

AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE OURO COM BASE EM BIOENSAIOS COM OLIGOQUETAS EDÁFICOS

ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF GOLD MINING WASTES IN BASED ON BIOASSAYS WITH ERTHWORMS

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Aluno de Graduação da Química Industrial, 10º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2016 a Julho de 2017

passosfabiano_vl@hotmail.com

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Geoquímica Ambiental, D.Sc.

zcastilhos@cetem.gov.br

Ricardo Gonçalves Cesar

Orientador, Geoquímica Ambiental, D.Sc.

ricardogc.geo@gmail.com

Fernanda Arruda Nogueira

Orientadora, Química, D.Sc.

fnogueira@iq.ufrj.br

RESUMO

Resíduos de flotação e de cianetação oriundos do beneficiamento de ouro são frequentemente armazenados em barragens e contam com elevada concentração de metais tóxicos. Este trabalho propõe a avaliação ecotoxicológica destes rejeitos em cenário de disposição em Latossolo, com base em bioensaios agudos e de fuga com oligoquetas edáficas (*Eisenia andrei*). O bioensaio foi realizado conforme protocolo padrão (ISO). Os metais foram determinados por ICP-OES. Foram testadas: (i) uma amostra de fração sólida do rejeito de flotação (FSF); (ii) uma amostra da fração sólida do rejeito de cianetação (FSC); e (iii) uma amostra da fração líquida do resíduo sólido de cianetação (FLC). Os resultados indicam alta toxicidade da FSC em cenário de disposição terrestre, com morte e perda significativa de biomassa dos animais a partir da dosagem de 15%. Por outro lado, a toxicidade da FSC foi baixa, mesmo para efeitos subletais (fuga ou evitamento). Os teores de metais e As na FLC indicam teores de Cu, As, Al e Fe acima daqueles preconizados pelo CONAMA 357/2005. Contudo, o bioensaio agudo revelou ausência de efeitos letais significativos para testes com o Latossolo umedecido somente com a FLC, sugerindo baixa toxicidade.

Palavras chave: minhocas, Latossolo, ecotoxicidade, bioensaios.

ABSTRACT

Flotation and cyanidation wastes from gold processing are often stored into dams and have high concentrations of toxic metals. This work proposes the ecotoxicological evaluation of these wastes in scenario of disposal in Ferralsols, using acute and avoidance bioassays with earthworms (*Eisenia andrei*). The bioassay was performed according to standard protocol (ISO). Metal contents were determined by ICP-OES. The following samples were tested: (i) solid fraction of the flotation waste (FSF); (ii) solid fraction of the cyanidation waste (FSC); and (iii) liquid fraction of the cyanidation waste (FLC). The results showed high toxicity in mixtures of soil with FSC, with significant mortality and biomass loss up to 15% dosage applied onto soil. On the other hand, the toxicity of the FSC was low, even when evaluating sublethal effects (avoidance responses). The contents of As, Cu, Fe and Al in the FLC were higher than the limits defined by CONAMA 357/2005. However, the acute bioassays revealed the absence of significant mortality when this waste was added to soil.

Keywords: earthworms, ferralsol, ecotoxicity, bioassays.

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento do minério de ouro envolve etapas de separação físico-química e química. Nas etapas de flotação e de cianetação são adicionados reagentes orgânicos e sais de cianeto, que promovem a concentração de metais pesados, descartados como rejeito de processo. Esses contaminantes, uma vez liberados ao ambiente, podem causar efeitos nocivos à saúde de ecossistemas de solo. Estes resíduos contêm altos teores de metais pesados e de compostos a base de cianeto, capazes de causar danos à saúde do ecossistema. Portanto, avaliações prognósticas acerca do risco ecológico associado ao rompimento acidental de barragens contendo esses rejeitos são de suma relevância à definição de planos de ação, monitoramento e mitigação de impactos ambientais.

Estudos prévios com a fração sólida de resíduos de flotação e cianetação coletados em barragens indicaram a ocorrência de efeitos tóxicos agudos do resíduo de cianetação para minhocas da espécie *Eiseniaandrei* (Passos *et al.*, 2016), tornando extremamente importante à execução de estudos de detalhamento da ecotoxicidade. Para o resíduo de flotação, Passo *et al.*, (2016) indicaram baixa toxicidade aguda para *E. andrei* em cenário de disposição em Latossolo, e sugerem a realização de testes complementares para a confirmação da baixa toxicidade.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho propõe a avaliação ecotoxicológica de resíduos de mineração de ouro oriundos dos processos de flotação e cianetação, com base em bioensaios agudos e de fuga com *Eiseniaandrei*.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras

Duas amostras de rejeito provenientes dos processos de beneficiamento da mineração de ouro, uma da flotação e outra da cianetação, foram encaminhadas para o estudo (as mesmas estudadas por Passos *et al.* 2017). A amostra de rejeito da cianetação foi homogeneizada por 30 min com 10 litros de água e coletados 6 litros para a preparação. A fração líquida foi separada da fração sólida por filtragem. As amostras de rejeito foram dispostas em bandejas de aço inoxidável e secas em estufa a 50°C. Após a secagem, foram desagregadas manualmente com o uso de um rolo liso, peneiradas em a2 mm, homogeneizadas em pilha cônica e prismática e quarteadas para obtenção de alíquotas. Portanto, para avaliação ecotoxicológica foram enviadas: (i) uma amostra de fração sólida do rejeito de flotação (FSF); (ii) uma amostra da fração sólida do rejeito de cianetação (FSC); e (iii) uma amostra da fração líquida do resíduo sólido de cianetação (FLC).

3.2. Bioensaio Agudo com Oligoquetas Edáficas (*Eiseniaandrei*)

A toxicidade aguda da FSF para *E. andrei* já foi avaliada por Passos *et al.*, (2017), os quais indicaram baixos níveis de mortalidade de animais mesmo para elevadas dosagens (50%) do resíduo em Latossolo. Portanto, para esses bioensaios, foram testadas somente a FSC e a FLC. O bioensaio foi baseado nos procedimentos descritos em ISO (1998), e consistiu na exposição de organismos adultos de peso semelhante (variando entre 250 e 600mg) a 500g de mistura de solo com resíduo, com umidade ajustada para 40-60% da capacidade máxima de retenção de água (CRA). Após 14 dias de exposição, sob temperatura ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) controlada e ciclos de luz-escurecimento (16h-8h), foram avaliadas a morte e a perda de biomassa dos organismos sobreviventes. A dose de resíduo capaz de causar a mortandade de 50% dos organismos foi obtida a partir da análise de PriProbit.

As dose de FSC aplicadas ao Latossolo (a classe de solo mais abundante no Brasil) foram baseadas nos resultados de Passos *et al.*, (2017), que indicaram ausência de mortalidade para doses $\geq 10\%$ e mortalidade de quase 100% dos organismos em 30%. Sendo assim, foram aplicadas as dosagens de 15 e 25%, visando o detalhamento da toxicidade aguda. No caso da fração líquida do resíduo, a umidade do Latossolo (previamente seco à temperatura ambiente) foi ajustada com o próprio rejeito, com base no intervalo de 40-60% da CRA (ISO, 1998).

3.3. Bioensaio de Fuga com Oligoquetas Edáficas (*Eiseniaandrei*)

O ensaio de fuga foi realizado utilizando caixas plástica de dimensões definidas (20cm de comprimento, 12cm de altura, e 5cm largura), divididas em duas seções de mesma área (ISO, 2008) com o auxílio de um divisor plástico. Uma seção é preenchida com o solo-teste (solo acrescido de resíduo) e a outra com solo não contaminado (Latosolo puro). Após a remoção deste divisor, dez (10) organismos adultos de peso semelhante são introduzidos na interface entre os solos. O teste foi executado com 5 réplicas, sob temperatura controlada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) e foto-período de luz: escuridão (16:8h). Após 48 horas de exposição, foi verificado o número de animais no solo-controle e no solo-teste. Quando mais de 80% dos organismos evitam o solo-teste, considera-se que o solo possui “função de habitat limitada” (ISO, 2008).

3.4. Determinação de Metais Pesados

A determinação da concentração total de metais pesados foi realizada com base em solubilização ácida composta ($2\text{HF}:1\text{HClO}_4:1\text{HNO}_3$) e determinação em Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação de Metais Pesados

A determinação de pH e de metais tóxicos na FLC (Tabela 1) revelou a ocorrência de não-conformidades em relação à legislação brasileira para qualidade de água doce (Classe 2) (CONAMA 357/2005). Neste sentido, vale destacar a concentração de Cu, Al, Fe e As se mostraram mais de 200 mil vezes, 40 vezes, nove vezes e mais de 30 vezes acima do proposto por CONAMA 357/2005, respectivamente. Dentre os referidos elementos, vale destacar o As, um metaloide de elevada toxicidade e cuja forma hexavalente é potencialmente carcinogênica. Outro aspecto importante é que a FSC é majoritariamente composta por assembleias minerais sulfeto-metálicas (Passos *et al.*, 2016), que funcionam como fonteslixiviantes de metais tóxicos para a FLC.

Tabela 1: Determinação de pH e das concentrações totais de metais na frações líquida do resíduo de cianetação (FLC).

Parâmetro	FLC	Parâmetro	FLC
pH	6,0	Pb (mg/L)	< 0,02
Al (mg/L)	4,40	As (mg/L)	0,34
Fe (mg/L)	2,20	Cr (mg/L)	< 1,0
Zn (mg/L)	0,014	Cd (mg/L)	< 1,0
Cu (mg/L)	183,0	Hg (mg/L)	< 0,010

As concentrações na FSC, descritas em Passos *et al.* (2016), foram ordens de grandeza maiores do que aquelas encontradas para a FLC. É importante salientar que as concentrações de metais encontradas na FSC estão muito acima dos valores estipulados pelo CONAMA 420/2012, para qualidade de solos.

4.2. Bioensaios com Oligoquetas Edáficas (*Eiseniaandrei*)

Os resultados referentes ao estudo de detalhamento da toxicidade aguda da FSC estão demonstrados na Figura 1, integrados aos dados compilados de Passos *et al.* (2016) para as dosagens de 10, 30 e 50%. Os resultados indicam um incremento da mortalidade e da perda de biomassa dos organismos com o aumento de dose de resíduo no solo, indicando alta toxicidade. A CL50 ficou estimada em 27,6% (os dados não permitiram estimar o intervalo de 95% de confiança). A partir da dosagem de 15%, a perda de biomassa e a mortalidade se mostraram significativas (Kruskall-Wallis, $p < 0,05$).

Apesar das relativas elevadas concentrações de As e Cu na FLC, o bioensaio agudo com o emprego deste rejeito líquido *in natura* (dose de 100%, isto é, solo umedecido somente com o rejeito) revelou a ausência de mortalidade e de variação significativa da biomassa corporal dos

organismos-teste, indicando baixa toxicidade aguda. Neste sentido, vale lembrar os solos tem a capacidade de atenuar a potencial tóxico e a biodisponibilidade de metais em solução. No caso do Latossolo utilizados neste trabalho, salienta-se que o mesmo é de mineralogia essencialmente caulinitica e apresenta abundância de oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Cesar *et al.*, 2014), fases minerais com capacidade de promover o sequestro geoquímico de metais.

O bioensaio de fuga com *E. andrei* em misturas de Latossolo com a FSF revelou a ausência de evitamento (*avoidance*) significativa, sendo a distribuição dos organismos aleatória, mesmo para maior dosagem aplicada (50%), sugerindo baixa toxicidade. Vale lembrar que Passos *et al.*, (2006) avaliaram a toxicidade aguda da FSF, e encontraram níveis insignificantes de mortalidade de *E. andrei*. O indicador fuga ou evitamento é, via de regra, mais sensível do que a morte (Cesar *et al.*, 2014) e, portanto, os resultados ratificam a baixa toxicidade da FSF em cenário de disposição terrestre. Neste momento, encontram-se em andamento os bioensaios de fuga com doses não letais da FSC e FLC, de modo a verificar a ocorrência potencial de efeitos subletais aos oligoquetas edáficos.

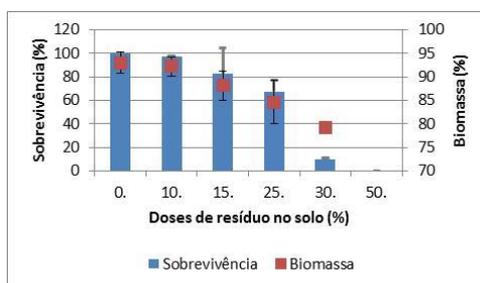


Figura 1: Sobrevivência e biomassa dos adultos de *Eisenia andrei* em bioensaio agudo em misturas de Latossolo com a fração sólida do resíduo de cianetação (FSC).

5. CONCLUSÕES

Os bioensaios mostram alta toxicidade para a FSC em cenário de disposição terrestre e, por outro lado, baixa toxicidade para a FLC. Ainda, o potencial tóxico da FSF foi baixa, mesmo quando considera-se efeitos subletais (fuga ou evitamento). Em trabalhos futuros, ensaios de lixiviação de metais e bioensaios com artrópodes edáficos serão realizados para uma avaliação mais ampla e consistente do risco ecotoxicológico.

6. AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa, aos colegas do LECOTOX (IGEO-UFRJ) e aos orientadores pela parceria.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CESAR, R.; Natal-Da-Luz, T.; Sousa, J. P.; Colonese, J.; Bidone, E.; Castilhos, Z.; Egler, S.; Polivanov, H. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological effects on earth worms. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 1487-1497, 2013.
- 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). 2008. Avoidance Test for Testing the Quality of Soils and the Toxicity of Chemicals – Part 1: Test with Earthworms (*Eisenia foetida*). Geneva, ISO.
- PASSOS, F. A. M; Nogueira, F. A.; Castilhos, Z. C.; Cesar, R. G. Avaliação ecotoxicológica e teores de metais pesados associados à disposição terrestre de resíduos de mineração de ouro. **Anais da 7ª Semana de Integração Acadêmica da UFRJ, 2016.**