

METODOLOGIA INTEGRADA PARA ESTIMAR A BIOCONCENTRAÇÃO DE METAIS EM OLIGOQUETAS NA DISPOSIÇÃO TERRESTRE DE REJEITOS DE CARVÃO

Renata C. J. ALAMINO¹; Ricardo G. CESAR²; Zuleica C. CASTILHOS^{3, 4}; Claudio L. SCHNEIDER⁵

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), ralamino@cetem.gov.br; ²Universidade Federal do Rio de Janeiro (LECOTOX/UFRJ), ricardogc.geo@gmail.com; ³Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), zcastilhos@cetem.gov.br; ⁴Universidade Federal Fluminense (PPG Geoquímica); ⁵Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), claudio@cetem.gov.br

RESUMO

O Centro de Tecnologia Mineral propõe um tratamento para os rejeitos de carvão de uma carbonífera sul catarinense na tentativa de tornar possível descartá-los sem a necessidade de sistemas de monitoramento contínuo. Tal tratamento consiste na separação de partículas pela densidade gerando 3 frações: pesada, mista e leve, contendo alto, médio e baixo teor de pirita, respectivamente. Este trabalho faz parte dos estudos que avaliam os riscos à biota pela disposição da fração mista sobre os solos. Aqui, uma nova metodologia, de balanço de massa, que integra a biodisponibilidade de metais na fração solúvel do solo e a eficiência de sua absorção pelo indicador biológico, está sendo proposta. A concentração dos metais Zn, Cu, Ni, Pb e Cr em solução foi obtida por meio de ensaios de lixiviação e, os fatores de bioacumulação, foram obtidos em bioensaios. Para o ensaio de lixiviação, a fração mista foi agitada com água tipo 2, na proporção de 1g:4mL por tempos estipulados e depois as amostras foram centrifugadas, filtradas e os lixiviados analisados por ICP-OES. A razão entre a concentração do metal no lixiviado e a concentração do metal no rejeito determinou o Fator de Lixiviação. Para a simulação da disposição terrestre, o rejeito foi misturado ao solo artificial nas proporções de 0, 6, 12, 25 e 50% (0% = solo puro) para a realização de bioensaios agudos com *Ensenia andrei*. Os Fatores de Bioconcentração dos metais foram obtidos por meio da razão entre a concentração do metal no organismo vivo e a concentração nas misturas, no solo artificial, ou no lixiviado. A avaliação da Eficiência de Absorção foi determinada com base na integração destes fatores, em um sistema fechado de balanço de massas, sendo considerada a concentração dos metais: na fração mista; no solo; na mistura rejeito_{25%}+solo; nos lixiviados; e nos tecidos biológicos. Os Fatores de Lixiviação demonstraram baixa biodisponibilidade, variando de 10^{-2} a 10^{-5} ($Ni > Zn > Pb > Cu = Cr$). A acumulação dos metais nos oligoquetas apresentaram distintos comportamentos, melhor explicados pela razão (metal/lixiviado) do que (metal/sólido), uma vez que o Fator de Acumulação para o lixiviado situa-se próximo da unidade (exceto para o Cr), enquanto que, para o sólido, varia entre 10^{-2} a 10^{-4} . Os resultados indicaram que o incremento de metais na mistura_{25%} (comparando-o ao solo puro) não se reflete nos tecidos dos oligoquetas nos bioensaios. O quociente entre os Fatores de Acumulação do lixiviado em relação ao solo artificial resultou valores abaixo da unidade, indicando que, na dose de 25%, os organismos assimilam os metais estudados em menor proporção. Por fim, os dados sugerem que os teores dos metais no lixiviado sejam utilizados para os cálculos de Fator de Bioconcentração, ao invés dos teores na matriz sólida, como é utilizado atualmente.

Palavras-chave: Metodologia integrada. Bioacumulação. Biodisponibilidade. Metais. Rejeito de carvão.

ABSTRACT

The Centre for Mineral Technology proposes a treatment for the coal tailings from a coal industry area in southeast Santa Catarina state in an attempt to make possible to dispose them without monitoring systems. Such treatment consists in the separation of particles by generating 3 density fractions: heavy, intermediate and light ones, containing high, medium and low pyrite content, respectively. This paper is part of the studies that assess the disposal of the intermediate fraction on soils and its risks to biota. A new mass balance methodology is suggested, where the bioavailability of metals in the soluble fraction of soil is integrated to the efficiency of its absorption by a biological indicator. The concentration of Zn, Cu, Ni, Pb and Cr in solution was obtained by means of leaching tests and bioaccumulation factors were obtained in bioassays. For leaching tests, intermediate fraction was mixed with type 2 water (1g:4mL) for predetermined times. Then, samples were centrifuged, filtered and leachate was analyzed by ICP-OES. Leaching Factors were calculated by the ratio between metal concentration in the leachate and in tailings. For land disposal's simulation, tailings were mixed with artificial soil in 0, 6, 12, 25 and 50% proportions (0% = pure soil) for

conducting acute bioassays with *Ensenia andrei*. Bioconcentration Factors were obtained by the ratio between the concentration of the metal in the living organism and the concentration in mixtures, artificial soil, or leachate. The evaluation of the Absorption Efficiency was determined based on the integration of these factors, in a closed system of mass balance, considering the concentration of metals in: mixed fraction; soil; mixture_{25%} (tailing:soil); leachate; and in biological tissues. Leaching Factors showed low bioavailability, ranging from 10^{-2} to 10^{-5} ($Ni > Zn > Pb > Cu = Cr$). The accumulation of metals in the oligochaetes presented different behaviors, better explained by the ratio (metal / leachate) than (metal / solid), since the Accumulation Factor for the leachate is close to the unit (except for Cr) while for the solid ranges from 10^{-2} to 10^{-4} . The results indicated that the increase of metals in the 25% mixture (compared to the pure soil) do not reflects in the tissues of the oligochaetes in the bioassays. The quotient between the Accumulation Factors of the leachate in relation to the artificial soil resulted in values below the unit, indicating that, at a dose of 25%, the organisms assimilate the metals studied to a lesser extent. Finally, data suggest that the metals contents in the leachate should be use for the Bioconcentration Factor calculations, instead of the solid matrix contents, as it is currently used.

Key Words: Integrated methodology. Bioaccumulation. Bioavailability. Metals. Coal tailings.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um recurso energético expressivo dentre as reservas nacionais de combustíveis fósseis, sendo responsável, em 2015, por cerca de 6% das fontes não renováveis da matriz energética brasileira e 4,5% da matriz elétrica (BRASIL, 2016). As reservas brasileiras são estimadas em 32 bilhões de toneladas distribuídas nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná.

A Bacia Carbonífera Catarinense compreende 34 municípios e ocupa uma faixa de, aproximadamente, 95 km de comprimento por 20 km de largura (HORBACH *et al.*, 1986) no sul do estado de Santa Catarina, correspondendo a 10% do seu território em superfície.

A produção efetiva do estado corresponde a 3,3 bilhões de toneladas, segundo dados do DNPM (2016), ou 43,7% da produção nacional. O consumo deste bem mineral se distribui nos setores: elétrico (80,3%), papel e celulose (4,8%), cerâmicos (4,5%), alimentos (3,6%), cimento e petroquímica (2,4%), siderurgia e metalurgia (1,7%), e outros (0,3%).

Apesar de sua exploração ter levado considerável desenvolvimento socioeconômico à região catarinense, a atividade também foi responsável pela gradativa degradação do meio ambiente. Por conta disto, a região sul de Santa Catarina foi decretada, em 1980, como a 14^a Área Crítica Nacional (BRASIL, 1980), sendo contabilizados cerca de 4.000 ha de áreas degradadas por rejeitos em decorrência da exploração e do beneficiamento do carvão mineral (CASSEMIRO *et al.*, 2004).

Sua extração pode ocorrer tanto em lavras a céu aberto quanto subterrâneas. Devido aos

diferentes tipos de gênese, existe a ocorrência de material inorgânico associado ao orgânico. Durante os processos de beneficiamento, há a separação dos materiais não desejáveis gerando rejeitos, de diferentes granulometrias, ricos em matéria mineral e pirita (FeS_2): os finos são direcionados para bacias de decantação e a água segue, por vezes, para corpos hídricos adjacentes, e os grossos são dispostos em áreas planas, ocasionalmente, em antigas cavas de mineração. A drenagem ácida de minas - DAM pode ocorrer em rejeitos ricos em pirita gerando H_2SO_4 com consequente acidificação de solos próximos aos rejeitos, podendo atingir os recursos hídricos (águas superficiais e subterrâneas) e impactar grande extensão territorial (CASTILHOS *et al.*, 2010).

Partindo das premissas acima, o CETEM propôs tratar o rejeito de carvão proveniente de uma carbonífera localizada na região sul catarinense. Tal tratamento consistiu na separação das partículas conforme sua densidade (AMARAL-FILHO *et al.*, 2009) gerando três frações: leve, mista e pesada (com baixo, intermediário e alto teor de pirita, respectivamente). A fração leve é basicamente composta por carvão e a pesada será utilizada na fabricação industrial de H_2SO_4 . Assim, neste trabalho, foi avaliada a fração mista, que além de ser a que apresenta maior volume de material é a de maior interesse ambiental, pois será a parte a ser disposta diretamente sobre os solos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é propor uma metodologia de balanço de massas para avaliar a interação do binômio (oligoquetas [indicador biológico de qualidade de solos] + metais), considerando os teores de

metais, a eficiência de absorção e os efeitos tóxicos, visando avaliar os riscos da disposição terrestre de um resíduo tratado de carvão.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a biodisponibilidade dos metais Zn, Cu, Ni, Pb e Cr na fração mista de um rejeito de mineração de carvão;
- Avaliar a capacidade de transferência dos metais contidos na fase solúvel do rejeito de carvão para os solos e ou corpos d'água;
- Apresentar uma nova metodologia de balanço de massas para integrar a disponibilidade dos metais na fração solúvel do solo e a eficiência de sua absorção pelo indicador biológico.

3 METODOLOGIA

3.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Para avaliar a capacidade de a água carrear os metais contidos no rejeito do carvão para os solos, nos quais eles rotineiramente são dispostos, ou para corpos d'água adjacentes, ensaios de lixiviação foram conduzidos no LECOMIN/CETEM.

Triplicatas da fração mista foram misturadas com água tipo 2 - na proporção 1g : 4mL - e levadas a um agitador orbital por períodos preestabelecidos de 1h, 24h, 48h e 72h. Ao final de cada período, as amostras foram separadas por meio de centrifugação seguida de filtração e as concentrações nos lixiviados foram determinadas por meio de ICP-OES.

3.2 BIOENSAIOS AGUDOS

Os bioensaios com organismos edáficos - *Ensenia andrei* - foram realizados no LECOTOX/UFRJ. O rejeito misto foi acrescido de solo artificial nas proporções de 0, 6, 12, 25 e 50% (0% = solo puro) para a realização de bioensaios agudos. Maiores detalhes podem ser vistos em Cesar *et al.* (2017).

3.3 METODOLOGIA INTEGRADA DE BALANÇO DE MASSAS

Para testar a metodologia do balanço de massas foram utilizados os resultados dos ensaios de

lixiviação associados aos fatores de bioacumulação de metais nos oligoquetas dos bioensaios nas doses 0% e 25% por serem razões em comum com as utilizadas no ensaio de lixiviação. Os Fatores de Bioconcentração dos metais foram obtidos por meio da razão entre a concentração do metal no organismo vivo e a concentração nas misturas, no solo artificial, ou no lixiviado.

Os Fatores de Lixiviação foram calculados como sendo a razão entre a massa de metal na saída da solução e a massa de metal na entrada do rejeito.

Os Fatores de Acumulação na biota foram calculados com base na razão entre a massa de metal presente no oligoqueta e a massa de metal na mistura rejeito + solo.

A avaliação da Eficiência de Absorção foi determinada com base na integração dos fatores acima, em um sistema fechado de balanço de massas, sendo considerada a concentração dos metais nas diferentes matrizes:

- Na fração mista;
- No solo;
- Na mistura rejeito_{25%} + solo;
- Nos lixiviados; e
- Nos tecidos biológicos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são mostrados os resultados dos fatores de bioacumulação obtidos nos bioensaios e também os valores de concentração dos metais obtidos no ensaio de lixiviação.

Tabela 1. Fatores de bioacumulação (FBC) e concentração (mg/L) dos metais nos lixiviados (LIX)

	Doses (%)	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr
FBC	0	1,58	0,22	0,15	0,1	0,49
	25	1,26	0,1	0,08	0,04	0,12
LIX	-	0,185	0,0005	0,005	0,088	0,0005

É possível notar que o Zn foi o elemento que apresentou a maior concentração no lixiviado, demonstrando maior mobilidade frente aos outros estudados. Em seguida tem-se Ni, Pb e de maneira análoga, Cr e Cu como os menos móveis.

Os FBCs > 1 indicaram altos teores de Zn biodisponíveis nas doses testadas. Segundo Lukkari *et al.*, (2005) *apud* Cesar *et al.*, (2013), trata-se de

um metal essencial que exerce papel fundamental no crescimento e desenvolvimento dos tecidos dos oligoquetas, e por este motivo, tais organismos tendem a fazer estoque deste elemento em situações de contaminação.

Os Fatores de Lixiviação variaram de 10^{-2} a 10^{-5} , o que demonstra a baixa biodisponibilidade dos metais avaliados no rejeito, apresentando a seguinte ordem: Ni > Zn > Pb > Cu = Cr.

A acumulação dos metais nos oligoquetas apresentaram distintos comportamentos. Apesar de distintos, eles têm em comum serem melhores explicados pela razão do metal no lixiviado (FA LIX) do que do metal na matriz sólida (FA MIX), uma vez que o Fator de Acumulação na biota para o lixiviado situa-se próximo da unidade, enquanto que, para a matriz sólida, varia entre 10^{-2} a 10^{-4} . A exceção é o Cr, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre os Fatores de Acumulação (FA) de metais na biota nas matrizes sólida e aquosa (lixiviado)

	FA MIX		FA LIX	
	0%	25%	0%	25%
Zn	1,14E-02	7,75E-03	1,98E+00	1,35E+00
Cu	1,59E-03	6,12E-04	2,14E+01	8,26E+00
Pb	1,08E-03	4,88E-04	3,09E+00	1,39E+00
Cr	3,54E-03	7,28E-04	8,99E+01	1,85E+01
Ni	7,22E-04	2,43E-04	4,37E-02	1,47E-02

Onde: FA MIX = Fator de Acumulação com base na razão massa de metal (oligoqueta_[0%, 25%] / mistura rejeito + solo); FA LIX = Fator de Acumulação com base na razão massa de metal (oligoqueta_[0%, 25%] / lixiviado_[0%, 25%])

Os resultados indicaram ainda que o incremento de metais na mistura_{25%}, quando comparado ao solo puro, não refletiu em um acréscimo nos tecidos dos oligoquetas testados nos bioensaios, como pode ser observado nos valores de Δ entre as doses testadas, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Massa de metal dos organismos utilizados nos bioensaios com misturas rejeito + solo

	M _{metal} E.A. MIX (g)				
	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni
Dose 0%	0,277	0,005	0,007	0,013	0,001
Dose 25%	0,266	0,004	0,006	0,007	0,001
Δ_{dose}	-0,011	-0,002	-0,001	-0,006	0,000

Onde: M_{metal} E.A. MIX = massa de metal presente no oligoqueta dos bioensaios nas misturas rejeito + solo

Um fator importante a ser levado em consideração é que a dose 0% no ensaio de lixiviação deve ser interpretada como o *background*, ou seja, como o solo puro, tal qual no bioensaio.

Assim, é possível destacar um Fator de disponibilidade: o quanto potencialmente passaria para a solução e, a partir dele, calcular a Eficiência de Absorção do que está disponível no lixiviado, por meio da razão entre o Fator de Assimilação e o de Disponibilidade (Tabela 4).

Tabela 4. Fatores de Assimilação (FA) e de Disponibilidade (FD) dos metais na biota e no lixiviado, e Eficiência de Absorção (FA/FD) nas doses 0% e 25%

	Dose	Zn	Cu	Pb	Ni	Cr
FA	0%	1,1E-02	1,6E-03	1,1E-03	7,2E-04	3,5E-03
FD		1,4E-01	2,5E-04	2,3E-03	2,4E-02	1,4E-04
FA/FD		8,2E-02	6,3E+00	4,8E-01	3,0E-02	2,5E+01
FA	25%	7,7E-03	6,1E-04	4,9E-04	2,4E-04	7,3E-04
FD		9,3E-02	2,5E-04	2,5E-03	4,4E-02	2,5E-04
FA/FD		8,4E-02	2,4E+00	2,0E-01	5,5E-03	2,9E+00

Por fim, os quocientes dos resultados da Eficiência de Absorção resultaram valores abaixo da unidade, indicando que, na dose_{25%}, os organismos assimilam os metais estudados em menor proporção do que no solo puro (*background*). Estes resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Eficiência de Absorção dos metais pela biota nas doses 0% e 25% e Quociente de Absorção (Q_{dose})

	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr
Dose 0%	8,2E-02	4,8E-01	6,3E+00	3,0E-02	2,5E+01
Dose 25%	8,4E-02	2,0E-01	2,4E+00	5,5E-03	2,9E+00
Q _{dose}	1,0E+00	4,1E-01	3,9E-01	1,8E-01	1,2E-01

É possível observar que o Zn é absorvido na mesma proporção da solução, mostrando igual eficiência em ambas as doses testadas. Porém, Cu e Pb mostraram decréscimo de quase 50% em relação ao *background*; Ni decresceu 6 vezes e Cr, quase 10 vezes.

Isto quer dizer que os oligoquetas testados não absorveram toda a carga de metal disponibilizada em solução, mesmo com incremento de dose, o que sugere haver um sistema de saturação na absorção destes metais.

5 CONCLUSÕES

Os dados obtidos sugerem que os teores dos metais no lixiviado sejam utilizados para os cálculos de Fator de Bioconcentração, ao invés dos teores na matriz sólida, como é utilizado atualmente.

O Zn foi o único metal absorvido em solução de forma análoga em ambas as doses, enquanto todos os demais metais mostram decréscima eficiência de absorção em solução, com o incremento de dose.

Os resultados sugerem um sistema de saturação na absorção destes metais, de modo que o incremento de dose não seja responsável por uma contaminação da biota e do meio onde estão inseridas.

Assim, o tratamento proposto pelo CETEM parece ser ambientalmente eficaz. Porém, para a conclusão final sobre sua eficácia ainda é necessária a integração dos resultados com os demais testes que estão sendo conduzidos no Centro.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL-FILHO, J.; SCHNEIDER, I.; BRUM, I.; MILTZAREK, G.; SAMPAIO, C.; SCHNEIDER, C. Caracterização dos rejeitos de carvão do módulo B da Carbonífera Criciúma S.A. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios. **Anais...** Gramado, RS, Brasil. 2009.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Decreto 85.206/1980. Dispõe sobre as medidas de prevenção e controle da poluição industrial.

_____. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2016**: Ano base 2015 /

Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2016. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf>

CASSEMIRO, E.; ROSA, L.; CASTRO NETO, J.L. O passivo ambiental da região carbonífera do sul de Santa Catarina. **Anais...** In: XXIV Encontro Nac. de Eng. de Produção - Florianópolis, SC, Brasil. 03 a 05 de nov de 2004. ENEGEP 2004.

CASTILHOS, Z.C. et al. **Metodologia para o monitoramento da qualidade das águas da bacia carbonífera sul catarinense**: ferramenta para a gestão em poluição ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

CESAR, R.G. et al. Ecotoxicidade e biodisponibilidade de metais em solos impactados por rejeitos industriais em Queimados, RJ, Brasil. São Paulo, UNESP, **Geociências**, v. 32, n. 4, p. 600-610, 2013.

CESAR, R.G. et al. Bioensaios com invertebrados de solo para avaliação da ecotoxicidade crônica associada ao tratamento de resíduos de mineração de carvão. In: **V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**. Criciúma, SC, Brasil. 2017. CBCM 2017.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2015. Brasília: DNPM, 2016.

HORBACH, R. et al. Geologia. In: **BRASIL**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento de Recursos Naturais. Vol. 33, Folha SH 22, Porto Alegre e parte das folhas SH 21 e SI 22 Lagoa Mirim. Capítulo 1. Rio de Janeiro, 796p. 1986.

LUKKARI, T. et al. Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworms tests. **Applied Soil Ecology**, v.30, p.133-146, 2005.