

VI-069 - CONTAMINAÇÃO DO SOLO POR METAIS PESADOS EM MINA NO SEMIÁRIDO TROPICAL

Karina Patrícia Vieira da Cunha⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Federal Rural de Pernambuco. Doutora em Ciência do Solo pela Universidade Federal Rural de Pernambuco. Professora do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Alana Rayza Vidal Jerônimo do Nascimento⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Mestre em Engenharia Sanitária pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Pesquisadora na Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMARH).

Endereço⁽¹⁾: Av. Senador Salgado Filho, 3000 - Campus Universitário - Lagoa Nova - Natal - RN - CEP: 59072-970 - Brasil - Tel: (84) 99669-9012 - e-mail: cunhakpv@yahoo.com.br

RESUMO

A mineração provoca alterações significativas na paisagem e na qualidade do solo, além de ser considerada uma das principais fontes antrópicas de metais pesados no ambiente. A ausência de medidas de controle da poluição e de recuperação nas áreas de disposição de rejeitos e estéreis potencializa a contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas por metais pesados, colocando em risco a saúde humana e dos animais. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar os teores de metais pesados do solo de uma área abandonada em uma mina de scheelita localizada em Currais Novos/RN. Amostras de solo foram coletadas na camada de 0-20 cm em cinco pontos amostrais simples na área abandonada da mina de scheelita (AM) e na área com vegetação nativa (AR) com pouca ou nenhuma interferência antrópica para servir como referência de qualidade do solo. As análises dos teores dos metais pesados Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb e Cr foram realizadas de acordo com o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Os dados dos metais pesados dos solos amostrados foram submetidos à análise de estatística descritiva e comparados com os valores de Prevenção (VPs) e de Investigação (VIs), determinados pela resolução CONAMA n.º 420/2009, e também com os Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs) estabelecidos em estudo para o Estado do Rio Grande do Norte. Os teores médios dos metais pesados no solo de AM foram superiores aos de AR e também aos VRQs, evidenciando que a atividade de mineração elevou o aporte de metais pesados, principalmente a partir de pilhas de estéreis e rejeitos depositadas no solo sem nenhuma medida de proteção ambiental, sendo expostas a água da chuva e ao vento. O teor médio de Cu em AM ultrapassou o VP e os teores de Ni, Cd e Cr excederam também os VIs estabelecidos para o cenário agrícola. Esses resultados alertam para o risco à saúde humana e tornam imprescindível a adoção de medidas de remediação, sobretudo para evitar a atuação de AM como fonte de contaminação por metais pesados para os componentes da bacia hidrográfica. Os incrementos nos teores dos metais pesados observados no trabalho realizado reforçam os riscos ambientais do abandono de áreas mineradas.

PALAVRAS-CHAVE: Mineração, Qualidade do Solo, Rejeito, Estéril.

INTRODUÇÃO

A mineração é uma atividade antrópica reconhecida por elevar os teores de metais pesados no solo, tornando-o uma importante fonte de contaminação do ambiente. A contaminação por metais pesados é potencializada com a ausência de medidas de controle da poluição e de recuperação durante e após a operação da mina. A situação é ainda mais crítica quando áreas mineradas são simplesmente abandonadas sem investigar os teores de metais pesados no solo. Tais áreas costumam ser ambientes susceptíveis a processos erosivos (MENDEZ e MAIER, 2008).

Em vista disso, não é de se admirar que diversos estudos revelaram o aporte de quantidades significativas de várias substâncias químicas a partir de minas abandonadas (NAVARRO *et al.*, 2008; KHALIL *et al.*, 2013; ADAMU *et al.*, 2015). Escoamento superficial, erosão hídrica e lixiviação no solo contaminado propiciam a contaminação das águas superficiais e subterrâneas e das culturas alimentares, justificando a preocupação de órgãos ambientais e sanitários tendo em vista que, quando em elevadas concentrações, os metais pesados são

prejudiciais à saúde humana e dos animais (MAIGA *et al.*, 2005; PRUVOT *et al.*, 2006), sendo inclusive apontados como cancerígenos (PERALTA-VIDEA *et al.*, 2009).

Diante do exposto, áreas contaminadas tornam urgente o estabelecimento de medidas de remediação para a mitigação e controle dos impactos causados no ecossistema. Contudo, tecnologias de remediação de ambientes contaminados por metais potencialmente tóxicos são complexas e requerem, inicialmente, um estudo que avalie as condições de degradação ambiental da área.

No semiárido brasileiro, abrangendo os Estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba, encontram-se localizados os principais depósitos do mineral de tungstato de cálcio - scheelita (CaWO_4) - do país (DANTAS, 2000). No município de Currais Novos/RN, desde a década de 1940, algumas mineradoras realizam a exploração da scheelita. Ao decorrer da operação dessas minas, a extração e o beneficiamento da scheelita gerou elevadas quantidades de rejeito e estéril que foram acumuladas em pilhas a céu aberto sem nenhuma proteção, sendo expostas à ação do vento e da água da chuva (PETTA *et al.*, 2014), e que podem ser fontes importantes de liberação de metais pesados no solo.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar os teores de metais pesados do solo de uma área abandonada em uma mina de scheelita localizada em Currais Novos/RN.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado em uma área abandonada de uma mina de scheelita localizada no município de Currais Novos ($6^{\circ}15'39''$ Sul; $36^{\circ}31'04''$ Oeste) no Estado do Rio Grande do Norte. O clima da região é descrito pela classificação de Köppen *et al.* (2006) como do tipo BSh (Estepe), caracterizado por um regime de escassez e distribuição desigual de chuvas, com média pluviométrica de 610,5 mm/ano e temperatura média anual de 27,5 °C. Os solos predominantes são os Neossolos Litólicos (EMBRAPA, 1971; EMBRAPA, 2013).

Amostras de solo também foram coletadas em área com vegetação nativa com pouca ou nenhuma interferência antrópica e de mesma classe de solo em estudo a fim de servir como referência de qualidade natural do solo da região.

Em cada uma dessas áreas, foram coletadas amostras deformadas de solo na camada de 0-20 cm em cinco pontos amostrais simples. As cinco amostras simples foram misturadas para formar uma amostra composta de aproximadamente 500 g. Todo o procedimento foi repetido por três vezes visando à obtenção de três repetições para cada área selecionada. As amostras coletadas foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha para obtenção da terra fina seca ao ar, a qual foi submetida às análises laboratoriais.

Para análise dos teores dos metais pesados Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Ni, Pb e Cr, as amostras de solo foram passadas em peneira de 100 *mesh* de abertura com malha inoxidável. As digestões das amostras foram realizadas pelo método 3051A (USEPA, 1998). Nesse procedimento, a abertura das amostras foi realizada em sistema fechado por 12 minutos na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 180 °C, mantendo-se essa temperatura por mais dez minutos. Em seguida, após resfriamento, as amostras foram vertidas para balões de 50 mL, sendo o volume dos balões preenchidos com água destilada. A leitura dos metais pesados foi realizada no espectrofotômetro de absorção atômica. A qualidade das análises foi aferida pelo uso de *spikes* e de um material de referência (SRM 2709a *San Joaquin Soil*) com valores certificados para os metais; as recuperações variaram de 87 a 103%.

Os dados dos metais pesados dos solos amostrados foram submetidos à análise de estatística descritiva e comparados com os valores de Prevenção (VPs) e de Investigação (VIs), estabelecidos pela resolução CONAMA n.º 420/2009 (CONAMA, 2009), e também com os Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs) (PRESTON *et al.*, 2014).

O VP é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais. Por sua vez, o VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Ressalta-se que os VIs são estabelecidos para três cenários: agrícola, residencial e industrial (Tabela 1).

Tabela 1: Valores de Prevenção (VPs) e de Investigação (VIs) estabelecidos pela resolução CONAMA n.º 420/2009.

Metal Pesado	VP	VI		
		Agrícola	Residencial	Industrial
		<i>mg.kg⁻¹</i>		
Zn	300	450	1.000	2.000
Cu	60	200	400	600
Ni	30	70	100	130
Cd	1,3	3	8	20
Pb	72	180	300	900
Cr	75	150	300	400

Fonte: adaptado de CONAMA (2009).

O VRQ é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. A resolução CONAMA n.º 420/2009 determina que os VRQs do solo para substâncias químicas naturalmente presentes sejam estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes dos Estados. Uma vez que, para o Estado do Rio Grande do Norte, os VRQs ainda não foram estabelecidos em Lei, o presente trabalho considerou o trabalho de Preston *et al.* (2014) que determinou os VRQs dos metais Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn a partir da coleta de amostras de solos em vários municípios potiguares (Tabela 2).

Tabela 2. Valores de referência de qualidade (VRQs) estabelecidos para o Estado do Rio Grande do Norte por Preston *et al.* (2014).

	Ag	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn
	<i>mg.kg⁻¹</i>										
VRQ	0,88	58,91	0,10	15,41	30,94	13,69	19,84	16,18	0,18	28,71	23,85

Fonte: adaptado de Preston *et al.* (2014).

RESULTADOS OBTIDOS

Os valores médios dos teores dos metais pesados Zn, Cu, Cd, Ni, Pb e Cr no solo da área abandonada da mina de scheelita (AM) foram superiores aos da área de referência de qualidade do solo (AR) (Tabela 3).

Tabela 3. Teores dos metais pesados Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Ni, Pb e Cr de uma área minerada e da área de referência de qualidade.

Área	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Cr
	<i>mg.kg⁻¹</i>							
AM								
Média	49.604,33	1.253,17	77,43	100,70	75,03	4,07	31,08	257,43
Desvio-padrão	2.801,03	1.32,09	8,08	7,47	4,32	0,31	1,63	56,48
Máximo	51.375,00	1.451,30	85,10	109,30	79,85	4,40	32,75	301,80
Mínimo	46.375,00	1.096,90	69,00	95,80	71,50	3,80	29,50	193,85
AR								
Média	12.940,00	172,80	27,27	12,87	19,63	0,82	10,27	31,93
Desvio-padrão	2.941,69	40,69	9,44	4,09	3,49	0,20	3,22	7,65
Máximo	14.775,00	205,40	33,40	15,80	22,35	1,00	13,17	36,40
Mínimo	9.547,00	127,20	16,40	8,20	15,70	0,60	6,80	23,10

n = 6. AM: área abandonada em mina de scheelita; AR: área de referência de qualidade do solo.

Os teores de Zn, Cd e Cr no solo da área de referência de qualidade (AR) foram maiores do que os Valores Orientadores de Referência de Qualidade (VRQs) estabelecidos por Preston *et al.* (2014) (Tabela 2), mas ficaram bem distantes dos VPs determinados na resolução CONAMA n.º 420/2009 (Tabela 1).

Com relação ao solo da área minerada (AM), o teor de Cu ultrapassou o VP e os teores de Ni, Cd e Cr excederam também os VIs estabelecidos para o cenário agrícola (Tabela 1).

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os metais pesados Ferro e Mn não fazem parte da lista de elementos exigidos para solo (CONAMA, 2009), por isso não foram estabelecidos Valores Orientadores de Qualidade do Solo (VRQ, VP e VI), porém possuem importante correlação com os demais metais (PRESTON *et al.*, 2014). Fe e Mn são encontrados na constituição dos óxidos e, portanto, esperados naturalmente em teores elevados (DAVIES e MUNDALAMO, 2010). Preston *et al.* (2014) determinaram teores de Fe e Mn, para o Estado do Rio Grande do Norte, iguais a, respectivamente, $27.997 \pm 660,44 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $501,85 \pm 8,34 \text{ mg.kg}^{-1}$. Os teores de Fe e Mn do solo da área de referência foram inferiores aos obtidos por Preston *et al.* (2014), mas estes foram excedidos no solo da área minerada (Tabela 3).

Os teores de Zn, Cd e Cr no solo da área de referência de qualidade maiores do que os VRQs podem ser justificados pela diversidade da geologia na região, salienta-se que Preston *et al.* (2014) não coletaram amostras de solo no município de Currais Novos em seu estudo. Os metais Zn e Cu pertencem ao grupo de elementos predominantes na composição mineral da scheelita (PETTA *et al.*, 2014), o que corrobora a riqueza mineral do solo do município. Entretanto, os teores de Ni, Cd e Cr que excederam os VIs estabelecidos para o cenário agrícola no solo da área minerada evidenciam que a atividade de mineração elevou o aporte de metais pesados, principalmente a partir de pilhas de estéréis e rejeitos depositadas no solo sem nenhuma medida de proteção ambiental, sendo expostas a água da chuva e ao vento (PETTA *et al.*, 2014). Uma vez que os VIs foram ultrapassados, os teores desses metais no solo são prejudiciais à sua qualidade e põem em risco a saúde humana.

Diante disso, o solo da área minerada está incluído na classe de qualidade do solo IV (CONAMA, 2009), o que significa que o órgão ambiental competente deverá instituir procedimentos e ações de gerenciamento de área contaminada, que incluem a identificação da área suspeita de contaminação, a elaboração da avaliação de risco, e a execução das ações de controle para a eliminação do perigo ou redução, a níveis toleráveis, dos riscos identificados, bem como o monitoramento da eficácia das ações executadas.

Cumprir destacar que as formas e a disponibilidade dos metais pesados em solos contaminados definem o potencial de absorção pelas plantas e de contaminação das águas por lixiviação (ANDRADE *et al.*, 2009). Os teores pseudototais não estão prontamente disponíveis às plantas e a irregularidade das chuvas na região semiárida não favorece o intemperismo químico, e, conseqüentemente, não favorece a elevação dos teores de metais pesados nas formas biodisponíveis (solúvel e trocável). Contudo, a exposição prolongada do solo contaminado aos agentes intempéricos e a inexistência de gerenciamento e controle de poluentes, assim como a não execução de ações de recuperação da área contaminada são fatores que de fato contribuem para a redução da qualidade do solo não apenas na mina, mediante a disponibilização de metais pesados, mas também em toda a extensão da área de influência da mineração (FU *et al.*, 2011), ampliando o potencial de contaminação para os demais componentes da bacia hidrográfica.

Concorrem para intensificar o potencial de difusão da contaminação, as características naturais dos solos da região semiárida brasileira como baixa profundidade e textura arenosa que conferem alta suscetibilidade à erosão (OYAMA e NOBRE, 2004). Ademais, a pluviometria do semiárido caracterizada pela ocorrência de eventos chuvosos concentrados em poucos dias do ano agrava o processo erosivo (NAVARRO *et al.*, 2008). Após a curta estação chuvosa, Navarro *et al.* (2008) constataram a dispersão de Pb, Zn, Cu e Cd a partir de minas abandonadas na região semiárida da Espanha. Em uma mina abandonada desde 1981 no Marrocos, a erosão hídrica após eventos chuvosos ampliou a contaminação do solo refletida pelos teores de Fe, Cu, Zn, Pb e As que excedem os valores de referências (KHALIL *et al.*, 2013). No distrito de mineração em Currais Novos, Cu e Zn foram emitidos principalmente por processos eólicos e pelo transporte fluvial durante os eventos chuvosos intermitentes (PETTA *et al.*, 2014).

A ausência de medidas de controle da poluição e de recuperação da área minerada resultou na instalação do cenário de contaminação solo constatado no presente estudo. Portanto, devem-se adotar medidas que impeçam a disponibilização dos metais pesados e aplicar tecnologias de remediação viáveis, como a fitorremediação, técnica que apresenta menor custo e é menos impactante ao ambiente (ANDRADE *et al.*, 2009).

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os incrementos nos teores dos metais pesados resultantes da mineração de scheelita na região semiárida tropical reforçam os riscos ambientais que o abandono de áreas mineradas potencializa;

Os teores de Ni, Cd e Cr na área minerada que excederam os valores de investigação estabelecidos para o cenário agrícola pela legislação brasileira alertam para o risco à saúde humana e tornam necessária a adoção de medidas de remediação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAMU, C. I., NGANJE, T. N., EDET, A. Heavy metal contamination and health risk assessment associated with abandoned barite mines in Cross River State, southeastern Nigeria. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v.3, p.10–21, maio 2015.
2. ANDRADE, M. G., MELO, V. F., GABARDO, J., SOUZA, L. C. P., REISSMANN, C. B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - fitoextração. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.33, n.6, p.1879-1888, 2009.
3. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Publicado no *Diário Oficial da União (DOU)* n.º 249, de 30/12/2009, p.81-84.
4. DANTAS, J. R. A. *Distritos Mineiros do Nordeste Oriental*. DANTAS, J. R. A., BARROS, L. B., SOUZA, V. C., MONT'ALVERNE, A. A. F. Recife: DNPM 4º Distrito, 2000. 90p.
5. DAVIES, T. C., MUNDALAMO, H. R. Environmental health impacts of dispersed mineralisation in South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, v.58, n.4, p.652–666, nov. 2010.
6. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 3ª ed. Rio de Janeiro, 2013. 353p.
7. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Levantamento Exploratório-Reconhecimento dos solos do Rio Grande do Norte*. Recife: Convênio de Mapeamento de Solos MA/DNPEA-SUDENE/DRN, 1971. 536p.
8. KHALIL, A., HANICH, L., BANNARI, A., ZOUHRI, L., POURRET, O., HAKKOU, R. Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models. *Journal of Geochemical Exploration*, v.125, p.117-129, fev. 2013.
9. KOTTEK, M., GRIESER, J., BECK, C., RUDOLF, B., RUBEL, F. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, v.15, n.3, p.259-263, jun. 2006.
10. MAIGA, A., DIALLO, D., BYE, R., PAULSEN, B. S. Determination of some toxic and essential metal ions in medicinal and edible plants from Mali. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.53, n.6, p.2316-2321, mar. 2005.
11. MENDEZ, M. O., MAIER, R. M. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v.7, n.1, p.47–59, jan. 2008.
12. NAVARRO, M. C., PÉREZ-SIRVENT, C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. J., VIDAL, J., TOVAR, P. J., BECH, J. Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: a case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, v.96, n.2-3, p.183–193, fev.-mar. 2008.
13. OYAMA, M. D., NOBRE, C. A. Climatic consequences of a large-scale desertification in Northeastern Brazil: a GCM Simulation study. *Journal of Climate*, v.50, p.1718-1730, ago. 2004.
14. PERALTA-VIDEA, J. R., LOPEZ, M. L., NARAYAN, M., SAUPE, G., GARDEA-TORRESDEY, J. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain. *The International Journal of Biochemistry e Cell Biology*, v.41, n.8-9, p.1665–1677, ago.-set. 2009.
15. PETTA, R. A., SINDERN, S., SOUZA, R. F., CAMPOS, T. F. C. Influence of mining activity on the downstream sediments of scheelite mines in Currais Novos (NE Brazil). *Environmental Earth Sciences*, v.72, n.6, p.1843-1852, set. 2014.
16. PRESTON, W., NASCIMENTO, C. W. A., BIONDI, C. M., SOUZA JUNIOR, V. S., SILVA, W. R., FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solo do Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.38, n.3, p.1028-1037, 2014.

17. PRUVOT, C., DOUAY, F., HERVÉ, F., WATERLOT, C. Heavy metals in soil, crops and grass as a source of human exposure in the former mining areas. *Journal of Soils and Sediments*, v.6, n.4, p.215-220, out. 2006.
18. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*: Method 3051A. CD-ROM. 1998.