de Geociências**, v.34, n.3, p.489-500, 2004.

CAMPOS, M.L.; GUILHERME, L.R.G.; LOPES, R.S.; ANTUNES, A.S.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.31, p.1311-1318, 2007.

CARRIZALES, L.; RAZO, I.; TELLEZ-HERNANDEZ, J.I.; TORRES-NERIO, R.; TORRES, A.; BATRES, L.E.; CUBILLAS, A.C.; DIAZ-BARRIGA, F. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, México: importance of soil contamination for exposure of children. **Environmental Research**, v.101, n.1, p.1-10, 2006.

CHARLET, L.; POLYA, D.A. Arsenic in shallow, reducing groundwaters in Southern Asia: An environmental health disaster. **Elements**, v.2, n.2, p.91-96, Apr. 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo, 2001. 73 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Variáveis de qualidade das águas.**

São Paulo, 2008. Disponível em:
<<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp>>. Acesso em: 10 jul. 2008.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 396/2008, de 3 de abril de 2008. Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, n.66, p.66-68, 7 abr. 2008. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 10 jul. 2008.

DÁVILA, H. **Informe de salud de los consultorios médicos No. 22 e 23**. Cuba: Isla de la Juventud, 2005. 52p.

DÍAZ-BARRIGA, F. **Metodología de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados**. 1999. Disponível em:
<<http://www.bvsde.ops-oms.org/tutorial3/e/bienvenida.html>>. Acesso em: 22 jan. 2005.

DÍAZ-BARRIGA, F.; CARRIZALES, L.; HAMEL, J.; PAZ, E.; CALDERÓN, J.; GALVAO, L.; CALDAS, L.Q.; McCONNELL, R. **Evaluación preliminar del riesgo en salud: zona metalúrgica de Vinto**, Oruro, Bolivia. 1997. Disponível em:
<<http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/gtz/evalries/evalcap2.html>>. Acesso em: 15 out. 2005.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solos**. Brasília, DF: Embrapa Solos, 1997. 212p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Federal register: part 503. **Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge**, v.58, n.32, p.9387-9404, 1993.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Treatment technologies for arsenic removal**. Washington, DC: National Service Center for Environmental, 2005. 11p.

ESPARZA, M.L.C. Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos. In: NATURAL ARSENIC IN GROUNDWATERS OF LATIN AMÉRICA. INTERNATIONAL CONGRESS MÉXICO-CITY, 2006, México. **Anais...** México: CEPIS-SB/SDE/OPS, 2006. p.20.

ESPINOZA, M.A. Distribución de la contaminación natural por arsénico en las aguas subterráneas de la subcuenca Suroeste de El Valle de Sébaco-Matagalpa, Nicaragua. In: NATURAL ARSENIC IN GROUNDWATERS

OF LATIN AMÉRICA. INTERNATIONAL CONGRESS MÉXICO-CITY, 2006, México. **Anais...** México, 2006. p.8-9.

FAO-UNESCO. **Mapa mundial de suelos, escala 1: 500000**: resumen de leyenda revisada. Santiago de Compostela: Sociedad Española de la Ciencia del Suelo, 2000. 59p. Informe sobre Recursos Mundiales de Suelos.

FERRECCIO, C.; SANCHI, A.M. Arsenic exposure and its impact on health in Chile. **Journal Health Population Nutrition**, v.24, n.2, p.164-175, 2006.

FIGUEIREDO, B.R. **Minérios e ambiente**. Campinas: Unicamp, 2000. 401p.

FIGUEIREDO, B.R.; BORBA, R.P.; SIMÕES, R. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. **Environment Geochemical Health**, v.29, p.109-118, 2007.

GUILHERME, L.R.G. Fundamentos da análise de risco. In: _____. **Biociência e meio ambiente**. Viçosa, MG: UFV, 2008. cap.6, 510p.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.4, p.345-390, 2005.

GUO, X.; LIU, Z.; HUANG, C.; YOU, L. Levels of arsenic in drinking water and cutaneous lesions in Inner Mongolia. **Journal Health Population Nutrition**, v.24, n.2, p.214-220, 2006.

IARC. Overall evaluations of carcinogenicity to humans. **Arsenic [7440-38-2] and Arsenic Compounds**, v.23, n.7, 1987. Supplement. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr01.php>>. Acesso em: 12 jul. 2008.

KOLOMEITSEV, E. **Informe de los trabajos para la evaluación de las colas de la planta de beneficio del yacimiento Delita, Isla de la Juventud**. Cuba: [s.n.], 1981. 259p.

LLOYD, J.R.; OREMLAND, R.S. Microbial transformations of arsenic in the environment: from soda lakes to aquifers. **Elements**, v.2, n.2, p.85-90, Apr. 2006.

LOPES, A.S. **Manual de fertilidade do solo**. Piracicaba: ANDA/Potafos, 1989. 155p.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.F.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, v.15, p.181-190, 2000.

MEJÍA, J.; CARRIZALES, L.; RODRÍGUEZ, V.M.; JIMÉNEZ-CAPDEVILLE, M.E.; DÍAZ-BARRIGA, F. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. **Salud Pública de México**, México, v.41, n.2, p.S132-S140, 1999.

MOLERIO, L.; TOUJAGUE, R. Arsenic in hard rock aquifer: multivariate optimization of the groundwater-monitoring network. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 32., 2004, Florence, Italy. **Resumes...** Florence, 2004. p.1-9.

MONROY, M.; DIAZ-BARRIGA, F.; RAZO, Q.I.; CARRIZALES, L. Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados (Pb, Cu, Zn) y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. **Nota Informativa**, p.1-7, jun. 2002.

PEREIRA, S.F.P.; FERREIRA, S.L.C.; COSTA, A.C.S.; SARAIVA, A.C.F.; SILVA, A.K.F. Determinação espectrofotométrica do arsênio em cabelo usando o método do dietilditiocarbamato de prata (SDDC) e trietanolamina/CHCl₃ como solvente. **Eclét. Química**, v.27, p.10-20, 2002.

RAMHAN, M. International research on arsenic contamination and health. **Journal Health Population Nutrition**, v.24, n.2, p.123-128, 2006.

SILVA, S.R.; PROCÓPIO, S.O.; QUEIROZ, T.F.N.; DIAS, L.E. Caracterização de rejeitos de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.28, p.189-196, 2004.

SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v.17, p.517-568, 2002.

TOUJAGUE, R. **Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. 1999. 56f. Dissertação (Mestrado em Geociências)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

TOUJAGUE, R.; PACHECO, P.; VERA, A.; RAMIREZ, R.M.L.; ACOSTA, F.; JAIMEZ, E. **Relatório final do Proyecto**: estimación preliminar del riesgo en la salud humana por exposición a arsénico y plomo en la Mina Delita y sus alrededores, Isla de la Juventud. Cuba: Instituto de Geofísica e Astronomía, 2006. 54p.

UNITED STATE DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES (DOH)-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Health consultation**: evaluation of soil contamination: progress elementary school, veradale. Washington, DC, 2007. 27p.

WHO. **Guidelines for drinking water quality**: recommendations. 3.ed. Geneva, 2004. v.1, 540p.

YOSHIDA, T.; YAMAUCHI, H.; FAN SUN, G. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships. **Toxicology Applied Pharmacology**, v.198, n.3, p.243-252, 2004.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA E EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO E DO CHUMBO EM REJEITOS DE MINERAÇÃO DE OURO

1 RESUMO

MASSAHUD, Regla Toujague de la Rosa. **Caracterização química, mineralógica e evolução geoquímica do arsênio e do chumbo em rejeitos de mineração de ouro.** In: _____. Avaliação de risco a arsênio, chumbo e cádmio na região aurífera Delita. 2008. Cap.3, p. 72-106 .Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG ‡.

Utilizou-se, neste estudo, a fase de avaliação da exposição da metodologia da OPS para avaliar o risco à saúde por metais na área de mineração Delita. Cinco rejeitos de mineração foram estudados com os objetivos de: i) conhecer a sua composição química e mineralógica assim como a evolução geoquímica do arsênio e do chumbo nos mesmos, visando reutilizar estes materiais na revegetação local da área e, ii) discutir sobre a estabilidade dos minerais identificados, bem como acerca dos principais processos que controlam a migração e, ou, retenção do As e do Pb nestes materiais. Os estudos químicos e mineralógicos dos rejeitos indicaram como fatores limitantes para o desenvolvimento de plantas a composição basicamente arenosa dos materiais, a acidez elevada, os baixos teores de nutrientes (P, K, Ca, Mg) nos rejeitos R-1, R-2 e R-4, de MO em todos os casos, a elevada salinidade para os rejeitos R-3, R-4 e R-5 e o alto teor de As e Pb em todos. Via difração de raios X foram identificados quartzo, arsenopirita, escorodita, beudantita, illita, caulinita e jarosita. Essas fases foram confirmadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) sendo ainda identificados, ouro, monazita, sheelita, sulfossais da série cúbica tennantita-tetraedrita, aluminossilicatos, galena, bem como minerais da família alunita-jarosita e óxidos de ferro com arsênio. A liberação de arsênio e chumbo a partir da alteração dos sulfetos e sulfossais é controlada pelas fases secundárias escorodita e minerais da família alunita-jarosita.

‡ Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

2 ABSTRACT

MASSAHUD, Regla Toujague de la Rosa. **Chemical and mineralogical characterization and geochemical evolution of arsenic and lead in gold mine tailings**. In: _____. Risk assessment for arsenic, lead and cadmium in the Delita gold mining area, Cuba. 2008. Cap.3, p. 72-106. Thesis (Doctorate in Soil Science)-Federal University of Lavras, Lavras- MG ‡

In this study we used the exposure assessment phase from PAHO's risk assessment methodology in order to assess health risks of trace metals in an area nearby the Delita gold mine, Cuba. Five mine tailings were studied with the purpose of: i) knowing their chemical and mineralogical composition as well as the geochemical evolution of arsenic and lead in such materials, aiming to utilize them as substrates for revegetation of the area; and, ii) to discuss mineral stability, as well as the main processes controlling the migration and / or retention of As and Pb in these materials. Chemical and mineralogical studies revealed that the most limiting factors for plant development in such environments were: i) the sand-like composition, the high acidity and the low nutrient content (P, K, Ca, Mg) in tailings R-1, R-2 and R-4; ii) the low OM content in all cases; iii) the high salinity for tailings R-3, R-4, and R-5; and, iv) high levels of As and Pb in all cases. Quartz, arsenopyrite, scorodite, beudantite, illite, kaolinite, and jarosite were all identified via X-ray diffraction in the solid phases studied. These phases were confirmed by scanning electron microscopy (SEM), which showed also the presence of gold, monazite, scheelite, sulfosalts of the cubic series tennantite-tetraedrite, aluminosilicates, galena, minerals of the alunite-jarosite family and iron oxides with arsenic. The release of arsenic and lead due to changes of sulfides and sulfosalts is controlled by the secondary phases scorodite and minerals of the alunite-jarosite family.

‡ Adviser: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

3 INTRODUÇÃO

O crescimento da indústria de mineração, em especial de ouro, em escala global, nos últimos 15 anos, tem vindo acompanhado de um desafio: a disposição final dos seus resíduos ricos em sulfetos de forma segura, ou seja, garantindo o menor impacto sobre o solo, os corpos de água e a saúde humana.

A diversidade dos compostos químicos gerados a partir da mistura dos produtos utilizados no processo de beneficiamento dos minérios, junto com os minerais extraídos em si, e a sua exposição em superfície resultam na oxidação de sulfetos como arsenopirita (FeAsS) ou galena (PbS), em depósitos de ouro, possibilitando a disponibilidade de elementos tóxicos como As e Pb no ambiente. Portanto, é essencial, para a escolha do destino final destes resíduos, serem conhecidas as suas particularidades químicas e mineralógicas. Só assim será possível indicar uma possível reutilização dos mesmos, seja, no caso do estéril, como substrato para o crescimento de plantas, ou no caso de rejeitos tóxicos, a sua disposição final.

Apesar de constituir uma preocupação da comunidade científica atual e de alguns estudos terem discutido e exposto as características químicas, físicas e mineralógicas de rejeitos de minérios, em especial de ouro, para a sua avaliação (Silva et al., 2004, 2006), os mecanismos de oxidação da arsenopirita e de formação das suas fases secundárias são pouco conhecidos. Mais escassos ainda são os estudos que discutem os processos geoquímicos envolvidos nessas transformações e na conseqüente liberação de As em solução (Borba & Figueiredo, 2004). Alguns estudos deste tipo têm sido realizados em antigas regiões de mineração de ouro, como La Petite Faye, França (Roussel et al., 2000), em Kemerovo, Rússia (Gieré et al., 2003), e no Brasil, no Quadrilátero Ferrífero (Borba & Figueiredo, 2004).

Segundo Gieré et al. (2003), a mobilidade do As e metais como Cu, Zn e Pb nas pilhas de rejeitos de ouro em Berikul é controlada pela

precipitação dos mesmos como fases secundárias. O arsênio na forma de sulfoarsenatos de Fe com inclusões de jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ e beudantita [$\text{PbFe}_3(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$] e, Cu e Zn como melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). A drenagem superficial é indicada como a principal via de migração e incremento desses elementos nas águas do rio Mokry Berikul. Outros autores (Roussel et al., 2000) identificaram escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e beudantita como principais fases secundárias em resíduos similares e reportaram uma elevada mobilidade de íons presentes na escorodita em solos poluídos, devido à sua solubilidade ser muito dependente do pH e à sua alta concentração em equilíbrio. No caso da beudantita, existem poucos estudos sobre a sua solubilidade.

Em depósitos auríferos do Quadrilátero Ferrífero, o processo de oxidação da arsenopirita em rochas pobres e ricas em carbonatos se mostrou mais intenso nas primeiras, por causa do intemperismo, com a formação de escorodita e goethita rica em As (Borba & Figueiredo, 2004). Nas segundas, foram identificados yukonita ($\text{Ca}_7\text{Fe}_{12}(\text{AsO}_4)_{10}(\text{OH})_{20} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), kolfanita ($\text{CaFeAsO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) e wallkilldellita ($(\text{Ca},\text{Cu})_4\text{Fe}_6[(\text{As},\text{Si})\text{O}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$) como minerais secundários de As com proporções diversas de cálcio (Ca). Neste caso, o pH alcalino do ambiente dificultou a formação de escorodita, formando-se então arsenatos de Fe com baixa cristalinidade contendo Ca e S em menores quantidades. Segundo os autores, a liberação de As para as águas superficiais e subterrâneas ocorreu por etapas: 1) a partir da oxidação da arsenopirita, o As pode ser solubilizado, participando também da formação de arsenato de ferro ou escorodita e, 2) da dissolução total ou incongruente dos minerais secundários de As, haveria a retenção do As como impureza ou adsorvido em óxido de Fe e também haveria a solubilização do As não retido. A presença de carbonatos nas mineralizações sulfetadas neutraliza a drenagem ácida, formada a partir da oxidação dos sulfetos, e favorece a retenção de metais como Cu, Cd, Pb e Zn via coprecipitação ou adsorção em óxidos de Fe. Porém, no caso do As, o pH

neutro a alcalino induz à liberação do As em solução através da dissolução de minerais secundários de As (Borba & Figueiredo, 2004).

Considerando a importância do conhecimento dos estados de oxidação do arsênio nas suas fases minerais primárias e secundárias, assim como os processos que participam nesta transformação para entender melhor a sua disponibilidade para os corpos de água, o presente estudo tem por objetivos: i) identificar e caracterizar química e mineralogicamente os minerais primários e secundários de As e Pb presentes nas pilhas de rejeitos da mina de ouro Delita, visando reutilizar estes materiais na revegetação local e, ii) discutir, com ênfase na estabilidade dos minerais identificados, acerca dos principais processos que controlam a migração e, ou, retenção do As e do Pb nos rejeitos da área.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta do material

Os rejeitos caracterizados neste trabalho correspondem aos de uma empresa de mineração do arquipélago cubano que viabilizou, junto ao ministério de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente de Cuba (CITMA), na sua sede da Isla de la Juventud (Unidad de Meio Ambiente- UMA-IJ), o estudo destes materiais com a finalidade de caracterizá-los e oferecer para os mesmos um melhor destino final.

As amostras (aproximadamente 1 kg) foram coletadas nas pilhas de rejeitos dispostas na mina (Figura 1), uma do minério composto de veio de quartzo com sulfetos após o processo de moagem (R-1), uma amostra do minério pobre (R-2), uma do concentrado do minério, de cor preta, calcinado (R-3), e outra amostra de um concentrado branco, fino (R-4), utilizado no processo de benefício do minério.

Fora da área da mina, o material que serve de enchimento ao caminho de uma pequena praia local (Playazo El Soldado), composto por rejeitos da mineração (R-5), foi também caracterizado.



FIGURA 1 Pilhas dos rejeitos expostos na planta de tratamento da mina Delita.

4.2 Caracterização química e física dos materiais

Previamente às análises, as amostras (TFSA) foram secas a temperatura ambiente (25°C) e encaminhadas para análise de fertilidade do solo no Laboratório de Análise de Solos do DCS-UFLA, conforme os métodos propostos pela Embrapa (1997). Foram avaliados os parâmetros: pH em água, P disponível, Na, K, Fe, Zn, Mn e Cu extraíveis por Mehlich 1; Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} com o extrator KCl 1 mol L⁻¹, acidez trocável (H+Al), com a solução SMP e Sulfato, com o uso do extrator fosfato monocálcico em ácido acético.

Foram estudados também os parâmetros: soma de bases trocáveis (SB), capacidade de troca catiônica efetiva (t), capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T), o índice de saturação por bases (V) e os índices de saturação por Al (m) e por sódio (ISNa). Os teores de matéria orgânica (MO) e de P remanescente foram também avaliados.

As concentrações de Cu, Zn, As, Pb e Cd foram tomadas dos estudos anteriores de avaliação de risco à saúde na área (Capítulo 2). As mesmas foram analisadas via AAS-GF, após prévia digestão dos materiais utilizando-se o método 3051 da USEPA.

Como estudos complementares, análises granulométricas e de condutividade elétrica (CE) foram realizadas. As areias foram separadas da fração “silte+argila”, para a caracterização mineralógica detalhada das frações, via difração de raios X (DRX). A separação granulométrica dessas frações foi realizada no Laboratório de Física do Solo do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da UFLA, e seguiu o seguinte protocolo: a partir de 50 g de material (com exceção do R-3, no qual se contava com 32,29 g) realizou-se a separação das areias (fina e grossa) com auxílio da peneira de abertura 0,25 mm e para a obtenção da fração “silte+argila”, utilizou-se a peneira com abertura de 0,053 mm.

As areias foram secas em estufa a 60°C. Os frascos com a fração “silte+argila” mais o sobrenadante foram primeiramente congelados e posteriormente, liofilizadas (T= -45°C, vácuo= 100 x 0,01 mbar) no Laboratório de Conservação do Solo e da Água para a obtenção da fração “silte+argila” seca.

O material arenoso foi triturado em gral de ágata e posteriormente passado em peneira descartável de 0,15 mm para a realização de análise mineralógica.

4.3 Caracterização mineralógica dos materiais

Todas as frações granulométricas (areia fina, grossa e “silte+argila”) foram analisadas por DRX no difratômetro do Laboratório de Pedologia e

Geoquímica Ambiental do DCS-UFLA. As amostras foram analisadas usando-se uma radiação de $\text{CoK}\alpha$ com uma abertura de $0,04^\circ 2\theta$ e um tempo de leitura de 10 segundos por intervalo da amostra.

Para uma avaliação mais detalhada da composição química dos rejeitos e para uma melhor visualização das principais associações geoquímicas do As e o Pb e de outros metais, foi utilizado, como análise complementar, a microscopia eletrônica de varredura com Scanner de Energia Dispersiva (MEV-EDS, pelas suas siglas em inglês) modelo LEO 430 (voltagem: 20 kV, distância de trabalho: 19 mm, potência do feixe de luz: $6 \text{ E-}9 \text{ A}$, vácuo: $1\text{E-}5$ torr). Para isto, as amostras foram previamente metalizadas e as análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Instituto de Geociências da UNICAMP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização química e física dos materiais

Os métodos de extração utilizados são desenvolvidos para solos agrícolas, por isto, é preciso cuidado na interpretação dos dados obtidos. No entanto, são poucos os métodos específicos de extração assim como os critérios para interpretar os resultados das análises de fertilidade de rejeitos. Portanto, os resultados aqui apresentados (Tabela 1) serão de grande valia na caracterização dos rejeitos estudados.

Os valores de pH em água de 3,0 a 3,8 (Tabela 1) na maioria dos rejeitos, indica a elevada acidez destes materiais, o que pode estar relacionado com o processo de oxidação dos sulfetos presentes nos mesmos. Valores superiores (4,4) a estes foram encontrados em um rejeito de mineração de ouro do estado de Minas Gerais (Silva et al., 2004). Já, amostras de rejeitos da mina La Petite Faye na França mostraram condições mais ácidas do que em Delita, com pH variando de 2,5 a 3,5 (Roussel et al., 2000). O valor de pH (7,2) do material do

TABELA 1 Caracterização química e física dos rejeitos em estudo.

Atributos	Rejeitos				
	R-1	R-2	R-3*	R-4	R-5
pH H ₂ O (1:2,5)	3,0	3,3	nd	3,8	7,2
P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	19,4	10,8	nd	2,8	136,5
K ⁺ (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	11	9,0	nd	2	112
Na ⁺ (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	33,1	75,4	nd	7,4	1159,2
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0,7	0,1	nd	0,1	4,7
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0,1	0,1	nd	0,1	23,7
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	3,1	1,4	nd	0,6	0
H+Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽³⁾	17,1	2,3	nd	1,9	0,4
SB (cmol _c dm ⁻³)	1,0	0,6	nd	0,2	33,7
CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	4,1	2,0	nd	0,8	33,7
CTC a pH 7 (cmol _c dm ⁻³)	18,1	2,9	nd	2,1	34,1
V (%)	5,4	19,3	nd	11,2	98,8
m (%)	76	72	nd	71	0
ISNa (%)	3,54	16,81	nd	3,83	14,94
M.O (g kg ⁻¹) ⁽⁴⁾	2	1	nd	8	4
P rem (mg L ⁻¹)	36,7	47,4	nd	50,4	31,1
Zn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	11,0	11,5	nd	0,6	22,1
Cu (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,7	1,5	nd	0,3	2,0
Zn (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	151	16,6	494	1,84	27,6
Cu (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	15,1	4,35	42,9	0,38	6,17
As (mg kg ⁻¹) ⁽⁶⁾	778	78,7	1793	0,07	35,3
Pb (mg kg ⁻¹) ⁽⁵⁾	1889	95,8	3308	11,8	26
S (mg dm ⁻³) ⁽⁷⁾	100,6	127,4	nd	48,7	280,1
Cond. eletrolítica (ds m ⁻¹)	0,5	0,37	74,8	74,8	50,93
Areia (dag kg ⁻¹) ⁽⁸⁾	77	88	57	92	62
Silte (dag kg ⁻¹) ⁽⁸⁾	17	8	37	5	31
Argila (dag kg ⁻¹) ⁽⁸⁾	6	4	6	3	7
Classe Textural ⁽⁸⁾	Arenosa	Arenosa	Arenosa	Arenosa	Arenosa

⁽¹⁾Mehlich-1. ⁽²⁾KCl 1 mol L⁻¹. ⁽³⁾SMP. ⁽⁴⁾Oxidação: Na₂Cr₂O₇.2H₂O 4N + H₂SO₄10 N. ⁽⁵⁾AAS. ⁽⁶⁾AAS-USEPA 3051 A (EPA, 2007). ⁽⁷⁾Fosfato monocálcico em ácido acético. ⁽⁸⁾Embrapa (1997). * Parâmetros nd (não determinados) para a amostra R-3 (rejeito calcinado), por encontrar-se a mesma fora dos padrões analíticos utilizados pelo Laboratório do DCS-UFLA.

caminho (R-5), ponto águas abaixo da mina, indica condições de neutralidade e provavelmente de menor disponibilidade de As e Pb. Sob essas condições e na presença de Ca alto (como é o caso do R-5, ver Tabela 1), o arsênio deve precipitar como arsenato de Ca^{2+} diminuindo assim a sua disponibilidade. Esse fato é confirmado pela concentração do P remanescente (elemento que, na forma de fosfato, se assemelha bastante ao arsenato no que diz respeito a comportamento geoquímico), que nesse rejeito mostrou o valor mais baixo (Tabela 1).

O pH é um dos fatores mais importantes no controle da especiação de As, a partir do qual é possível identificar as espécies de As dominantes em água, se arsenito (As III) ou arsenato (As V).

Considerando o intervalo de pH destas águas e aspectos como, a pouca profundidade dos poços estudados (nível estático das águas entre 2,5 e 7,5 m), a presença de Fe nas mesmas, como resultado da oxidação da arsenopirita e sulfetos, assim como também, conhecendo que, acima de pH 4 acontece a dissolução incongruente de arsenatos de Fe e de scorodita (Figueiredo & Borba, 2004) (identificados via MEV-EDS), poder-se-ia dizer que nas águas estudadas devem predominar espécies do íon arsenato (As V).

O rejeito R-1, com o maior valor de H^+Al ($17,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e $\text{pH}=3$, corresponde à pilha de minério fragmentado (Figura 1) do veio principal (xistos quartzo-micáceos carbonosos ricos em sulfossais e sulfetos aos quais se associa o ouro). O mesmo constitui a principal fonte de drenagem ácida na mina. Os rejeitos R-1, R-2 e R-4 apresentaram uma saturação por Al (m) superior a 70%.

No que se refere à salinidade (ver Tabela 1), segundo Silva et al. (2004), excetuando-se o R-1 e o R-2, os três rejeitos restantes, com CE variando de 50,93 a 74,8 dS m^{-1} , são classificados como salinos ($\text{CE} > 4 \text{ dS m}^{-1}$). Segundo estes autores, somente espécies tolerantes de plantas conseguem se desenvolver satisfatoriamente em CE superior a 8 dS m^{-1} .

Teores inferiores de P ($3,1 \text{ mg dm}^{-3}$) e superiores de K ($15,0 \text{ mg dm}^{-3}$), comparados com a maioria dos rejeitos estudados, foram encontrados por

Silva et al. (2004), em rejeito de ouro de Minas Gerais. Ainda assim, os teores desses nutrientes nos rejeitos de Delita são ainda baixos para o desenvolvimento de plantas, exceto no caso do rejeito R-5, que tem a maior concentração dos nutrientes P ($136,5 \text{ mg dm}^{-3}$), K (112 mg dm^{-3}) e Mg ($23,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) contando, portanto, com a maior soma de bases (SB) e CTC efetiva = $33,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Porém, o P remanescente neste rejeito é o mais baixo de todos, indicando a baixa disponibilidade do elemento na solução do solo. Isto pode indicar também que o As, na forma de arsenato, teria uma menor disponibilidade neste rejeito, dada a similaridade de comportamento de arsenato e fosfato em solos. Por outro lado, a elevada salinidade deste rejeito constitui também uma dificuldade para o desenvolvimento de plantas. Portanto, considerando a elevada acidez e os baixos teores de nutrientes (P, K, Ca, Mg) dos rejeitos R-1, R-2 e R-4, de MO para todos os rejeitos, a elevada salinidade para os rejeitos R-3, R-4 e R-5, pode se dizer que, em todos os casos, os mesmos apresentam sérias limitações para o desenvolvimento de plantas.

Valores de pH de 7,5 – similares ao do R-5 – mas com condições ainda mais restritivas de macro e micro nutrientes (CTC efetiva = $0,19 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e P = $3,0 \text{ mg dm}^{-3}$), foram apresentados por um rejeito de mineração de Ferro da mina de Alegria, em Mariana, MG (Silva et al., 2006).

Os rejeitos R-1 e R-2, por não estarem salinizados, poderiam ser testados para o desenvolvimento de espécies de *Acácias* ou de *Mimosa*, ambos, presentes na área de influência da mina Delita. Experimentos de revegetação de um rejeito de minério de Au verificaram uma maior capacidade de adaptação ao substrato ácido nas espécies *Sesbania marginata*, *Acacia holosericea*, *Mimosa pellita*, *Acacia crassicarpa*, *Acacia mangium* e *Acacia angustissima* (Silva et al., 2004).

As concentrações de As ($0,07\text{-}1793 \text{ mg kg}^{-1}$) e Pb ($11,8\text{-}3308 \text{ mg kg}^{-1}$) nos rejeitos estudados (Tabela 1) foram inferiores às reportadas nos rejeitos de ouro da mina La Petite Faye, França ($41150\text{-}78150$ e $14600\text{-}14910 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente) por Roussel et al. (2000).

A concentração de As foi também superior à de Delita no rejeito de ouro de Minas Gerais ($4\,322\text{ mg kg}^{-1}$) (Silva et al., 2004). Porém, os metais Cu e Zn apresentaram, neste rejeito, valores inferiores (22 e 365 mg kg^{-1}) aos de Delita ($42,9$ e 494 mg kg^{-1} , respectivamente). Tanto para o As quanto para os metais Pb, Cu e Zn, o R-3 apresentou os teores mais elevados, o que é um resultado esperado, dado que este material calcinado preto era o concentrado do minério pronto para a extração do ouro.

Na composição mineralógica dos materiais observa-se (Tabela 1) que todos são predominantemente arenosos (57- 92% de areia) com silte entre 5 e 37% e muito pouca argila (3-7%), correspondendo assim à classe textural arenosa. Este é um resultado esperado se considerarmos o pouco intemperismo sofrido por estes materiais, se comparados com um perfil de solo.

Um predomínio da fração areia foi também observado nos rejeitos de ouro da França, com 7 a 10,8% de silte fino (2-20 μm) e apenas 3,3 a 3,6% de argila (Roussel et al., 2000). Da mesma maneira, rejeitos de mineração de ouro (Silva et al., 2004) e de ferro da mina Alegria, em Mariana (Silva et al., 2006), mostraram, respectivamente, o mesmo padrão predominantemente arenoso com: 50% de areia, 48% de silte e, 2% de argila e; 84% de areia, 13% de silte e 2% de argila.

De forma geral, a alta percentagem de areia nos rejeitos estudados deve reduzir a sua capacidade de reter água. Nos rejeitos R-3 e R-5 a alta proporção de silte (Tabela 1) pode, no caso de utilização desses substratos para revegetação local, favorecer uma lenta infiltração da água, dando lugar à formação de uma crosta na superfície (Silva et al., 2006). Isto pode dar lugar ao escoamento superficial da água e à desestabilização das pilhas de rejeito.

Dessa forma, além do perigo “químico” que oferece o rejeito R-3 devido aos seus altos teores de As e Pb (Tabela 1), desde o ponto de vista “físico”, a sua instabilidade impõe a necessidade de um controle rigoroso na estabilização desse rejeito. No caso do R-5, por ser o material que serve de

recheio para o caminho do Playazo El Soldado, será necessária a sua cimentação para evitar a perda do material para o mar. Essa perda já é evidente, segundo as concentrações de As (248,4 - 575 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Cd (11,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) nessas águas obtidas em estudo de avaliação de risco na área (Capítulo 1 desta tese).

5.2 Caracterização mineralógica dos materiais via DRX e MEV-EDS.

5.2.1 DRX

Os padrões de raios-X gerados mostraram, para os cinco rejeitos, uma composição mineralógica bastante parecida. Portanto, são apresentados aqui os espectros mais representativos (R-1 e R-3) (Figuras 2 e 3).

De modo geral, a mineralogia das frações estudadas revela picos que correspondem a: quartzo (Q), abundante nas frações areia fina e grossa; arsenopirita (Apy), escorodita (S), beudantita (B) e illita (I), em todas as frações e; caulinita (Ct) associada ao “silte+argila”. A jarosita (Jr) foi identificada no rejeito 1.

A abundância de quartzo e arsenopirita são coerentes com o material de origem estudado, rejeitos provenientes de veios quartzo-arsenopiríticos. Os minerais secundários escorodita e beudantita, considerados por Williams (1997) como os mais comuns minerais secundários de As, são o resultado da alteração da arsenopirita (Ap) nos rejeitos do minério em Delita.

A presença marcante da escorodita, ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), arsenato de ferro hidratado, corrobora os teores de Fe obtidos nas análises químicas destes materiais via AAS (Fe: 10323 – 57754 mg kg^{-1}). A beudantita, sulfoarsenato de Pb [$\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)(\text{OH})_6$] corresponde à alteração da galena (PbS), mineral primário identificado em Delita.

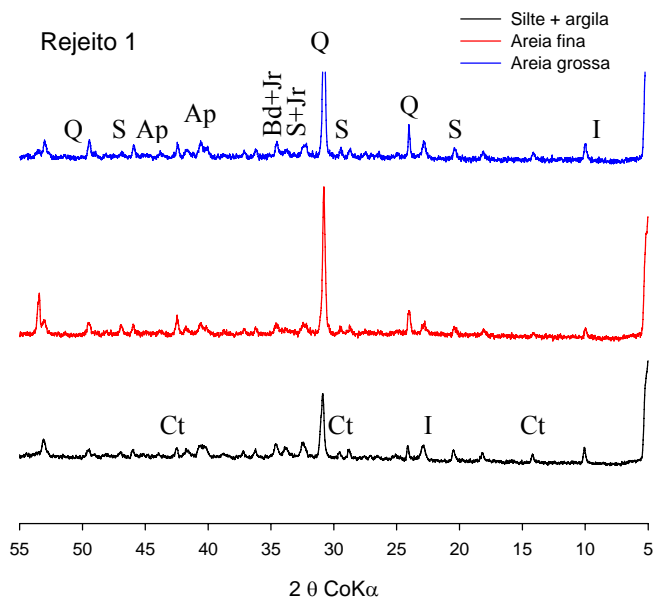


FIGURA. 2 Padrões de DRX das frações silte+argila, areia fina e areia grossa do rejeito 1 (R-1).

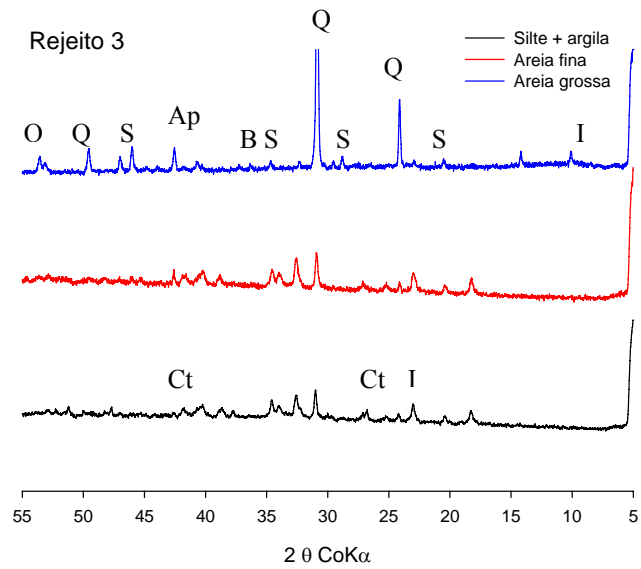


FIGURA 3 Padrões de DRX das frações silte+argila, areia fina e areia grossa do rejeito 3 (R-3).

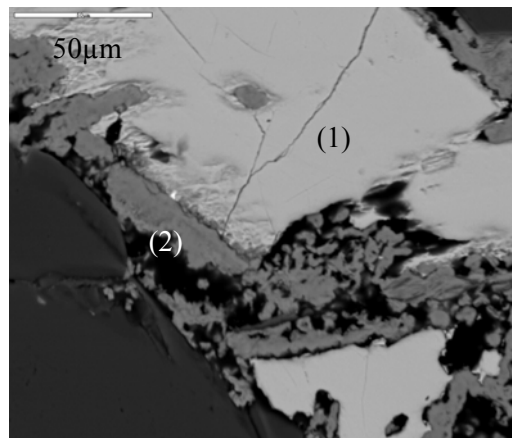
A pouca proporção de picos de illita e caulinita na fração “silte+argila” pode estar associada a pouca quantidade de argila presente nestes rejeitos ($3-7 \text{ dag kg}^{-1}$), classificados na classe textural arenosa (Tabela 1).

Outro aspecto a considerar é o limite de detecção da DRX (5%) para a identificação das fases minerais, pelo qual, outras fases minerais em pequenas quantidades podem estar presentes nas amostras analisadas. Uma associação similar à identificada na fração silte+argila em Delita (escorodita-beudantita-illita) foi também observada via DRX por Roussel et al. (2000), em resíduos da mina de ouro La Petite Faye, na França. No Brasil, ambas fases secundárias (S e B) foram também verificadas no minério oxidado do depósito aurífero Piririca, no Vale do rio Ribeira de Iguape, SP (Toujague, 1999). Picos de escorodita, como resultado da oxidação da arsenopirita, em rochas sem carbonato, foram observados em veios quartzo-arsenopiríticos da localidade de Lages e da mina de Chico Rei, em Ouro Preto, Quadrilátero ferrífero (Borba & Figueiredo, 2004).

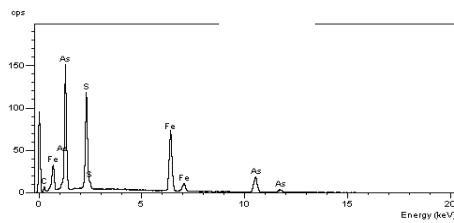
5.2.2 MEV-EDS

5.2.2.1 Fases com As e Pb

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanalisador EDS reafirmam a mineralogia observada pela DRX sendo identificados, no rejeito 1 (R-1), cristais subhedrais de arsenopirita com as bordas e gretas em estágio inicial de corrosão como resultado da oxidação. Nestas, foi verificada além de As, Fe e S, presentes no interior do grão, a presença de O sugerindo a formação de escorodita (Figura 4).



(1)



(2)

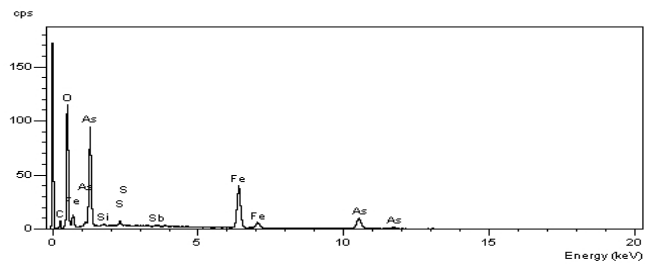
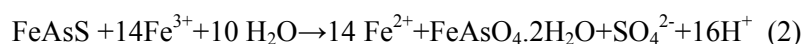


FIGURA 4 Grão de arsenopirita (1) da pilha do R-1 composta de fragmentos do veio quartzo-arsenopirítico da mina de ouro Delita alterando-se a scorodita (2) nas bordas e gretas. Nota-se do centro (1) às bordas (2) a perda quase total do S, o empobrecimento relativo de Fe e As e o incremento notável da concentração de O.

Durante este processo de oxidação da Ap, considerado como de dissolução incongruente (Borba & Figueiredo, 2004), acontecem dois processos concomitantemente, (1) a formação de um arsenato de Fe (neste caso a escorodita) ou de outro cátion (e.g., Ca) sobre a Ap e; (2) a liberação de parte do As e do Fe e a solubilização total do S como mostram os espectros de EDS da amostra R-1 (Figura 4). Observa-se uma maior concentração de As, Fe e S no núcleo do grão (1), enquanto na borda (2) as concentrações são inferiores, indicando a liberação destes elementos para o ambiente e para a formação de neominerais, como citado anteriormente. A prova dessa liberação de As e Fe é evidenciada nas águas de alguns poços de abastecimento à população na área de influência da mina, com concentrações médias e máximas de As de 67,9 e 575 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. No caso do ferro, o sabor terroso da água é uma queixa comum nos vizinhos da região. O teor médio de Fe em sedimentos em águas abaixo da mina é de 26570 mg kg^{-1} .

Diferentemente dos arsenatos de ferro de baixa cristalinidade, a escorodita é mais estável por possuir menor energia livre de formação ($-1280 \text{ kJ mol}^{-1}$) do que os primeiros ($-1267 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Welham et al., 2000). Enquanto as condições físico-químicas do meio forem favoráveis, ou seja, o $\text{pH} < 4$, a escorodita poderá ser formada. É por isto que nos rejeitos estudados em Delita ($\text{pH } 3\text{-}3,8$ na maioria dos rejeitos) a probabilidade do arsenato de ferro identificado ser escorodita, é bastante consistente.

Autores como Roussel et al. (2000) tinham explicado de forma similar o processo de oxidação da Ap a partir de equações, indicando que o mesmo deve resultar na formação de um arsenato dissolvido e na liberação de Fe férrico (Equação 1), ou na precipitação de escorodita de acordo com a equação 2.



Minerais resultantes do processo de alteração dos sulfetos arsenopirita e galena foram identificados pela DRX (escorodita e beudantita), porém este último (PbS), que serve como fonte de aporte de Pb, não foi identificado por essa técnica, mas sim a partir da MEV no R-1 (Figura 5). Observa-se a galena bordeada por um arsenato de ferro, provavelmente escorodita.

A análise do EDS identificou neste mesmo R-1 a presença dos elementos P, O, Ce, La, Nd além de Sm, Gd e Th o que indica a provável presença de monazita [$\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,25}\text{Nd}_{0,2}\text{Th}_{0,05}(\text{PO}_4)$], mineral acessório (Figura 5) em zonas auríferas (Ugarkar et al., 2007) e de sheelita $\text{Ca}(\text{WO}_4)$ (picos de W, O, Ca e Sr) também comum em depósitos de ouro (Brugger et al., 2002).

A identificação de monazita e scheelita no R-1 corrobora os dados do levantamento aerogamaespectrométrico realizado na Isla de la Juventud nos anos 90, pelo Centro de Estudios Nucleares, que indicaram anomalia de urânio e tório na área do depósito Delita (Fortes et al., 1995).

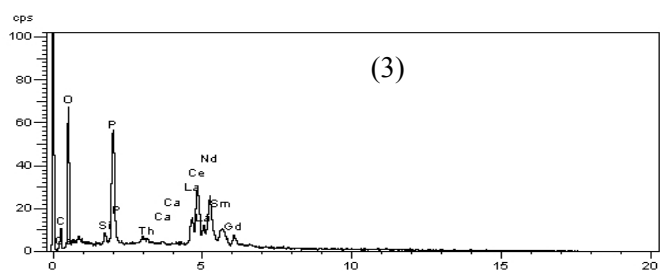
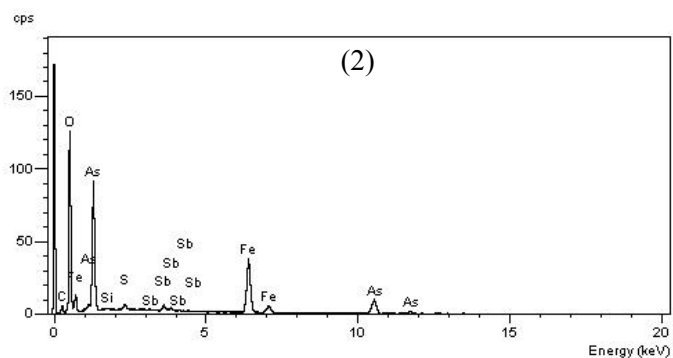
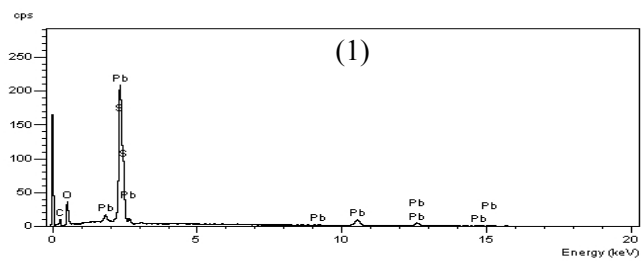
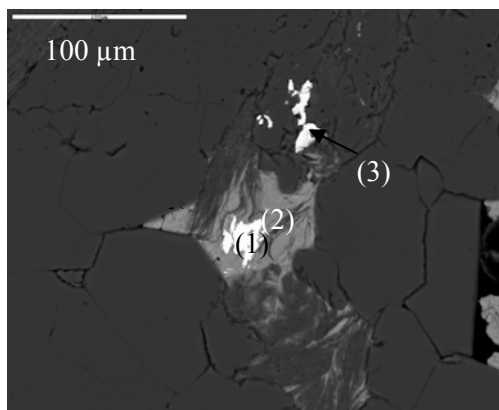
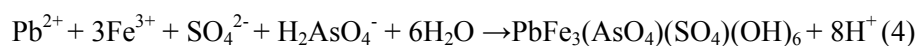


FIGURA 5 Grão de galena (1), recoberto por scorodite (2). Grão de monazita (3) em veio de quartzo, R-1.

A galena foi também identificada pelo EDS em vários pontos do R-5 (Figura 6), material do caminho ao Playazo El Soldado, sendo a mesma, a principal responsável pela concentração de Pb identificado nesta amostra (26 mg kg^{-1}), via análise por AAS no estudo de avaliação de risco realizado na área (capítulo 1 desta tese). Nesse estudo, o Pb foi considerado contaminante crítico, sugerindo-se como a sua possível fonte a galena. Neste rejeito (R-5), foram também identificados pelo EDS pirita (FeS_2) e associações do As com O, Pb, Fe, S ou com S e Sb, sugerindo a presença de arsenatos e sulfossais (Figura 6).

Segundo Roussel et al. (2000), a combinação de As, Fe e Pb liberados pela oxidação de ambos arsenopirita (Equação 1) e da galena (Equação 3) resulta na formação de beudantita (Equação 4) como explicado a seguir:



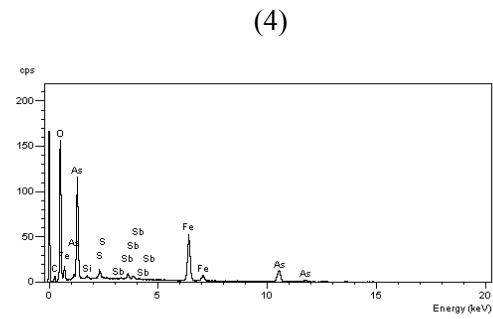
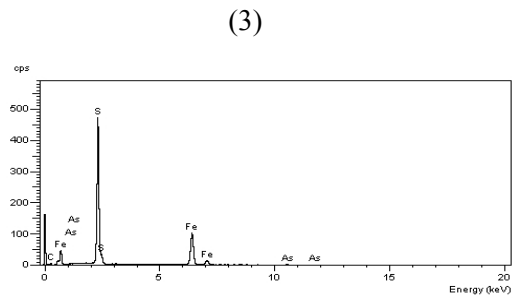
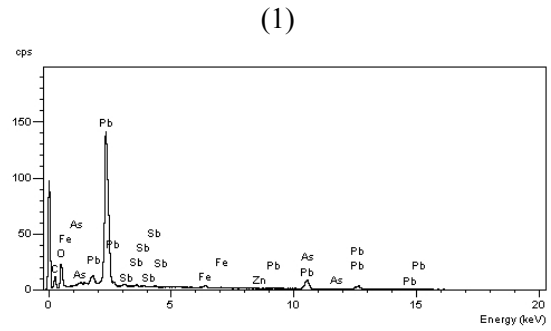
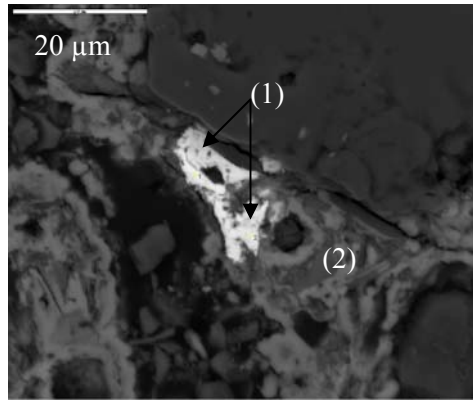


FIGURA 6 Grãos de galena (1) associados a quartzo (2) no R-5. Espectros EDS de grão de pirita (3) e de escorodita (4) também identificados nesse rejeito.

Um estágio de alteração mais avançado da arsenopirita na sua transição de minério primário a oxidado foi observado no R-2 (minério pobre). Neste, o EDS indicou a presença de O, Pb, As, Fe, Sb e Al, sugerindo a presença de minerais da família alunita-jarosita (Oliveira et al., 1996), correspondendo, dentro desta, provavelmente, a um mineral do grupo da crandalita (fosfatos ou arsenatos), segundo a composição da análise do EDS, (As, Pb, Fe, Sb, Al e O) (Figura 7).

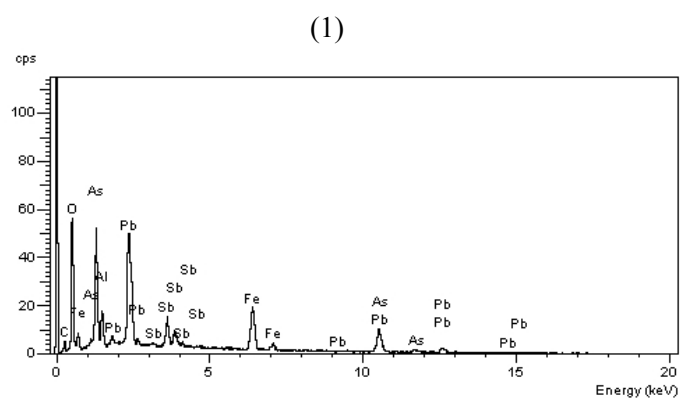
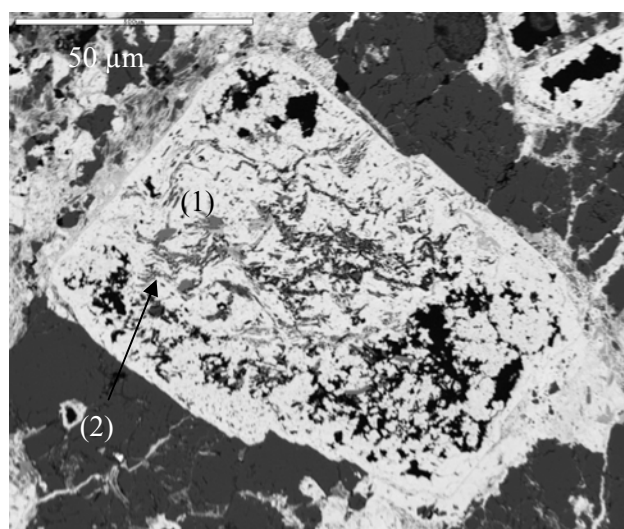


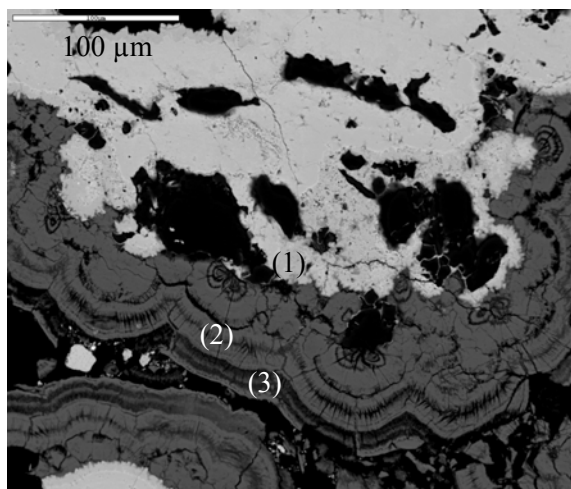
FIGURA 7 Grão de arsenopirita no R-2, alterado a mineral (branco) da família alunita-jarosita (1) e com presença de aluminosilicatos (O, Si, Al, K, Mg, Na, Ti e Fe) (2) .

Já os aluminosilicatos observados juntamente com a arsenopirita devem estar associados à alteração de minerais de ganga (estéril), provavelmente micas, detectadas na DRX e que foram atacadas quimicamente pelas soluções oxidantes.

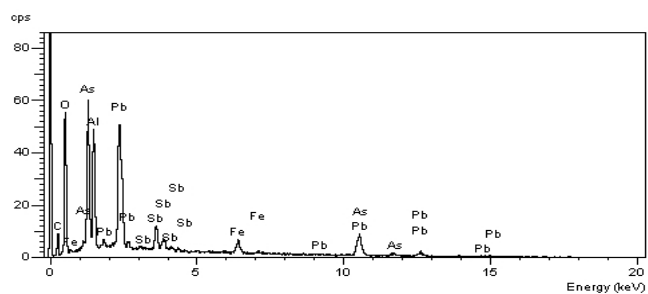
A formação de beudantita e de escorodita, como descrito acima, foi evidenciada pela análise do EDS no R-2 e ambos os minerais neoformados, como resultado da alteração da galena e da arsenopirita, respectivamente. Observa-se uma seqüência de alteração da arsenopirita a beudantita (1), a escorodita (2) e novamente a beudantita (3) (Figura 8).

Além desse processo de alteração inicial da arsenopirita, onde o arsênio passa a formar parte dos seus receptores temporários, arsenatos (escorodita) e sulfoarsenatos (beudantita), a sua adsorção nos receptores finais, os oxi-hidróxidos de Fe, foram também verificados neste estudo.

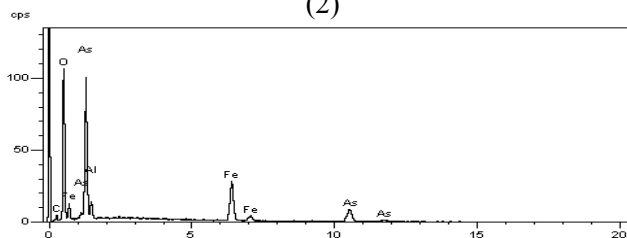
O mapeamento para As, Fe, O, S e Si em amostra do rejeito R-5 (Figura 9), permitiu distinguir áreas que definem pequenos fragmentos de pirita (Fe,S) e quartzo (Si, O), em uma matriz onde predominam O e Fe com pouco As. Este predomínio sugere a provável precipitação de óxidos de ferro neste rejeito contendo pouco arsênio adsorvido.



(1)



(2)



(3)

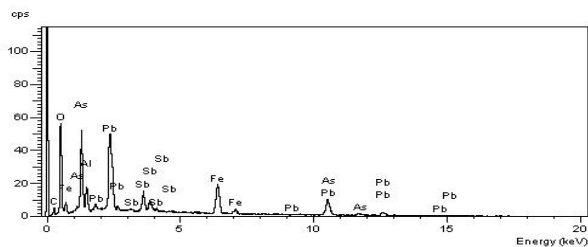


FIGURA 8 Alternância da alteração (no R-2), da arsenopirita a beudantita (1), a escorodita com estrutura concoidal (2) e novamente a beudantita (3). Observa-se o enriquecimento relativo de O, As e Fe na escorodita com relação à beudantita e o empobrecimento em Al em direção à borda.

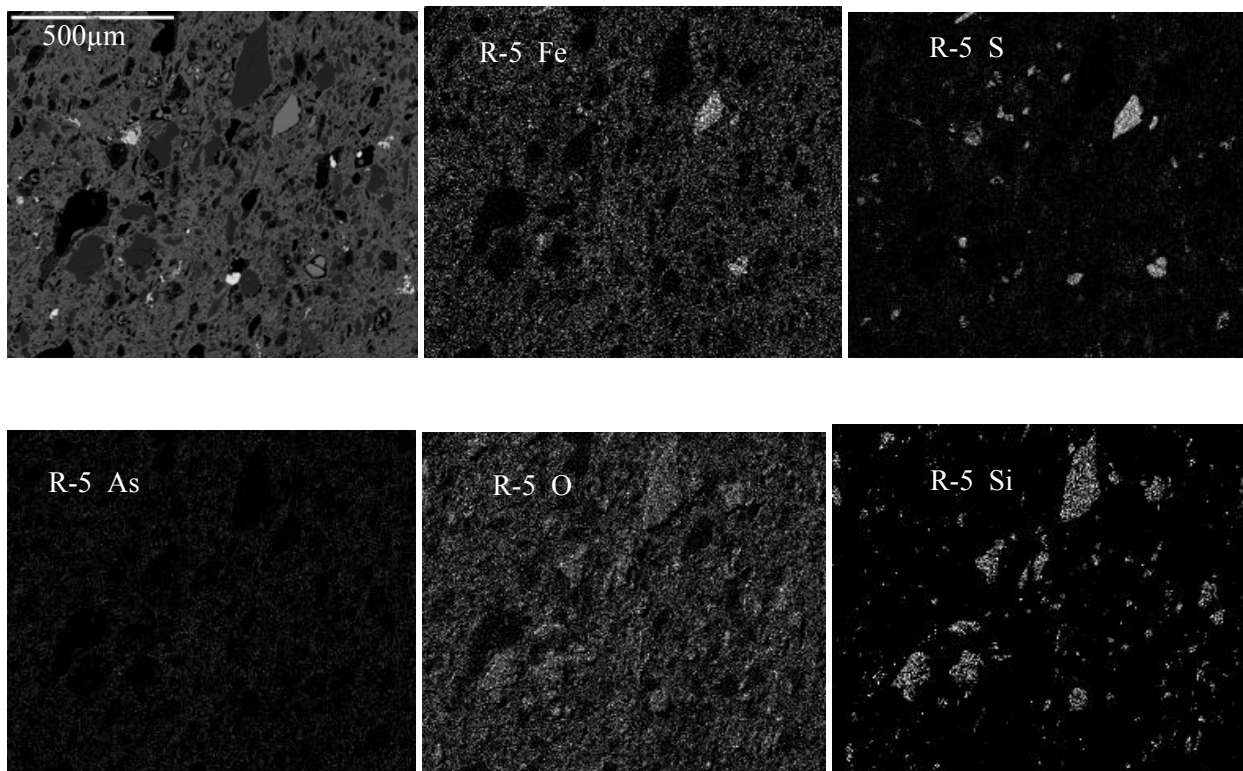


FIGURA 9 Mapeamento de Fe, S, As, O e Si em amostra do rejeito R-5 onde as associações elementares sugerem a presença de cristais de pirita (Fe,S) e de quartzo (Si, O). Nota-se o predomínio de O e Fe com pouco As associado, indicando a possível precipitação de Óxidos de Ferro neste rejeito.

5.2.2.2 Fases minerais primárias identificadas

No R-3 (concentrado calcinado), foi identificada pirita (FeS_2) pela análise do EDS, um dos sulfetos que formam parte do minério de Au-arsenopirítico que deu origem a este rejeito. Isto indica que o processo de beneficiamento não garantiu a oxidação completa da pirita, ficando, provavelmente, grãos deste sulfeto protegidos por partículas maiores no minério moído no momento da calcinação.

A análise do EDS revelou a presença de grãos de Au isolados no R-4, concentrado de cor branca com pouco As ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) exposto na área da planta de tratamento do minério (Figura 10).

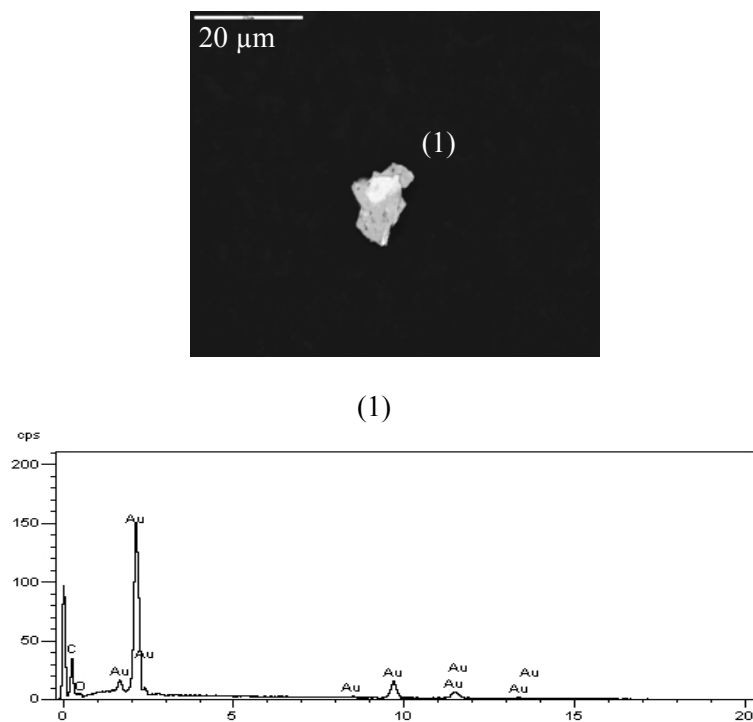
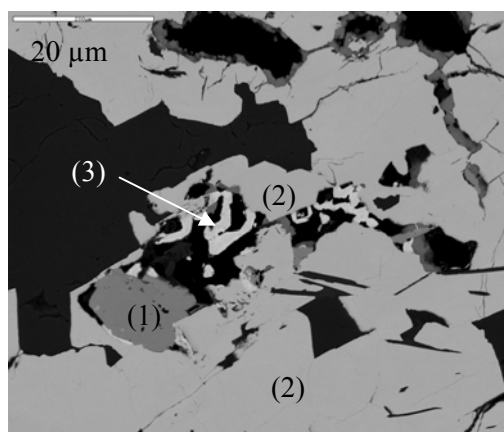


FIGURA 10 Grão de ouro detectado pela análise do EDS no rejeito R- 4.

A ocorrência de As, S e Fe associados à Sb, S, Cu, As e Zn foi também observada pelo EDS neste R-4. Essa associação sugere a ocorrência de sulfoarsenitos como a arsenopirita FeAsS citada anteriormente, de pirita e de sulfossais da série cúbica tetraedrita-tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ - $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) como se mostra na Figura 11. Associadas aos sulfossais foram detectadas, em alguns casos, impurezas de metais pesados como U e Cd (R-4), presentes provavelmente nas soluções mineralizantes que deram origem a estes minerais.



(3)

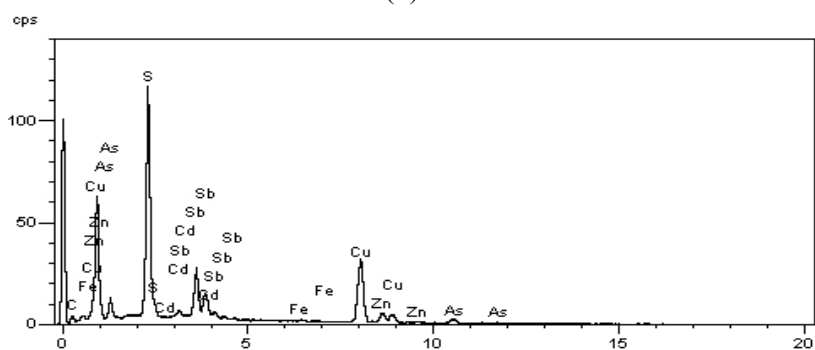


FIGURA 11 Assembléia de pirita (1), arsenopirita (2) e sulfossais da série cúbica tetraedrita-tennantita (3), minerais primários do depósito Delita identificados pelo EDS no R-4.

A assembléia de sulfossais, arsenopirita e pirita, comum em depósitos de ouro e de Pb-Zn foi também observada no depósito de ouro de Piririca (Toujague, 1999) e de Pb-Zn no Vale do Ribeira (PR, SP) (Figueiredo, 2000). No R-2, o EDS mostrou a associação de Hg, Pb, S, As, Fe, Ag e Sb, corroborando a presença destes sulfossais neste minério.

As associações minerais identificadas (ouro, sulfetos e sulfossais) no presente estudo, a partir das análises do EDS no minério primário de Delita, corroboram os estudos geólogo-geofísico-geoquímicos realizados em 1995 no depósito para avaliar a sua factibilidade econômica em vistas de reabrir a mina (Vazquez et al., 1996). O estudo revelou o ouro no minério primário como microscópico a submicroscópico presente de forma disseminada em forma de ninhos (foram identificados pelo EDS grãos de ouro submicroscópicos e isolados, provavelmente associado a um destes ninhos) e em pequenos veios preenchendo cavidades, consistindo fundamentalmente em sulfossais, sulfetos de metais base, stibnita (Sb_2S_3) e pirita.

Embora a stibnita não tenha sido identificada pelo MEV-EDS no presente estudo, a presença marcante de Sb e S foi confirmada nos sulfossais, sendo bem observada a associação destes minerais com o sulfoarseneto arsenopirita e os sulfetos galena e pirita.

A presença do ouro, sulfossais e arsenopirita no R-4 guarda relação com os dados do levantamento geológico realizado na Isla de la Juventud por Garapko (1975). Neste, os autores associam a geração tardia do ouro a sulfoantimonietos de Pb e a inicial a arsenopirita, considerando o depósito como do tipo geoquímico Au-Ag-As-Sb.

Uma síntese da composição mineralógica dos rejeitos, identificada via DRX e MEV-EDS é apresentada na tabela 2.

TABELA 2 Composição mineralógica dos rejeitos de Delita identificada por DRX e MEV-EDS.

Amostra	Principais fases minerais identificadas	
	DRX	MEV-EDS
R-1-Minério	Quartzo, caulinita, arsenopirita, escorodita, illita, jarosita e beudantita	Arsenopirita, escorodita, galena, quartzo, monazita, sheelita, ox. Fe
R-2- Minério pobre	Quartzo, arsenopirita, illita, escorodita, beudantita	Arsenopirita, beudantita, escorodita, (alunita-jarosita) e aluminosilicatos, ox. Fe
R-3- Concentrado	Quartzo, arsenopirita, escorodita e beudantita, caulinita e illita	Pirita
R-4-Minério de baixo teor de As	Quartzo, arsenopirita, escorodita	Ouro, pirita, arsenopirita, sulfossais da série cúbica tetraedrita- tennantita
R-5-Caminho-Playazo	Quartzo, arsenopirita, escorodita e beudantita	Galena, pirita, quartzo, escorodita, sulfossais e ox. Fe.

5.3 Liberação e retenção de As e Pb nos rejeitos estudados

A liberação de As nos rejeitos de Delita se dá a partir da arsenopirita e os sulfossais ocorrendo de forma diferente em ambos minerais. Diferentemente dos sulfossais, que na sua alteração propiciam a formação de minerais de alteração de fácil lixiviação (e.g., sulfatos), a arsenopirita, ao ser alterada, pode sobre ela mesma formar a escorodita, mineral secundário de As mais estável, seguida do arsenato de Fe, ou de Fe e Ca, de baixo grau de cristalinidade (Borba & Figueiredo, 2004). O arsenato de Fe é cerca de 190 vezes mais solúvel que a escorodita (Welham et al., 2000).

Provavelmente, as condições de pH ácido (3,0-3,8 na maioria dos rejeitos) favoreçam também a estabilidade da escorodita no local. Por isto, os rejeitos de Delita têm uma maior capacidade para reter o As neste neomineral. Porém, segundo Borba & Figueiredo (2004), a razão entre as densidades da escorodita e da arsenopirita ($R_d=2$) mostra que, para a substituição completa de um cristal de arsenopirita pela escorodita, será necessário mais que o dobro do volume que era ocupado pela arsenopirita anteriormente para que o neomineral, escorodita, possa se desenvolver corretamente (Borba & Figueiredo, 2004). Esse efeito foi também observado em grãos de arsenopirita de Delita (Figura 4), onde dito espaço físico não existe no mineral já alterado, impedindo que o novo cristal de escorodita se forme amplamente. Sendo assim, a “falta de espaço” impõe que parte do As e do Fe migrem do cristal de escorodita, sendo então solubilizados.

Este As e Fe excedentes da escorodita, juntamente com o As liberado dos óxidos de Fe (Figura 9) e, da beudantita (Figura 8), constituem a fonte de fornecimento de As (por infiltração das águas superficiais) para as águas subterrâneas que abastecem os poços da área Delita e no Playazo El Soldado. Na área da mina, em subsuperfície, a lavagem dos veios quartzo-arsenopiríticos contribui com um importante aporte de As (em média $36733 \mu\text{g L}^{-1}$) aos aquíferos da área. As concentrações mais elevadas de As e Fe nos sedimentos da área ($94,13$ - 2148 mg kg^{-1} e 5120 - 36823 mg kg^{-1} , respectivamente) possuem a mesma fonte de As em superfície citada anteriormente.

Os solos estudados em Delita, classificados como da classe textural arenosa, apresentam muito pouca argila, baixa CTC e pouca MO. Nestes, a illita, identificada na DRX e forte absorvedor de ânions de As (devido à carga positiva das suas bordas) (Roussel et al., 2000) no seu trajeto aos cursos de água, deve reter muito pouco As em função da sua pouca proporção nesses solos, possibilitando portanto a continuidade na liberação do As e do Fe até os cursos de água da área, como exposto anteriormente. É por isto que os solos de Delita têm muito pouco As ($0,18$ - $3,36 \text{ mg kg}^{-1}$)

detectado a partir da extração ácida (método USEPA 3051) e confirmado nas análises do MEV-EDS, onde o elemento não foi detectado.

As análises do EDS em solos mostraram apenas aluminossilicatos, óxidos de Fe e Ti (provavelmente rutilo, TiO_2) e zircão (ZrSiO_4), todos minerais acessórios, comuns em areias, textura predominante nos solos estudados (figura 6 capítulo 2).

O ferro elevado nos solos ($2824\text{-}18702 \text{ mg kg}^{-1}$) provém, fundamentalmente, das rochas suprajacentes que lhe deram origem, xistos quartzo-micáceo-carbonosos .

A ausência de As nos solos pode também estar associada ao seu pH (4-5,9). Segundo Roussel et al. (2000), a escorodita é metaestável acima de pH 1,5 e a sua dissolução é congruente abaixo de pH 2,4, exibindo incongruência para pH mais altos, resultando na precipitação de óxidos de Fe, identificados nos solos estudados.

Em Delita, o arsênio presente nos sedimentos, resulta do arraste dos rejeitos expostos na mina. Os mesmos têm uma alta correlação positiva com o Fe (64%) (Tabela 4), a qual serve como barreira química controladora da liberação de As para os corpos de água (Figueiredo et al., 2007). Esta correlação corrobora as idéias de Smedley & Kinniburgh (2002) ao indicar o Fe como o elemento que melhor se correlaciona com o As em sedimentos. Porém, no ponto 17 (sedimentos), onde se encontraram as maiores concentrações de As em água (ponto 7 - coleta de água), é evidente que o processo de liberação de As dos sedimentos e do material particulado para a água, está acontecendo.

A liberação do Pb nos sedimentos da área deve responder a esse mesmo processo de alteração em fragmentos de galena ou a partir dos seus minerais secundários, provenientes da mesma fonte, os rejeitos da mina. Isto pode ser evidenciado na concentração média deste metal nos sedimentos águas abaixo da mina (188 mg kg^{-1}) (Tabela 4), o qual é bem superior ao

reportado em zona suspeita de contaminação por este metal na bacia do Rio das Mortes, Minas Gerais, Brasil (35 mg kg^{-1}) (Zuliani, 2006).

Em síntese, pode-se dizer que em Delita os captadores secundários de Pb identificados foram minerais da família alunita-jarosita e dentro desta, do grupo da beudantita ou woodhouseita (sulfoarsenatos), e do grupo da crandalita (arsenato de Pb e As). Todos constituem uma barreira geoquímica para a liberação de Pb para o ambiente. Isto pode ser verificado nas baixas concentrações de Pb nos solos ($1,81 - 10,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e águas ($0,51 - 2,75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), fora da mina. Somente no ponto Playazo el Soldado, a concentração de Pb é a mais elevada da área ($53,18 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em água), inclusive maior que dentro da área da mina ($1,5 - 27,54 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

A fonte do Pb nesse local (Playazo) pode estar associada à dissolução de sulfatos de Pb metaestáveis (e.g., anglesita, PbSO_4), considerados os primeiros produtos de oxidação da galena (Roussel et al., 2000), identificada pela análise do EDS em vários pontos do R-5. Este material, que é o solo que serve de cobertura ao caminho do Playazo, é um antigo rejeito da mina que foi levado para o local para ser usado como recheio. A lavagem deste material pelas chuvas constitui a principal fonte de Pb para os sedimentos do Playazo os quais contém 265 mg kg^{-1} de Pb.

A anglesita ($K_{ps} = 10^{-7.7}$) é estável sob condições muito ácidas ($\text{pH} < 2.0$), devido ao processo de oxidação de sulfetos, mas como essa acidez diminui rapidamente após a oxidação (R-5 $\text{pH} 7,2$), devido à precipitação de sais tampão, os sulfatos tornam-se instáveis, podendo combinar-se com Fe e arsenatos para formar beudantita ($K_{ps} = 10^{-15}$), a qual é menos solúvel e portanto mais estável (Roussel et al., 2000).

6 CONCLUSÕES

A acidez elevada, os baixos teores de nutrientes (P, K, Ca, Mg) nos rejeitos R-1, R-2 e R-4, de MO em todos os casos, a elevada salinidade para os rejeitos R-3, R-4 e R-5 e o alto teor de As e Pb indicam sérias limitações para o desenvolvimento de plantas nos rejeitos estudados. A composição mineralógica basicamente arenosa constitui outro fator limitante em todos os casos.

Os rejeitos R-1 e R-2, por não estarem salinizados, poderiam ser testados para o desenvolvimento de espécies de *Acácias* ou de *Mimosa*, ambos os presentes, na área de influência da mina Delita.

Devido ao alto teor de silte nos rejeitos R-1 e R-5, no caso de o mesmo ser utilizado como estratos para a revegetação local, considerar que o escoamento superficial da água neles poderia provocar a sua desestabilização. Ambos os rejeitos devem ser de fato já estabilizados para deter a contínua perda do material devido às chuvas e furacões que acontecem quase anualmente na Isla de la Juventud.

A caracterização mineralógica por frações via DRX permitiu a identificação de: quartzo abundante nas frações areia fina e grossa, arsenopirita, escorodita, beudantita, illita, caulinita em todas as frações e jarosita. O MEV-EDS possibilitou corroborar a mineralogia já descrita pela DRX (quartzo, arsenopirita, escorodita, beudantita), e identificar ainda ouro, os sulfetos pirita e galena e ainda minerais da série cúbica tetraedrita-tennantita, e da família alunita-jarosita, aluminossilicatos, monazita e sheelita. Os receptores finais do As, os óxidos de Fe foram também observados.

A liberação do As e o Pb provenientes da alteração dos sulfetos, da arsenopirita, sulfossais e galena, respectivamente é controlada pelos minerais secundários escorodita, óxidos de Fe, beudantita e minerais da família alunita-jarosita. Porém, a escorodita, dada a alta dependência de sua estabilidade de acordo com o pH e a sua alta concentração em equilíbrio, não é considerada um bom candidato para imobilizar As nos rejeitos estudados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORBA, R.P.; FIGUEIREDO, B.R. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. **Revista Brasileira de Geociências**, v.34, n.3, p.489-500, 2004.

BRUGGER, J. et al. Origins of Nd–Sr–Pb isotopic variations in single scheelite grains from Archaean gold deposits, Western Australia. **Chemical Geology**, v.182, n.2/4, p.203-225, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solos**. Brasília, DF: Embrapa Solos, 1997. 212p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051 A. In: _____. **SW-846**: microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils and oils. Washington, DC, 2007. Disponível em: <www.epa.gov/sw-846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2008.

FIGUEIREDO, B.R. **Minérios e ambiente**. Campinas: Unicamp, 2000. 401p.

FORTES, B.P.; GÓNGORA, L.E.; LLANES, M. I. **Relatório análisis sobre la fertilidad potencial para uranio de las rocas del complejo de diques ácidos del suroeste de la isla de la Juventud**. Cuba: [s.n.], 1995. 56p.

GARAPKO, Y. **Levantamiento geológico de la isla de la juventud, Cuba, escala 1: 100000**. Cuba: Fondo Geológico Nacional, 1975. 356p.

GIERÉ, R.; SIDENKO, N.V.; LAZAREVA, E.V. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). **Applied Geochemistry**, v.18, p.1347-1359, 2003.

OLIVEIRA, S.M.B.; BLOT, A.; IMBERNON, R.A.L.; MAGAT, P. Jarosita e plumbojarosita nos *gossans* do distrito mineiro de Canoas (PR). **Revista Brasileira de Geociências**, v.26, n.1, p.3-12, mar. 1996.

ROUSSEL, C.; NÉEL, C.; BRIL, H. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. **The Science of the Total Environment**, v.263, p.209-219, 2000.

SILVA, G.P.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. da; BARROS, N.F. Caracterização química e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de

ferro da mina de Alegria, Mariana-MG. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v.36, n.1, p.45-52, 2006.

SILVA, S.R.; PROCÓPIO, S.O.; QUEIROZ, T.F.N.; DIAS, L.E. Caracterização de rejeitos de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local: seção IX – poluição do solo e qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.28, p.189-196, 2004.

SMEDLEY, P.L.; KINNIBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v.17, p.517-568, 2002.

TOUJAGUE, R. **Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. 1999. 56p. Dissertação (Mestrado em Geociências)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

UGARKAR, A.G.; DEVARAJU, T.C.; ALAPIETI, T.T.; HALKOAHO, T.A.A. Occurrence of monazite in the auriferous zones of Gadag gold field, Karnataka. **Current Science**, v.92, n.12, p.1763-1767, June 2007.

VÁZQUEZ, A.; MEDEROS, J.L.; PRECIADO, J. **Matlock Delita S.A. Northern Orion Explorations Ltd**: relatório anual. Isla de la Juventud: Geominera, 1996. 88p.

WELHAM, N.J.; MALATT, K.A.; VUKCEVIC, S. The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems: a review. **Minerals Engineering**, v.13, n.8/9, p.911-931, 2000.

WILLIAMS, M. **Mining-related arsenic hazards: thailand case study** summary report. Keyworth: British Geological Survey, 1997. 36p.

ZULIANI, D.Q. **Elementos-traço em águas, sedimentos e solos da Bacia do Rio das Mortes, Minas Gerais**. 2006. 101p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CAPÍTULO 4

USO DE EXTRATORES QUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE E BIODISPONIBILIDADE DE ARSÊNIO EM REJEITOS DE MINERAÇÃO

1 RESUMO

MASSAHUD, Regla Toujague de La Rosa. **Uso de extratores químicos para avaliação de toxicidade e biodisponibilidade de arsênio em rejeitos de mineração.** In: _____. Avaliação de risco a arsênio, chumbo e cádmio na região aurífera Delita. 2008. Cap.4, p. 107-124. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG[‡].

A toxicidade e biodisponibilidade do As foram testadas em amostras de rejeitos de mineração de ouro expostos na planta de beneficiamento da mina de ouro Delita. Os objetivos do estudo foram: i) obter uma melhor estimativa do risco a partir dos rejeitos, por constituírem, a mais importante rota de exposição na área, seguida das águas; e, ii) comparar o uso dos extratores químicos ácido acético, ácido clorídrico e sulfato de amônio para calcular a biodisponibilidade de arsênio a partir desses rejeitos. Segundo o teste de caracterização de toxicidade utilizado (TCLP), nenhum dos rejeitos é considerado tóxico. A quantidade de arsênio biodisponível nos rejeitos mostrou o seguinte comportamento: ácido clorídrico > sulfato de amônio > ácido acético. Os rejeitos R-5 e R-3 apresentam os maiores valores de biodisponibilidade de arsênio extraído com HCl: 31,8 e 8,49%, respectivamente. Mesmo baixos, sugere-se atenuar o risco associado à exposição humana destes materiais. Futuros estudos de toxicidade na área deverão considerar a interação do arsênio com os metais, avaliando a toxicidade total via modelo animal. O ácido clorídrico (1 mol L⁻¹) mostrou ser um extrator efetivo das fases secundárias de arsênio: escorodita e beudantita.

[‡] Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

**USE OF CHEMICAL EXTRACTANTS FOR EVALUATING
ARSENIC TOXICITY AND BIOAVAILABILITY IN GOLD MINE
TAILINGS**

2 ABSTRACT

MASSAHUD, Regla Toujague de La Rosa. **Use of chemical extractants for evaluating arsenic toxicity and bioavailability in gold mine tailings** In: _____. Risk assessment for arsenic, lead and cadmium in the Delita gold mining area, Cuba. 2008. Cap.4, p. 107-124. Thesis (Doctorate in Soil Science), Federal University of Lavras, Lavras- MG[‡]

This study tested arsenic toxicity and bioavailability in mine tailings from the Delita gold mine, Cuba aiming to: i) obtain a better risk estimate, since this is a major route of exposure in the area (followed by water); and, ii) compare the chemical extractants acetic acid, hydrochloric acid, and ammonium sulfate for estimating bioavailability of arsenic from these tailings. According to the toxicity test, none of the tailings are considered toxic. The amount of bioavailable arsenic in tailings showed the following order: hydrochloric acid > ammonium sulfate > acetic acid. Tailings R-5 and R-3 presented the highest values of bioavailability for arsenic extracted with HCl: 31.8 and 8.5% respectively. Although low, we suggest mitigation of the risk associated with human exposure to these materials. Future toxicity studies in the area should consider the interaction of arsenic with the other metals, evaluating total toxicity via an animal model. Hydrochloric acid (1 mol L⁻¹) has proved to be an effective extractant of As on secondary phases scorodite and beudantite.

[‡] Adviser: Luiz Roberto Guimarães Guilherme

3 INTRODUÇÃO

Em áreas de mineração, as principais fontes de contaminação ambiental são o processo primário de tratamento de metais (processos físico-mecânicos para a extração e fragmentação das rochas que contêm o minério) e o processo de beneficiamento do minério que gera diversos rejeitos. Neste último, procedimentos como a flotação, a separação magnética, ou no caso do ouro, a utilização de compostos a base de cianeto (CN^-), para obter o metal, podem gerar rejeitos tóxicos. No caso do cianeto, a sua toxicidade é dada pela geração do ácido hidrocianídrico (HCN), gás letal cuja degradação, nas pilhas de rejeitos, pode gerar nitrato (NO_3^-) e afetar os corpos de água atingindo grandes áreas (Pereira & Souza Neto, 2005). É por isso que as áreas de mineração devem ser consideradas sítios potencialmente perigosos para a saúde humana.

Para avaliar o real alcance da contaminação nestas áreas, três fatores devem ser estudados, a) a toxicidade dos rejeitos, b) a biodisponibilidade dos metais; e, c) a análise da contaminação ambiental com o intuito de identificar as rotas de exposição que oferecem maior risco à população (Mejía et al., 1999).

A toxicidade de uma substância, dada pela sua capacidade de, sob certas circunstâncias de exposição, causar um efeito adverso à vida de organismos vivos (ATSDR, 2007), tem sido avaliada desde diferentes pontos de vista. Para a legislação mexicana (Norma Oficial Mexicana, 2006), por exemplo, a toxicidade de um resíduo é um fator proporcional à quantidade do metal extraído por uma solução de ácido acético, portanto, quanto mais metal for extraído pela solução, mais tóxico será o material. Para arsênio (As), uma matriz da qual sejam extraídos 5 mg L^{-1} As, é considerada como tóxica. Esse mesmo procedimento de lixiviação para caracterizar a toxicidade (TCLP) foi também legislado pela EPA para os Estados Unidos (EPA, 1992). Porém, alguns autores consideram que essa forma de

quantificação não leva em consideração a interação toxicológica entre os metais, sugerindo, para a avaliação da toxicidade do conjunto de metais existentes no material, o uso de um modelo animal (Mejía et al., 1999).

A bioacessibilidade de um contaminante no solo ou material sólido é considerada como a fração do mesmo que é mobilizada do solo pelo suco digestivo (fração bioacessível), sendo também, a máxima quantidade do contaminante que poderá ficar disponível para ser absorvida pelo intestino e transportada deste, para o sangue (fração biodisponível). Mas, no passo dos alimentos+contaminantes, do estômago para o intestino, acontece um aumento do pH, de 1 a 2 no primeiro para 4 a 6 no último sugerindo que, ante baixos valores de bioacessibilidade (no estômago) obter-se-ão valores ainda mais baixos de biodisponibilidade (no intestino delgado) (Oomen et al., 2002).

Estes processos de bioacessibilidade e biodisponibilidade-oral têm sido testados em modelos *in vitro*, que mimificam a digestão humana, utilizando como matrizes, solos (Oomen et al., 2002), rejeitos (Enzweiler & Bosso, 2007) ou ambos os materiais (Ruby et al., 1996). Para testar a validade de modelos *in vitro* em estudos de bioacessibilidade de Pb em rejeitos, têm sido conduzidos experimentos prévios *in vivo* (mais complexos e custosos do que os testes *in vitro*) utilizando coelhos (Ruby et al., 1993).

Outros autores (Rodriguez et al., 2003) têm utilizado os dados de arsênio em urina de suínos jovens (teste *in vivo*) para calcular a biodisponibilidade relativa de arsênio usando como material de referência, o arsenato de sódio (SRM 2670).

Estudos comparativos de cinco modelos de digestão *in vitro* para avaliar a bioacessibilidade de As, Cd e Pb em solos contaminados verificaram que o As foi o que mostrou menos diferença entre os cinco modelos testados. Um baixo pH gástrico foi considerado o pré-requisito mais importante para uma maior mobilização dos contaminantes do solo. O uso do modelo gástrico simples que mede a bioacessibilidade no compartimento gástrico (estômago), com pH 1,5, foi o que mostrou os mais altos valores de

bioacessibilidade. Os valores mais baixos foram observados com o método gastro-intestinal, que utilizou um alto pH gástrico (4,0) (Oomen et al., 2002).

Porém, com o uso do teste denominado Extração Baseada na Fisiologia Humana (PBET), que imita a composição química, o pH e as condições do estômago e do intestino delgado, a dissolução do As, diferentemente do Pb, não mostrou uma forte dependência do pH, sugerindo que o pH do estômago é menos importante no controle da bioacessibilidade do As do que para o Pb (Ruby et al., 1996).

Além do pH, outro fator que deve ser considerado na bioacessibilidade de As e metais, a partir de matrizes sólidas, é a composição da assembléia mineral. Para o Pb, ela é considerada o fator que controla a sua solubilidade em rejeitos de mineração. O grau de encapsulamento dos minerais e a presença de alteração superficial constituem elementos importantes a serem estudados. A precipitação de jarosita [$\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$], e.g., sobre partículas de minerais de Pb, como a galena (PbS), poderia retardar a dissolução do Pb (Ruby et al., 1993). Para o As, de forma similar, a precipitação de arsenatos de ferro sobre arsenopirita, de modo geral, pode também retardar a dissolução do As. É por isso que extratores que dissolvem óxidos de Fe, como o hidrocloreto hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) são considerados bons candidatos para estimar a biodisponibilidade de As em matrizes sólidas (Rodriguez et al., 2003). Estes autores obtiveram uma boa correlação entre o As medido com o extrator hidrocloreto hidroxilamina e o As biodisponível em suínos (*in vivo*).

Os resultados da extração de fases minerais de Pb mais recalcitrantes (metais cristalinos), usando como fluido extrator o HCl, mostraram uma correlação positiva com os níveis desse metal via PBET (Fendorf et al., 2004).

De forma geral, os procedimentos de extração seqüencial (SEP) são considerados uma ferramenta útil na obtenção de informação sobre contaminantes de diferente labilidade e biodisponibilidade, em estudos de remediação de solos contaminados (Wenzel et al., 2001).

Considerando que: i) o uso de extratores químicos para medir a biodisponibilidade de As em solos é uma técnica economicamente viável, mas ainda pouco estudada (Rodriguez et al., 2003), sendo reportados ainda poucos estudos, neste sentido, em rejeitos; ii) o ácido que se encontra no estômago humano é o ácido clorídrico, o qual realiza a extração de metais e metalóides como o As neste compartimento, gerando a fração potencialmente biodisponível que será absorvida após o seu passo pelo intestino delgado; e que, iii) na região aurífera Delita, em Cuba, foi avaliada a contaminação ambiental e identificados os rejeitos como uma das principais rotas de exposição a As, realizou-se o presente trabalho, com os objetivos de: 1) avaliar a toxicidade e a biodisponibilidade de As nos rejeitos da mina Delita para obter uma melhor estimativa do risco a partir desta rota de exposição; e, 2) comparar o uso de três extratores químicos: o ácido acético, o ácido clorídrico, e o sulfato de amônio para o cálculo de biodisponibilidade de As a partir de rejeitos de mineração de ouro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A toxicidade preliminar do As foi determinada em quatro dos cinco rejeitos caracterizados química e mineralogicamente no capítulo 3 desta tese. Com exceção do material R-4 ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}\text{As}$), nos restantes rejeitos (R-1-minério arsenopirítico, R-2-minério pobre, R-3-concentrado calcinado, e R-5-rejeito da mina que enche o caminho à praia- El Soldado) foi avaliada a sua toxicidade e biodisponibilidade.

Os extratores utilizados no estudo foram: ácido acético, ácido clorídrico e sulfato de amônio. Os procedimentos usados em cada caso são descritos a seguir. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, sendo incluída uma amostra em branco para fins de controle de qualidade.

4.1 Toxicidade

Para a avaliação da toxicidade seguiram-se dois procedimentos. O primeiro foi uma adaptação do procedimento de lixiviação para caracterizar toxicidade, o teste TCLP (método 1311), de acordo com os métodos SW 846 da EPA (EPA, 1992). Neste estudo, o fluido extraído foi separado da fase sólida com uso de filtro de membrana 0,45 μm (o método original utiliza fibra de vidro de 0,6-0,8 μm). O segundo procedimento foi a utilização do extrator ácido clorídrico, segundo Mejía et al. (1999).

4.1.1 Teste TCLP – Extração com ácido acético (EPA, 1992)

A um grama de cada rejeito (<0,15 mm) foi acrescentado o fluido extrator, 20 mL de solução de ácido acético (CH_3COOH) 0,1 mol L^{-1} , para uma relação líquido:sólido de 20:1. As amostras mais o fluido foram agitados a 220 ± 2 rpm por 18 h a temperatura ambiente com agitador horizontal. Posteriormente, o extrato foi filtrado utilizando-se filtro de membrana de 0,45 μm , com auxílio de bomba de vácuo. A solução extraída (lixiviado) foi acidificada com 30 mL de uma mistura de ácido nítrico: ácido perclórico concentrados (6:1) para baixar o pH < 2 e preservar as amostras até a análise de As. O volume final obtido foi de 50 mL. A determinação de arsênio no lixiviado foi realizada por AAS.

4.1.2 Extração com Ácido Clorídrico (Mejía et al., 1999)

Um grama de amostra (<0,15 mm) foi agitado com 25 mL de solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , por 2 h a 220 ± 2 rpm, a temperatura ambiente. Posteriormente, filtrou-se o extrato em filtro de 0,45 μm , utilizando-se uma bomba a vácuo. Em seguida completou-se o volume do extrato para 50 mL usando-se água Milli-Q. A quantidade de arsênio no lixiviado foi determinada por AAS.

4.1.3 Extração com Sulfato de amônio (Wenzel et al., 2001)

Um grama de amostra foi colocado em 25 mL de uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05 mol L^{-1} e agitada por 4 horas a 220 ± 2 rpm. Em seguida,

filtrou-se o extrato com filtro de 0,45 µm, com auxílio de uma bomba à vácuo. No lixiviado, foi determinada a concentração de As por AAS.

A concentração de As total dos rejeitos (mostrados no Capítulo 2 desta tese) foi determinada via AAS, posteriormente à digestão das amostras em microondas (MARS 5), com HNO₃ segundo o método 3051A do manual de métodos da EPA, SW-846 (EPA, 1996). Esse estudo foi conduzido no Laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

4.2 Biodisponibilidade

Até o momento não existe um método padrão para estimar bioacessibilidade, ou seja, a biodisponibilidade oral de contaminantes via meios sólidos. Existem vários modelos de digestão com vários desenhos experimentais (Oomen et al., 2002).

Uma das formas de se determinar a concentração de um dado metal ou metalóide na natureza é com métodos de digestão a altas temperaturas, usando HNO₃ e HCl, como é o caso do Método 3051A do manual de métodos da EPA, SW-846 (EPA, 1996) (utilizado no capítulo 1). Os resultados das concentrações obtidas são então, utilizados para estimar riscos à saúde humana. Considerando isto, para o cálculo da biodisponibilidade de As, no presente estudo, será utilizada a metodologia de Rodriguez et al. (2003), na qual se obtém a biodisponibilidade de As dividindo a concentração de As medida nas diferentes extrações das espécies químicas pela concentração de As total obtida, como descrito na seguinte equação:

$$\text{As biodisponível (\%)} = [(\text{As extraído, mg kg}^{-1}) / (\text{As total, mg kg}^{-1})] \times 100$$

A concentração de arsênio extraído será obtida a partir dos resultados das extrações para as análises de toxicidade com ácido acético e ácido clorídrico, este último, de grande importância, por ser o ácido que se

encontra no compartimento gástrico, mesmo em menor concentração à utilizada neste estudo (1 mol L^{-1}).

Além destes dados, são considerados também os resultados de outra extração utilizando como fluido extrator, o sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A mesma é o passo inicial do procedimento de extração seqüencial (SEP) testado por Wenzel et al. (2001). A rotina utilizada na extração é descrita a seguir.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Toxicidade

As concentrações de As nos extratos de ácido acético (Tabela 1) mostram que nenhum dos rejeitos atingiu o limite de 5 mg L^{-1} estabelecido pelo Teste TCLP para considerar um resíduo como tóxico.

Ao comparar os extratos de HCl com o citado limite (somente para efeitos de comparação, por ser este o ácido presente no estômago humano) observou-se que, igualmente, nenhum dos rejeitos atingiu os 5 mg L^{-1} .

Os valores apresentados neste estudo com o teste TCLP ($0,008-0,372 \text{ mg L}^{-1}$ As), são compatíveis com os reportados em extrato de rejeito de mineração de cobre ($0,032 \text{ mg L}^{-1}$) em Nevada, EUA (Al-Abed et al., 2007).

TABELA 1 Concentração de arsênio total nos rejeitos e seus extratos para avaliação de toxicidade

Identificação das amostras	As _t (mg kg ⁻¹)	Concentração de As extraído (mg L ⁻¹)		
		CH ₃ COOH	HCl	(NH ₄) ₂ SO ₄
R-1- Minério moído	778	0,008	0,224	0,054
R-2- Minério pobre	78,7	0,010	0,070	0,004
R-3- Concentrado preto	1793	0,372	3,040	1,204
R-5- Caminho-Playazo	35,3	0,020	0,224	0,088

Limite característico de toxidez (TC) no lixiviado segundo teste TCLP = 5 mg L⁻¹ *

*Fonte: Teste TCLP, (método 1311) dos métodos SW 846 da EPA (EPA, 1992).

A obtenção dos mais baixos valores de lixiviação de As (em média) com o uso do teste TCLP, com relação aos outros dois extratores utilizados, pode estar relacionada com a incapacidade do teste de determinar com precisão a lixiviação de espécies metálicas oxianiónicas, o qual deve subestimar a toxicidade (Hooper et al., 1998).

5.2 Biodisponibilidade

Os cálculos de biodisponibilidade de As nos rejeitos (Tabela 2) mostram que, com menos tempo e a mesma velocidade de agitação, a solução de ácido clorídrico (HCl) extraiu, em média (44,5 mg kg⁻¹), oito (5,12 mg kg⁻¹) e cinco vezes (8,44 mg kg⁻¹) mais As do que o ácido acético e o sulfato de amônio, respectivamente, sendo extraído via HCl de 3,48 a 152 mg kg⁻¹ de As. O comportamento dos extratores foi: ácido clorídrico > sulfato de amônio > ácido acético.

Estes resultados são consistentes com os apresentados por rejeitos de mineração de prata, ouro, chumbo, cobre e zinco expostos no município Villa de la Paz, em San Luiz Potosí, México onde com nove horas a menos, o HCl extraiu 67 vezes mais As do que o ácido acético (Mejía et al., 1999).

Em média, para os três extratores utilizados, os rejeitos R-3 e R-5, os

mais tóxicos, mostraram os maiores valores de As extraído com relação aos rejeitos R-1 e R-2 (Tabela 2). A menor extração nestes últimos, e conseqüentemente, a menor biodisponibilidade do As pode dever-se ao predomínio nestes, de fases cristalinas de As mais estáveis como a arsenopirita, de baixa solubilidade. A maior parte do As nestes rejeitos (32,46 - 47,59% e, 47,50- 48,07%, respectivamente) foi confirmada na matriz mineral da arsenopirita, via análises do MEV- EDS.

TABELA 2 Cálculo da biodisponibilidade de arsênio nos rejeitos de Delita a partir de extratores químicos.

Amostra	Principais fases minerais identificadas		Concentração de As			As _{total} (mg kg ⁻¹)	Biodisponibilidade de As (%)		
	DRX	MEV-EDS	(1)	(2)	(3)		(1)	(2)	(3)
R-1-Minério	Quartzo, caulinita, arsenopirita, escorodita, illita, jarosita e beudantita	Arsenopirita, escorodita, galena, quartzo, monazita, sheelita e ox. Fe	0,40	11,2	1,36	778	0,05	1,43	0,17
R-2-Minério pobre	Quartzo, arsenopirita, illita, escorodita e beudantita	Arsenopirita, beudantita, escorodita, (alunita-jarosita), aluminossilicatos e ox. Fe	0,50	3,48	0,11	78,7	0,63	4,42	0,14
R-3-Concentrado	Quartzo, arsenopirita, escorodita, beudantita, caulinita e illita	Pirita	18,6	152	30,1	1793	1,04	8,49	1,68
R-5-Caminho-Playazo	Quartzo, arsenopirita, escorodita e beudantita	Galena, pirita, quartzo, escorodita, sulfossais e ox. Fe.	0,99	11,2	2,20	35,3	2,80	31,8	6,23
Sumário estatístico		Média	5,12	44,5	8,44	671	1,13	11,5	2,05
		Mediana	0,74	11,2	1,78	428,35	2,8	6,45	3,95
		Mínimo	0,4	3,48	0,11	35,3	0,05	1,43	0,14
		Máximo	18,6	152	30,1	1793	2,8	31,8	6,23

Fluidos extratores: (1) ácido acético (CH₃COOH), (2) ácido clorídrico (HCl) e, (3) sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄

A identificação de pirita no rejeito R-3 indica que o processo de calcinação não foi completo, permanecendo alguns cristais desse sulfeto encapsulados em fragmentos maiores de minério. Como a quase totalidade do As, neste rejeito, se encontra concentrada e, em uma forma bem triturada (quase pó), a ação do intemperismo é facilitada, via oxidação do material gerando-se uma elevada acidez no meio e fazendo com que o As, convertido a arsenato, e.g, escorodita (abundante nos rejeitos estudados), seja mais facilmente solubilizada em médio ácido.

A $1,5 < \text{pH} < 2,4$ ocorre a dissolução congruente da escorodita e acima de 2,4 acontece a sua dissolução incongruente (K_{ps} da escorodita = $10^{-21,7} - 10^{-24,4}$) (Roussel et al., 2000). De fato, esta amostra (R-3) apresentou a mais elevada concentração total de arsênio via digestão ácida pelo método 3051 A da USEPA (1793 mg kg^{-1}) e a maior concentração de As extraída, via ácido clorídrico (152 mg kg^{-1}), seguida da realizada com sulfato de amônio ($30,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Porém, a biodisponibilidade de As neste rejeito (R-3) com esses extratores, é bem inferior (1,04 - 8,49 %) à calculada no rejeito R-5 (2,80-31,8 %) o qual teve, contraditoriamente, bem menos As extraído por essas vias ($11,2$ e $2,20 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente). A baixa biodisponibilidade de As no R-3 pode estar associada a sua elevada concentração de Fe (42882 mg kg^{-1} , ver capítulo 1 desta tese) ao qual provavelmente a maior parte do As se encontra associado. Segundo Rodriguez et al. (2003), o As associado a formas minerais categorizadas, como óxidos de Fe, tem baixa biodisponibilidade (1 - 20%), concordando com o resultado obtido para este rejeito no presente estudo (1,04 - 8,49%). No R-5, a maior parte do As (42,5%) encontra-se associado à escorodita, mais solúvel ($K_{ps} = 10^{-21,7}$ a $10^{-24,4}$) do que a beudantita ($K_{ps} = 10^{-15}$) (Roussel et al., 2000).

A concentração de arsênio extraída via HCl, nos rejeitos R-1 e R-5 foi a mesma $11,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Isto sugere que, à semelhança do último, no primeiro, essa concentração no lixiviado corresponde à dissolução de escorodita e beudantita. Porém, o baixo valor de biodisponibilidade de As, por este meio, no R-1 (1,43%), diferentemente do R-5 (31,8%), pode dever-

se à maior presença de arsenopirita neste rejeito (minério primário concentrado, moído) do que no R-5 (material oxidado contendo pouco arsênio segundo o mapeamento). A extração ácida de As é bem mais difícil em sulfeto, portanto, a sua disponibilidade no R-1 é bem menor.

Estes resultados sugerem que 1 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl) é uma concentração adequada para extrair As em minerais de baixa cristalinidade presentes em rejeitos de mineração, permitindo calcular a biodisponibilidade deste elemento. Com este extrator se obteve o valor mais alto de biodisponibilidade (31,8%) no rejeito R-5 (Tabela 2).

Uma concentração molar de HCl superior (12 mol L⁻¹) à utilizada neste estudo, foi usada para extrair as fases minerais recalcitrantes como os minerais cristalinos de As (e.g., arsenopirita), em solos contaminados (Fendorf et al., 2004). Nesse estudo, o HCl permitiu extrair 25,7 ± 6,03 mg kg⁻¹ As, valor inferior à média de As (44,5 mg kg⁻¹) extraída com este ácido nos rejeitos avaliados.

Wenzel et al. (2001), ao estudar as etapas de uma extração seqüencial, indicam que, na primeira delas, o sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄ constitui-se em um extrator seletivo do As não especificamente sorvido (facilmente trocável, complexos de esfera externa). Igualmente, Dean (2007) confirma este argumento, indicando a liberação, para este estágio, da fração intercambiável, ou seja, aqueles metais fracamente absorvidos. Isto indica que o As extraído com o sulfato de amônio nos rejeitos avaliados corresponde às fases secundárias de As descritas para o HCl, principalmente da escorodita e a beudantita.

A concentração de As extraída dos rejeitos com o sulfato de amônio foi superior (0,11 - 30,1 mg kg⁻¹) à extraída em solos de uma área contaminada por As na Áustria (0,02 - 11,1 mg kg⁻¹). Mesmo sendo pequena a quantidade de As, realmente lábil, extraído com o sulfato de amônio, ela representa a fração mais importante para o risco ambiental, mostrando uma boa correlação com as concentrações de As em soluções do solo coletadas em campo (Wenzel et al., 2001).

6 CONCLUSÕES

A determinação da toxicidade dos rejeitos a partir do procedimento de lixiviação TCLP (método 1311 da USEPA), com o uso de ácido acético mostrou que, nenhum dos rejeitos estudados é tóxico.

Futuros estudos de toxicidade na área deverão considerar a interação do arsênio com os metais, avaliando a toxicidade total ocasionada pela ingestão do material no seu conjunto, utilizando-se um modelo animal (e.g, ratas). Isto permitiria avaliar a alteração de alguns efeitos neurológicos (neurotoxicidade), hepáticos e inferir acerca da interação toxicológica dos metais no organismo humano.

A quantidade de arsênio biodisponível extraído dos rejeitos mostrou o seguinte comportamento: ácido clorídrico > sulfato de amônio > ácido acético.

Os rejeitos R-5 e R-3 apresentam os maiores valores de biodisponibilidade de arsênio, extraído com HCl: 31,8 e 8,49% respectivamente. Mesmo sendo baixos, se faz necessária a tomada de medidas ambientais para atenuar o risco associado à exposição humana destes materiais. O primeiro, por ser o material do caminho que conduz a uma praia visitada por crianças, deve ser asfaltado. O rejeito calcinado (R-3), exposto na mina Delita, deverá ter outro destino final que limite a sua exposição à intempérie.

O uso de 1 mol L^{-1} de ácido clorídrico como fluido extrator mostrou ser efetivo na extração de minerais secundários de arsênio: arsenato de ferro, escorodita e beudantita, porém, próximos estudos (*in vitro*), com extratores químicos, deverão considerar a utilização de 12 mol L^{-1} de HCl para a extração do arsênio associado a minerais cristalinos mais recalcitrantes. O uso do extrator hidroclorito hidroxilamina permitiria extrair o arsênio associado a óxidos de ferro, possibilitando uma melhor estimativa da biodisponibilidade do elemento, principalmente no rejeito R-3. Posteriormente a estes estudos *in vitro*, recomenda-se a realização de ensaios

in vivo que permitam validar os primeiros. Algumas metodologias a considerar seriam: Ruby et al. (1993), Oomen et al. (2002) e Rodriguez et al. (2003).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESE

Os poços V-28, S-7 e o poço do aeroporto Siguaneya devem ser monitorados para arsênio e metais (Pb e Cd) periodicamente (a cada 4 a 6 meses), fundamentalmente após períodos de furações nos quais é mais provável a eventual flutuação da concentração destes tóxicos nas águas superficiais e subterrâneas (em especial a nascente da mina) da área. Nos demais poços da rede de abastecimento de água à população (assim como em outros poços suspeitos de contaminação), deverá ser incluída a medição desses elementos assim como dos demais parâmetros físico-químicos como pH, condutividade elétrica e potencial redox.

A pesar dos rejeitos estudados serem considerados como não tóxicos, dadas as limitações do teste de lixiviação utilizado (TCLP) para avaliar a sua toxicidade, novos estudos de bioacessibilidade *in vivo* e *in vitro* deverão ser conduzidos para confirmar a real biodisponibilidade de arsênio e metais nestes materiais. A sua disposição em solos é proibida devido aos seus altos teores de arsênio e chumbo, segundo a USEPA.

A inclusão dos resultados deste estudo aos dados já existentes sobre avaliação de risco por arsênio, chumbo e cádmio na América Latina e em especial no Caribe deverá ser providenciada através do ministério de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente de Cuba e dos médicos das áreas de saúde envolvidas no presente estudo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-ABED, S.R.; JEGADEESAN, G.; PURANDARE, J.; ALLEN, D. Arsenic release from iron rich mineral processing waste: influence of pH and redox potential. **Chemosphere**, v.66, p.775-782, 2007.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Glossary of terms**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/glossary.html>>. Acesso em: 10 out. 2007.

DEAN, J.R. **Bioavailability, bioaccessibility and mobility of environmental contaminants**. Keyworth: J. Wiley & Sons, 2007. 292p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 1311. In: **SW-846: toxicity characteristic leaching procedure**. Washington, DC, 1992. Disponível em: <www.epa.gov/sw-846/pdfs/1311.pdf>. Acesso em: 10 set. 2007.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051 A. In: _____. **SW-846: microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils and oils**. Washington, DC, 1996. Disponível em: <www.epa.gov/sw-846/pdfs/3051a.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2006.

ENZWEILER, J.; BOSSO, S.T. Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, v.29, p.9110-9114, 2007.

FENDORF, S.; LA FORCE, M.J.; LÍ, G. Heavy metals in the environment: temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium, and lead. **Journal of Environmental Quality**, v.33, p.2049-2055, 2004.

HOOPER, K.; ISKANDER, M.; SIVIA, G.; HUSSEIN, F.; HSU, J.; DEGUZMAN, M.; ODION, Z.; ILEJAY, Z.; SY, F.; PETREAS, M.; SIMMONS, B. Toxicity characteristic leaching procedure fails to extract oxyanion-forming elements that are extracted by municipal solid waste leachates. **Environmental Science and Technology**, v.32, n.23, p.3825-3830, 1998.

MEJIA, J.; CARRIZALES, L.; RODRÍGUEZ, V.M.; JIMÉNEZ-CAPDEVILLE, M.E.; DÍAZ-BARRIGA, F. Un método para la evaluación de riesgos para la salud en zonas mineras. **Salud Pública de México**, México, v.41, n.2, p.S132-S140, 1999.

NORMA OFICIAL MEXICANA. NOM-052-SEMARNAT-2005. **Diario Oficial**, Viernes, p.1-38, 23 jun. 2006.

OOMEN A.G. et al. Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. **Environmental Science and Technology**, v.36, p.3326-3334, 2002.

PEREIRA, L.B.F.; SOUZA NETO, J.A. Distribuição de metais pesados e cianeto total em sedimentos de drenagem e pilhas de rejeito na área da mina de ouro e tungstênio de Bonfim, Lages, RN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 10.; SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 2., 2005, Porto de Galinhas, PE. **Anais...** Porto de Galinhas, 2005. p.1-3.

RODRIGUEZ, R.R.; BASTA, N.T.; CASTEEL, S.W.; ARMSTRONG, F.P.; WARD, D.C. Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media. **Journal of Environmental Quality**, Wastport, v.32, p.876-884, 2003.

ROUSSEL, C.; NÉEL, C.; BRIL, H. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. **The Science of the Total Environment**, v.263, p.209-219, 2000.

RUBY, M.V.; DAVIS, A.; LINK, T.E.; SCHOOF, R.; CHANEY, R.L.; FREEMAN, G.B.; BERGSTROM, P. Development. of an in vitro screening test to evaluate the in vivo Bioaccessibility of Ingested Mine-Waste Lead. **Environmental Science and Technology**, v.27, p.2870-2877, 1993.

RUBY, M.V.; DAVIS, A.; SCHOOF, R.; EBERLE, S.; SELLSTONE, C.M. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. **Environmental Science and Technology**, v.30, p.422-430, 1996.

WENZEL, W.W.; KIRCHBAUMER, N.; PROHASKA, T.; STINGEDER, G.; LOMBI, E.; ADRIANO, D.C. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, v.436, p.309-323, 2001.

ANEXOS

	Pág.
ANEXO A	
Anexo 1 A	
Qualificação da área segundo a etapa de Inspeção Ambiental.....	126
ANEXO B	
Figura 1 B	
Vista parcial das antigas instalações da planta de tratamento inicial do minério de Delita.....	129
Figura 2 B	
Poço V-28 que abastece ao povoado da mina Delita e assentamentos próximos (11,6 $\mu\text{g L}^{-1}\text{As}$). Controlado anualmente para As pelo Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos por formar parte da rede de abastecimento de água da Isla de La Juventud	129
Figura 3B	
Nascente das águas subterrâneas (44040 $\mu\text{g As L}^{-1}$) em um dos poços de acesso às galerias da antiga mina Delita (ponto 12). Área de acesso restrito, controlada pela empresa GEOMINERA S.A da Isla de la Juventud.....	130
Figura 4B	
Entrevista com a dona da Fazenda de feijoeiro Los Blanquitos na bacia Pino.....	130
Figura 5B	
Coleta de amostra de água e medição dos parâmetros físico-químicos em água da torneira de residência que se abastece do poço S-7 (15 $\mu\text{g As L}^{-1}$).....	131
Figura 6B	
Parte da equipe de trabalho do projeto, do INRH e do IGA (Cuba). Medição da concentração semi-quantitativa de nitrito e nitrato em água com o kit portátil da Aquamerck.....	131

ANEXO A

Anexo 1 A Qualificação da área segundo a etapa de Inspeção Ambiental

Para ver a correspondência dos pontos por conceito analisado ver a Metodologia da OPS.

1 ANTECEDENTES DA ÁREA

Populações vizinhas à área de estudo

- Distância do povoado com relação à mina Delita = 4 pontos (2 x cada local. Tanto o povoado da Mina quanto os poços da bacia Itabo se encontram a mais de 1 500 m da mina)
- Existe preocupação Social? - Sim = 2 pontos
- Tipos de Contaminantes na área - Inorgânicos, Microbiológicos = 2 pontos (1 x cada)

Total por este conceito: 8 pontos

2 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Análise preliminar da contaminação

- Evidência positiva de contaminação na área da mina= 5 pontos
- Evidência positiva de contaminação fora da área da mina = 2 pontos
- Bom controle de qualidade e confiabilidade das amostras = 5 pontos
- Foi possível definir a presença de contaminantes críticos = 5 pontos

Subtotal: 17 pontos

Toxicidade do arsênio (contaminante mais significativo)

Toxicidade severa = 4 pontos

Persistência do arsênio

Altamente Persistente = 4 pontos

Total por este conceito: 25 pontos

3 ROTAS DE EXPOSIÇÃO

Meio ambiental Impactado

- Água que abastece ao povoado da Mina Delita e assentamentos vizinhos = 4 pontos

- Solo da Mina onde se encontram expostos os rejeitos de mineração = 2 pontos

- Sedimentos águas abaixo da Mina = 2 pontos

Total por este conceito: 8 pontos

4 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO RISCO

Risco não cancerígeno

Quociente de Risco (QR) = Dose de exposição (DE) / RfD = 10 -100
8 pontos

- Ponto 1 (Poço V-28 que abastece a Delita e os assentamentos vizinhos): QR = 1,93 < 10

- Ponto 8 (Poço S-7 que abastece ao hotel El Colony e vizinhos) :

QR = 3,05 < 10

- Ponto 9 (poço pequeno do Aeroporto Siguaná): QR= 20,8 > 10 8 pontos

Severidade do efeito

No ponto 9- Possível dano neurológico - Efeito sério = 2 pontos

CR x Severidade = 8 x 2 = 16 pontos

Fatores associados ao risco

Não significativos neste estudo. Problemas de nutrição, higiene, marginalidade e risco microbiológico deverão ser mais profundamente estudados na próxima etapa: avaliação da exposição.

Total por este conceito: 16 pontos

5 QUALIFICAÇÃO FINAL DA ÁREA DE ESTUDO

- Antecedentes da área = 8 pontos
- Contaminação ambiental = 25 pontos
- Rotas de exposição = 8 pontos
- Caracterização preliminar do risco = 16 pontos

TOTAL DE PONTOS = 57

QUALIFICAÇÃO DA ÁREA DELITA , DAS ZONAS VIZINHAS E DA BACIA ITABO = 57 PONTOS (ENTRE 40 E 74 PONTOS). PORTANTO, EXISTE RISCO AMBIENTAL. A ÁREA DE ESTUDO REQUER DE UNA AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO (PRÓXIMA E ÚLTIMA FASE DA METODOLOGIA OPS). OS RESULTADOS DESSA ETAPA DETERMINARÃO O NIVEL DE INTERVENÇÃO REQUERIDO PARA A RESTAURAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA.

ANEXO B



FIGURA 1B Vista parcial das antigas instalações da planta de tratamento inicial do minério de Delita



FIGURA 2B Poço V-28 que abastece ao povoado da mina Delita e assentamentos próximos ($11,6 \text{ As } \mu\text{g L}^{-1}$). A sua concentração de As é medida anualmente pelo Instituto Nacional de Recursos Hídricos da Isla de La Juventud.



FIGURA 3B Nascente das águas subterrâneas ($44040 \mu\text{g As L}^{-1}$) em um dos poços de acesso às galerias da antiga mina Delita (ponto 12). Área de acesso restrito, controlada pela empresa GEOMINERA S.A da Isla de la Juventud.



FIGURA 4B Entrevista com a dona da Fazenda de feijoeiro Los Blancitos na bacia Pino.



FIGURA 5B Coleta de amostra de água e medição dos parâmetros físico-químicos em água da torneira de residência que se abastece do poço S-7 ($15 \mu\text{g As L}^{-1}$).



FIGURA 6B Parte da equipe de trabalho do projeto, do INRH e do IGA (Cuba). Medição da concentração semi-quantitativa de nitrito e nitrato em água com o kit portátil da Aquamerck .