

BIOENSAIOS COM INVERTEBRADOS DE SOLO PARA AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE CRÔNICA ASSOCIADA AO TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO DE CARVÃO

Ricardo CESAR¹; Aline SERRANO¹; Bianca ROCHA²; Tácio CAMPOS²; Mariana VEZZONE³; Miriam BIANCHI⁴; Claudio SCHNEIDER⁵; Zuleica CASTILHOS⁵

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro - Depto de Geografia, ricardogc.geo@gmail.com; ²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Depto de Eng Civil; ³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Depto de Geologia; ⁴Empresa Brasileira de Agropecuária (EMBRAPA-Agrobiologia); ⁵Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

RESUMO

A oxidação da pirita presente nos rejeitos e estéreis da mineração de carvão pode desencadear uma drenagem ácida, induzindo uma redução drástica do pH dos solos e sistemas aquáticos vizinhos. O presente trabalho trata da avaliação da eficácia do processo de tratamento de um resíduo de mineração de carvão coletado na região carbonífera sul catarinense. O tratamento aplicado consistiu na separação das partículas conforme sua densidade, gerando três frações: pesada, mista e leve; com alto, intermediário e baixo teor de pirita, respectivamente. A eficácia do tratamento foi avaliada com base na quantificação de metais pesados e execução de bioensaios crônicos com oligoquetas edáficos (*Eisenia andrei*) e colembolos (*Folsomia candida*), conforme protocolos padrão (ISO). Os bioensaios foram somente aplicados à fração mista do resíduo, devido ao volume de material gerado com necessidade eventual de disposição terrestre. Misturas desta fração mista com um solo artificial foram preparadas nas seguintes proporções: 0, 6, 12, 24 e 50%. Os resultados revelaram, de forma geral, uma redução das concentrações de metais pesados e atenuação do pH para as frações mista e leve, em comparação ao resíduo in natura, sugerindo que, do ponto de vista químico, o tratamento foi eficiente. As concentrações de metais nas misturas de solo com a fração mista do resíduo estavam em concordância com os valores do CONAMA para qualidade de solos. Os bioensaios com oligoquetas revelaram ausência de mortalidade e de perda de biomassa dos animais para a maior dose testada. Para ambos os organismos, somente as duas maiores doses testadas (24 e 50%) causaram efeitos significativos à reprodução dos animais. Tendo em vista a ocorrência de toxicidade somente para altas dosagens de resíduo no solo, a disposição terrestre da fração mista deste resíduo não oferece risco significativo à saúde da fauna de solo em um cenário de disposição terrestre.

Palavras-chave: Carvão, Resíduo, Bioensaios, Minhocas, Colêmbolos.

ABSTRACT

The oxidation of pyrite in coal mining residues may cause acid drainage, degrading surrounding soils and aquatic ecosystems. This work proposes the evaluation of a process for treating a coal mining residue in southern Santa Catarina State. Such treatment consisted of the separation of particles according to its density, thus generating three fractions: heavy, mixed and light ones, with high, intermediary and low content of pyrite, respectively. The efficiency of the process was evaluated through metal determination and chronic bioassays with earthworms (*Eisenia andrei*) and springtails (*Folsomia candida*), according to standard protocols (ISO). The bioassays were only applied to the mixed fraction, due to the large amount of material and eventual need for terrestrial disposal. Mixtures of the mixed fraction with an artificial soil were prepared for the following proportions: 0, 6, 12, 24 and 50%. The results generally revealed the reduction of metal concentrations and attenuation of pH for the mixed and light fraction compared to the residue in natura, suggesting that the treatment applied was efficient in terms of chemical analysis. Metal concentrations in mixtures of mixed fraction and artificial soil were in agreement with the values proposed by Brazilian law (CONAMA) for soil quality. The chronic bioassay with earthworms indicated significant biomass loss for the 50% dose. For both organisms, significant reduction on the reproduction was only detected for the 24 and 50% doses of residue application onto soil. Given the fact that significant levels of toxicity were only detected for high dosages of residue in soil, the toxicity of the tested residue seems to be low to soil fauna.

Key-Words: Coal, Waste, Bioassays, Earthworms, Springtails.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o carvão mineral é uma importante fonte de energia não renovável, mas a sua mineração, nos moldes efetuados até recentemente, vem acarretando sérios impactos ao meio ambiente. A mineração de carvão, nos moldes até então executados no Brasil, tem trazido sérios impactos à saúde humana e ao ecossistema. A pirita contida nos resíduos e estéréis do carvão pode ser oxidada por exposição às águas pluviais e ao oxigênio, gerando o fenômeno da drenagem ácida de minas (DAM) (CETEM, 2000). A DAM se caracteriza por soluções contendo ácido sulfúrico capazes de decrescer substancialmente o pH dos solos e ecossistemas aquáticos vizinhos. A redução do pH, por sua vez, pode induzir à ocorrência de mudanças na condutividade elétrica, acidez, oxigênio dissolvido, potencial redox, e nas concentrações de ferro (Fe), alumínio (Al), manganês (Mn) e de metais pesados, sendo estes últimos lixiviados a partir dos resíduos e dos solos circunvizinhos à disposição dos resíduos (CETEM, 2000; Castilhos et al. 2010; Cesar et al. 2013).

A região carbonífera sul catarinense sofre há décadas com os impactos ambientais decorrentes da mineração de carvão (Castilhos et al. 2010, Cesar et al. 2013). A maior parte dos estudos geoambientais executados naquela região privilegiou a avaliação do comportamento hidrogeoquímico de contaminantes em bacias hidrográficas e águas subterrâneas, bem como a avaliação de risco ecológico associado aos organismos aquáticos (Cesar et al. 2013). Estudos focados nos impactos à saúde do ecossistema do solo ainda são escassos, sobretudo no que diz respeito à fauna edáfica. Neste sentido, a execução de bioensaios com organismos de solo é promissora, pois complementa os dados já existentes para organismos aquáticos e possibilita uma avaliação mais abrangente do risco ecológico associado à mineração (Cesar et al. 2013).

No caso dos solos, os oligoquetas edáficos (*Eisenia andrei*) tem sido amplamente utilizados como organismos-teste na avaliação ecotoxicológica de solos contaminados, visto que possuem curto ciclo de vida, são simples de serem criadas em laboratório e são de alta relevância ecológica servindo de alimento para diversas outras espécies terrestres (Neuhauser et al. 1985; Cesar et al. 2014).

Colêmbolos da espécie *Folsomia candida* são também são frequentemente utilizados em bioensaios devido ao papel importante que desempenham na cadeia trófica terrestre, à sua importância na ciclagem e nutrientes e ao simples cultivo em laboratório (Cesar et al. 2015).

O presente trabalho propõe a avaliação do tratamento de um resíduo de mineração de carvão, com base bioensaios com *E. andrei* e *F. candida*. As principais hipóteses de trabalho são: (i) o tratamento aplicado é eficiente no sentido de reduzir as concentrações de metais; e (ii) a toxicidade da fração mista do resíduo é baixa para organismos de fauna edáfica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS

O resíduo de mineração de carvão foi obtido na bacia carbonífera sul catarinense e foi submetido a um processo de tratamento realizado pela equipe do CETEM, que consistiu, basicamente, na separação das partículas conforme sua densidade. Para detalhes do tratamento, consulte Amaral-Filho et al. (2009). Dessa forma, foram geradas três (3) frações: fração leve (com baixo teor de pirita), fração mista (com teor intermediário de pirita) e fração pesada (com alto teor de pirita). A fração pesada não foi estudada do ponto de vista ecotoxicológico, visto que o objetivo é aproveitá-la na fabricação industrial de ácido sulfúrico. A fração leve corresponde, basicamente, a carvão e é reconhecidamente de menor toxicidade. Portanto, no âmbito da avaliação ecotoxicológica, neste trabalho são apresentados somente os resultados de toxicidade referentes à fração mista, de maior interesse ambiental devido ao grande volume de material gerado e com necessidade frequente de disposição terrestre (ou seja, sobre o solo). Segundo Amaral-Filho et al. (2009), a fração mista deste resíduo é de textura predominantemente arenosa, apresenta teor de pirita em torno de 10% e, portanto, tem potencial para geração de DAM.

2.2 BIOENSAIOS COM OLIGOQUETAS EDÁFICOS

Para a realização desses bioensaios, a fração mista do resíduo foi misturada com um solo artificial nas seguintes proporções: 0, 6, 12, 24 e 50%, sendo

0% solo puro. A composição do solo artificial segue as recomendações de Garcia (2004), sendo constituído de 70% de areia quartzosa, 20% de caulim e 10% do pó da fibra de casca de coco.

O bioensaio crônico de reprodução com minhocas da espécie *Eisenia andrei* foi executado com base nas recomendações de ISO (1998). O ensaio consiste na exposição de 10 oligoquetas adultos de peso semelhante (biomassa variando entre 300 e 700mg) por réplica (4), em ciclos de 16 horas de luz e 8 horas de escuridão. Ao longo destes 28 dias, esterco moído foi servido uma vez por semana como alimento aos animais. Antes de serem introduzidos no solo, os oligoquetas foram deixados por 24 horas sobre papel absorvente umedecido, para o esvaziamento do conteúdo intestinal.

Após 28 dias de exposição, verifica-se o número de organismos mortos. Os organismos sobreviventes são novamente deixados para o purgamento do conteúdo intestinal por 24 horas. Após esta etapa, os mesmos são pesados para verificação da perda de biomassa. A perda de biomassa é avaliada com base no peso médio inicial e final dos animais, isto é, antes e após a exposição.

Ao final desta primeira etapa, o solo-teste fica incubado por mais 28 dias, para a eclosão dos casulos. A contagem dos juvenis foi auxiliada por um banho-maria colocado na base do recipiente-teste, e os juvenis foram retirados com auxílio de uma pinça, e posteriormente contados.

2.3 BIOENSAIO DE REPRODUÇÃO COM COLÊMBOS

Para a realização desses bioensaios, a fração mista do resíduo foi misturada com um solo local nas mesmas proporções aplicadas nos ensaios com oligoquetas. Os ensaios de reprodução com colêmbos foram conduzidos com cinco (5) réplicas contendo dez (10) animais e 30 g de solo-teste (equivalente em peso seco) (ISO, 1999). A umidade dos solos foi ajustada para 40-60% da capacidade de retenção máxima de água. Os recipientes-teste foram semanalmente abertos para aerar o sistema e ajustar a umidade (compensada por re-pesagem de cada recipiente-teste). Cerca de 25mg de fermento granulado foi servido como alimento no início do ensaio. Quando necessário, mais alimento foi fornecido após o 14º dia de exposição. Após 28 dias de experimento, os recipientes-teste foram

preenchidos com água, sendo adicionadas algumas gotas de tinta azul. Após flutuarem sobre a superfície da água (por tensão superficial), os organismos adultos (sobreviventes) e jovens foram contados.

2.4 DETERMINAÇÃO DO PH E DO CARBONO ORGÂNICO

A determinação do pH foi realizada por meio de eletrodo combinado imerso em uma suspensão solo:solução de KCl (1N) na proporção 1:2,5, conforme EMBRAPA (1997). O teor de matéria orgânica foi determinado com base na pesagem de 0,25g de amostra em barquinha de porcelana, seguido de lixiviação com HCl 50% por 15 horas (visando a destruição do carbono não orgânico). Após a remoção da solução ácida, o resíduo obtido foi então lavado com água destilada e deixado sob banho de luz para secagem, por 15 horas. Por fim, o resíduo é queimado em forno a 1500 °C, com o uso do equipamento Leco SNS-2000, para quantificação do teor de carbono orgânico total (COT).

2.5 DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS

A determinação da concentração total de metais pesados (Zn, Cu, Pb, Ni e Cd) em amostras bióticas e abióticas foi realizada com base na solubilização de 1g de amostra em uma solução ácida composta de 2HF:1HClO₄:1HNO₃, em bécher de platina. Após a secagem em chapa de aquecimento, a solução é retomada com o emprego de ácido nítrico 5% (HNO₃) para posterior análise em Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A Tabela 1 apresenta a determinação de parâmetros físico-químicos e os teores totais de metais obtidos em distintas frações do resíduo estudado. O resíduo in natura antes do tratamento (fração alimentação) apresentou, como esperado, valor de pH mais baixo em comparação às frações mista e leve. Esta constatação indica que de fato o tratamento aplicado foi capaz de diminuir o teor de pirita para as frações mista e leve, resultando na geração de uma DAM menos intensa. O teor de

COT na fração leve foi elevado (37%) e é até mais de quatro vezes maior do que aqueles encontrados na fração alimentação e mista. Neste sentido, vale ressaltar que a fração leve apresenta baixa densidade e é majoritariamente composta por carvão (matéria orgânica), fato que justifica este alto valor para o COT.

Os teores de Fe, Al e Mn foram menores (até duas vezes menores para o Fe) nas frações mista e leve em comparação à fração alimentação. Minerais de Fe, Al e Mn são, em geral, de elevada densidade e, portanto, é válido de fato supor que a ocorrência dessas assembleias minerais na fração leve seja menor. Além disso, o Fe associa-se à ocorrência de pirita, cuja concentração aparentemente também diminuiu na fração leve (conforme indicado pelo aumento do pH).

As concentrações de Cd ficaram abaixo do limite de detecção (0,01 mg/kg) na alimentação e nas frações mista e leve. Com exceção do Cr, as concentrações de metais pesados na fração leve do resíduo foram menores se comparadas aos teores encontrados nas frações alimentação e mista, o que supostamente ratifica a eficiência química do processo de remediação aplicado. Vale ressaltar que metais pesados apresentam elevada densidade e possuem forte afinidade com sulfetos e, portanto, é de se esperar que suas concentrações na fração leve também sejam mais baixas. Por outro lado, é importante ressaltar que o Zn apresentou sua mais elevada concentração na fração mista (valor até duas vezes maior do que aquele determinado na alimentação e na fração leve).

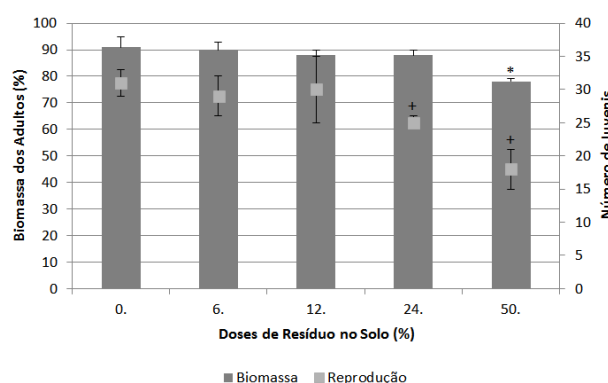
Do ponto de vista toxicológico, o referido valor de IGEO para o Pb e a elevada concentração de Zn obtida na fração mista merecem posição de maior atenção, devido à reconhecida toxicidade deste metais (Lukkari et al. 2005, Savard et al. 2007). Contudo, de forma geral, as concentrações de metais diminuíram para as frações mista e leve e, neste sentido, sugerem que o tratamento aplicado foi eficiente não somente na redução do teor de pirita, mas também de metais pesados, ratificando a primeira hipótese de trabalho. Outra constatação importante a ser ressaltada é que as concentrações de metais nas distintas frações se encontram muito acima dos valores encontrados por Cesar et al. (2013), que estudaram uma amostra de resíduo coletado em pilha ao céu aberto na bacia do Rio Urussanga (sul de SC). Entretanto, apesar das concentrações de metais terem sido mais baixas,

Cesar et al. (2013) relatam a ocorrência de toxicidade do resíduo para *Lactuca sativa* (alface) e *Daphnia similis* (cladócero de água doce).

3.2 BIOENSAIOS COM OLIGOQUETAS

A figura 1 apresenta os resultados dos bioensaios crônicos com *E. andrei* em misturas de diferentes proporções de solo e fração mista do resíduo. Os resultados indicam redução significativa da biomassa dos animais adultos para dosagem de 50% após 28 dias de exposição, sugerindo que os animais estavam em condições de estresse. Não houve mortalidade de organismos adultos após 28 dias de exposição em nenhuma das dosagens testadas. Os dados ainda indicam redução significativa da reprodução para as duas maiores dosagens testadas (24 e 50%), apontando um eventual comprometimento da perpetuação da espécie. Contudo, vale ressaltar que a ocorrência significativa de toxicidade crônica foi detectada somente para dosagens muito elevadas de resíduo do solo, e pode ter sido induzida pela escassez de alimento ou por mudanças na estrutura física do solo, e não necessariamente pela presença de metais ou geração de DAM.

Figura 1 – Variações da biomassa corporal de organismos adultos (após 28 dias de exposição) e número de juvenis de *Eisenia andrei* em bioensaio de reprodução. + = morte significativamente diferente do controle ($p < 0,05$). * = biomassa significativamente diferente do controle ($p < 0,05$; Kruskal-Wallis)



3.3 BIOENSAIOS COM COLÊMBOLOS

A figura 2 apresenta os resultados dos bioensaios crônicos com *F. candida*. Semelhantemente às minhocas, não houve morte significativa dos indivíduos adultos após os 28 dias de exposição. A menor dosagem testada indica um incremento da reprodução de colêmbolos, ou seja, em baixas dosagens de aplicação, aparentemente o

resíduo foi capaz de melhorar a desempenho dos animais. Efeitos significativos sobre a reprodução foram somente detectados para as duas maiores doses testadas (24 e 50%).

Figura 2 – Número de juvenis de *Folsomia candida* em bioensaio de reprodução. * = reprodução significativamente diferente do controle ($p < 0,05$; Kruskal-Wallis). * = biomassa significativamente diferente do controle ($p < 0,05$; Kruskal-Wallis)

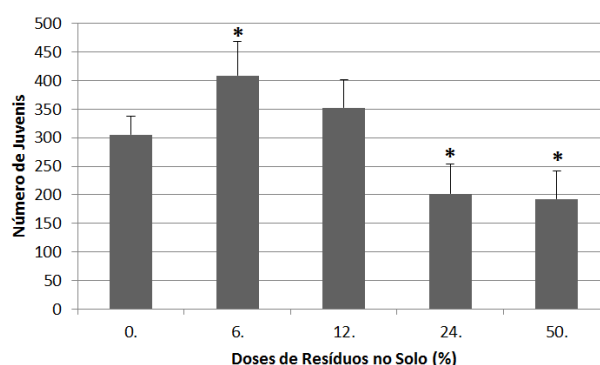


Tabela 1 - Determinação do pH (em água), do carbono orgânico total (COT), das concentrações totais de metais (mg/kg) nas frações mista e leve do resíduo de mineração de carvão, no resíduo antes do tratamento (alimentação) e comparação com os valores obtidos por Cesar et al. (2013) em resíduo coletado na região carbonífera sul catarinense.

Parâmetros	Alimentação	Fração Mista	Fração Leve	Cesar et al. (2013)
pH	3,80	4,60	4,71	3,40
COT (%)	8,1	6,6	37,2	-
Al (%)	11,1	11,0	9,5	-
Fe (%)	4,4	4,1	2,2	-
Mn (mg/kg)	72,0	73,1	53,5	-
Zn (mg/kg)	62,4	129,0	58,7	0,06
Cu (mg/kg)	28,5	27,0	21,6	2,70
Pb (mg/kg)	61,4	57,1	48,5	36,40
Ni (mg/kg)	20,5	21,2	18,4	-
Cr (mg/kg)	50,9	50,8	58,4	30,80

4 CONCLUSÕES

O tratamento aplicado foi, aparentemente, eficiente no sentido de reduzir as concentrações totais de metais pesado. Os dados bioensaios, tanto com minhocas como com colêmbolos, sugerem que a fração mista é de baixa toxicidade, e não oferece risco significativo à fauna de solo em cenário de disposição terrestre. Espera-se que estes dados possam contribuir ao manejo sustentável de resíduos de mineração de carvão, subsidiando a tomada de decisão em medidas de saúde pública e de controle da poluição ambiental.

5 REFERÊNCIAS

AMARAL-FILHO, J., SCHNEIDER, I.V.H., BRUM, I.A.S., MILTZAREK, G., SAMPAIO, C.H., SCHNEIDER, C.H. Caracterização dos rejeitos de carvão do módulo B da carbonífera Criciúma S.A. 2009. In: **Anais do XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Gramado (RS), CD-ROOM.

CETEM/CANMET. 2000. Projeto Conceitual Preliminar para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense. **Relatório Técnico** elaborado para o SIECESC (RT33/2000), CETEM/MCTI.

CASTILHOS, Z.C., BIDONE, E.D., CESAR, R.G., EGLER, S.G., BIANCHINNI, M., ALEXANDRE, N.Z., NASCIMENTO, T. 2010. Metodologia de monitoramento da qualidade das águas da Bacia Carbonífera Sul Catarinense: ferramenta para gestão em poluição ambiental. In: **Série Gestão e Planejamento Ambiental**. Rio de Janeiro: CETEM v.1, pp. 03-105

CESAR, R.G.; COELHO, M.B.; ALVARO, T.T.; COLONESE, J.P.; CASTILHOS, Z.C.; EGLER, S.G.; BIDONE, E.D.; POLIVANOV, H.; ALEXANDRE, N.Z. Disposição continental de resíduos de mineração de carvão: drenagem ácida, ecotoxicidade aguda e biodisponibilidade de metais. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, 2013, p. 17-22

CESAR, R.G.; NATAL-DA-LUZ, T.; BIDONE E. D.; CASTILHOS, Z.; POLIVANOV, H.; SOUSA, J.P. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological evaluation based on bioassays with

springtails and enchytraeids. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, 2015, p. 2916-2924

GARCIA, M. Effects of pesticides on soil fauna: Development of ecotoxicology test methods for tropical regions. In: VLEK, P.L.G. et al. (Eds.). **Ecology and Development Series**, v.19, Cuvillier Verlag Gottingen, 2004, p.282

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Soil quality — Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) — Part 2: Determination of effects on reproduction. **ISO 11268-2**. Geneve, Switzerland, 1998.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Soil Quality – Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants. ISO 11267. Geneva, Switzerland, 1999.

LUKKARI, T.; ASTSINKI, M.; VÄISÄNEN, A.; HAIMI, J. Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworms tests. **Applied Soil Ecology**, v.30, 2005, p.133-146

SAVARD, K., BERTHELOT, Y., AUROY, A., SPEAR, P.A., TROTTIER, B., ROBIDOUX, P.Y. Effects of HMX-Lead Mixtures on Reproduction of the Earthworm *Eisenia andrei*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 53, 2007, 351–358