

# **Avaliação ecotoxicológica da eficácia de tratamentos de resíduos de mineração e perfuração de poços de petróleo**

## **Ecotoxicological evaluation of waste treatment effectiveness from mining and oil drilling activities**

**Tamine Martins Roldão**

Bolsista Capacitação Institucional, Bióloga, MSc.

**Silvia Gonçalves Egler**

Supervisora, Bióloga, MSc.

### **Resumo**

O objetivo do presente estudo é avaliar a eficácia de tratamentos para disposição adequada e/ou aproveitamento de resíduos de mineração de carvão e de perfuração de poços terrestres de petróleo, através de ensaios ecotoxicológicos. Para atender ao objetivo, foram realizados ensaios agudos e crônicos com organismos aquáticos e terrestres e de fuga com oligoquetas. O resíduo bruto da amostra de carvão foi mais tóxico que o tratado em todos os ensaios realizados. O mesmo ocorreu nos ensaios realizados com as amostras de cascalho de perfuração, onde as amostras processadas na Secadora Fase 1 se mostraram mais tóxicas que aquelas da Secadora Fase 2. Os tratamentos realizados nas amostras testadas foram eficazes para a redução da toxicidade, no entanto, as análises realizadas até o presente momento demonstraram que os resíduos tratados ainda causam efeitos tóxicos nos organismos testados.

**Palavras chave:** resíduos de mineração de carvão; resíduos de perfuração de poços terrestres de petróleo; avaliação ecotoxicológica; tratamento de resíduos.

### **Abstract**

The aim of this study is to evaluate the effectiveness of treatments for proper disposal and/or utilization of coal mining waste and onshore oil drilling wells wastes through ecotoxicological tests. To meet the goal, acute and chronic tests on aquatic and terrestrial organisms were performed as so as avoidance tests with oligochaets. It was identified that coal raw residue sample is more toxic than the treated one in all the trials. The same occurred in the tests performed with drill gravel samples, where samples of processing Phase 1 Dryer were more toxic than those of Phase 2 Dryer. The treatments performed on the samples tested were effective in reducing toxicity, however, the analysis conducted to date have shown that treated wastes still cause toxic effects on tested organisms.

**Keywords:** coal mining waste; onshore oil wells drilling waste; ecotoxicology evaluation; waste treatment.

## 1. Introdução

A maioria dos resíduos de origem urbana, industrial e agrícola tem os rios, oceanos e solos como destino final, por serem considerados meios ideais para a limpeza, dispersão e depósito dos resíduos. Esta grande diversidade de atividades, gera efluentes e resíduos sólidos complexos e diversos que degradam o ambiente e interferem na saúde humana das gerações atuais e futuras.

No caso da indústria minero-metalúrgica os efluentes e resíduos apresentam altos teores de metais associados ao metal principal e de compostos orgânicos utilizados nos processos de recuperação do metal de interesse. A preocupação da indústria mineral com a preservação do meio ambiente, deriva do fato que as atividades de lavra e processamento mineral serem compostas por diversas etapas com potencial de contaminação.

Já no processo de perfuração de poços de petróleo e gás, são gerados dois tipos de resíduos: fluidos de perfuração (óleos sintéticos ou naturais, água, ar, gás ou uma mistura destes componentes) e cascalhos ou cavacos de perfuração (dos diferentes tipos de rochas). Ambos os resíduos passam por processos de tratamento para recuperação de compostos que possam ser reutilizados e para a redução do potencial tóxico.

No Brasil, diversas leis e normas vêm orientando a geração, tratamento e descarte de resíduos. Entre elas, a Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) que passou a exigir das empresas com potencial poluente, a autodeclaração da qualidade de seus efluentes, incluindo a avaliação ecotoxicológica. A Resolução CONAMA 420 (BRASIL, 2009), estabelece valores orientadores de qualidade do solo baseados em avaliações de risco ecológico e para a saúde humana.

## 2. Objetivos

Avaliar a eficácia de tratamentos para disposição adequada e/ou aproveitamento de resíduos de mineração de carvão e perfuração de poços terrestres de petróleo. Para esta avaliação serão aplicadas metodologias ecotoxicológicas com o uso de bioindicadores.

## 3. Material e Métodos

O resíduo de carvão mineral e o solo referência são provenientes da mineradora Carbonífera Criciúma S.A., SC, da unidade UM II Verdinho, que possui um módulo B de rejeitos de carvão ROM (*Run of Mine*) lavrado, proveniente do processo de beneficiamento. O carvão bruto foi cominuído a  $- 2 \text{ mm} + 0,710 \text{ mm}$  e em polpa a 30% de sólidos foi processado em Espiral Concentrado (vazão 18 L/min). A amostra estudada possui massa específica de  $2,5866 \text{ g/cm}^3$ . O cascalho estudado é proveniente de Unidade de Perfuração localizada no Recôncavo Baiano, BA. A lama que sai do poço, fluido misturado com sólidos (camadas estratigráficas) desmontados pela broca, é submetida a processos de separação dos sólidos em equipamentos como peneiras e centrifugas verticais e horizontais, que separam sequencialmente os materiais mais grosseiros até os mais finos. O material estudado foi proveniente de "Secadoras" de duas camadas estratigráficas (F1 e F2).

Para a realização dos ensaios com organismos aquáticos, foi preparado um solubilizado 1:4 na proporção resíduo:água deionizada. Após agitação manual por 5 minutos a solução deixada em repouso por sete (7) dias, em temperatura até 25°C (ABNT 10006 - ABNT, 2004). Após este período o sobrenadante foi retirado com pipeta, filtrado em membrana de nylon de 45 µm e armazenado em frascos de polietileno. Foram medidos: pH, Oxigênio Dissolvido (O.D.), alcalinidade total, cloro residual total, dureza, condutividade e salinidade.

Os ensaios agudos com *Daphnia similis* (microcrustáceo planctônico de água doce) foram realizados segundo a norma ABNT-NBR 12713 (ABNT, 2009), onde 20 indivíduos jovens (6-24 h), por concentração-teste e controle, distribuídos em quatro réplicas com cinco indivíduos cada, foram expostos a diluições da amostra (100%, 50%, 25%, 12,5%, 12,25%, 6,25 e 3,12%) por um período de 48 horas sob temperatura de 21 °C e sem iluminação nem alimento. Para diluição das amostras e para o controle foi utilizado o meio MS (ABNT, 2009) utilizado na cultura dos organismos. Os parâmetros pH e Oxigênio Dissolvido (OD) foram monitorados no início e no final dos ensaios para cada concentração-teste e controle. Ao final do ensaio os organismos mortos ou imóveis foram contabilizados e os resultados expressos em: CE(I)<sub>50</sub> (48h) – a concentração (efetiva mediana) do agente tóxico que causou imobilidade ou letalidade a 50% dos organismos testados.

A metodologia adotada para o ensaio crônico com *Pseudokirchneriella subcapitata* (microalga unicelular de água doce) seguiu a norma ABNT-12648 (ABNT, 2011), onde é avaliado o crescimento da população da alga exposta por 96 horas às mesmas concentrações do ensaio de *D. similis*. Os ensaios foram realizados na temperatura de 23 ± 2°C, iluminação contínua de 3500 lux (± 10%) e velocidade de agitação contínua de 130 rpm. O ensaio foi realizado em triplicata de 100 mL e um inoculo inicial de 3 x 10<sup>5</sup> células/mL da microalga. Para diluição das amostras de solubilizado e para o controle, foi utilizado o meio LC Oligo utilizado na cultura dos organismos. Ao final do teste, as biomassas (densidade celular) das réplicas foram obtidas através da leitura espectrofotométrica a 675 nm. A biomassa do inoculo inicial foi subtraída daquelas obtidas após 96h e o efeito no crescimento foi analisado comparando a biomassa nas soluções-teste com a do controle. O resultado foi expresso em concentração de inibição 50% (CI<sub>50</sub>, 96h), que corresponde à concentração que causa inibição no crescimento de 50% das algas com relação ao controle ou Porcentagem de Inibição (%I), utilizando a fórmula:

$$IC = \frac{\text{m\u00e9dia do controle} - \text{m\u00e9dia da amostra}}{\text{m\u00e9dia do controle}} \times 100$$

O programa utilizado para o cálculo da toxicidade aguda foi o Trimmed Spearman Karber e para a toxicidade crônica o Interpolação gráfica. Para os testes estatísticos foi utilizado o programa Statistica 12.0.

Os ensaios com amostras sólidas, seguiram a metodologia específica para o oligoqueta *Eisenia andrei* (minhoca) onde os organismos foram expostos a diferentes concentrações (80%, 40%, 20%, 10% e 5%) da amostra de resíduo de carvão mineral e cascalho, que foram obtidas com a adição de solo referência (REF = solo da área sem contaminação) à amostra, além de um controle composto apenas por solo referência e solo artificial tropical (SAT = 70% de areia fina, 20% de caulim e 10% de pó de casca de coco; pH 6,0 ± 0,5). Os resultados foram obtidos através da observação dos seguintes efeitos: mortalidade, fuga ou efeitos sub-letais (perda de peso).

No ensaio de toxicidade aguda (14 dias) a metodologia adotada seguiu a norma ABNT NBR 15537 (2014) baseando-se na avaliação da sobrevivência ou efeitos sub-letais (perda de peso), dos 30 indivíduos, em três réplicas de 10 organismos, expostos as cinco concentrações das amostras estudadas. Os ensaios foram mantidos em temperatura de  $20 \pm 2$  °C, fotoperíodo 16h luz e 8h escuro e sem alimentação. Após o término do ensaio, as minhocas sobreviventes foram contabilizadas, lavadas com água deionizada, secas, pesadas e deixadas por 24h purgando o conteúdo intestinal, em meio úmido. Em seguida foram novamente lavadas e mortas por congelamento, liofilizadas, macerados em graal de porcelana e enviadas para análise química.

Os ensaios de fuga ou evitamento seguiu a norma ABNT NBR 17512-1 (2011) que permite uma avaliação da toxicidade das amostras através da observação do comportamento de fuga de 10 organismos adultos expostos concomitantemente a dois tipos de solo em caixas plásticas de 2L, de um lado o solo referência e do outro a amostra. Foi realizado também um ensaio duplo controle que consiste em solo controle artificial ou de referência em ambos os lados. As condições de ensaio foram: temperatura de  $20 \pm 2$  °C, iluminação de 16h luz e 8h escuro e sem alimentação. Após 48h o número de organismos sobreviventes em cada tipo de solo foi contado. O comportamento de fuga foi expresso pela determinação das porcentagens de efeito por diluição e calculado pela equação:

$$\text{Evitamento (expresso em porcentagem)} = \frac{\text{número de minhocas no solo controle (por réplica ou diluição)} - \text{número de minhocas no solo-teste (por réplica ou diluição)}}{\text{número total de minhocas no ensaio}} \times 100$$

Ao final do ensaio são realizados testes estatísticos para comparação entre duas amostras independentes (amostra e controle). Com estes resultados é possível calcular a  $CE_{50}$ . Nas análises do ensaio duplo é aplicado um teste de hipóteses para verificação da diferença entre as médias.

#### 4. Resultados Preliminares e Discussão

Os valores do pH dos solubilizados com os resíduos de carvão bruto e tratado foram 2,88 e 3,17, respectivamente, valores estes fora dos limites de tolerância dos organismos testados (6,0 a 9,0) inviabilizando a realização dos ensaios. Portanto, os pHs das soluções-teste foram ajustados próximos da neutralidade. Porém, este ajuste causou a precipitação de alguns íons presentes na solução, especialmente os que se mantêm dissolvidos em pHs abaixo de 6,0 (SOUZA *et al.* 2015) aumentando a turbidez das amostras. O solubilizado de cascalho de perfuração de poços terrestres de petróleo apresentou pH neutro a básico (7-9).

Os ensaios de *D. similis* com o solubilizado do resíduo de carvão tratado com pH ajustado não causaram mortalidade em nenhuma das concentrações, a cor da solução ficou alaranjada, evidenciando precipitação dos íons não solúveis no pH testado, provavelmente tornando-os biologicamente indisponíveis para os organismos.

Foram realizados três ensaios agudos com o solubilizado de resíduo de carvão bruto com pH ajustado a 6,0 com consequente coloração alaranjada da solução: 1º ensaio apresentou mortalidade de 100% em todas as concentrações do solubilizado com decaimento progressivo do pH nas maiores concentrações, demonstrando que o solubilizado além de tóxico seu pH ácido também ocasionou mortalidade; 2º ensaio, a sobrevivência dos

organismos diminuiu gradativamente com o aumento da concentração, possibilitando o cálculo da  $CE_{50}$  (13,02%, IC 95% = 10,95-15,48), e o pH se manteve próximo a 6,0; 3º ensaio com filtração do solubilizado, para retirada do precipitado, e o pH se manteve próximo a 6,0, possibilitando o cálculo da  $CE_{50}$  (18,60%, IC95% = 16,90-18,60), maior que a do 2º ensaio, o que expressa que o processo de filtração reduziu a toxicidade do solubilizado, porém não houve a remoção de alguns elementos tóxicos e mesmo com pH próximo a neutralidade a amostra ainda tem potencial para causar danos para a biota.

Nos ensaios com *P. subcapitata* naturalmente o pH aumenta no final devido ao metabolismo algáceo, o que pode precipitar elementos dissolvidos, e a turbidez decorrente pode limitar a entrada de luz na amostra prejudicando o crescimento algáceo. No ensaio com o solubilizado do resíduo tratado de carvão mineral não filtrado a toxicidade observada ( $CI_{50}$  18,86%) foi maior comparada ao ensaio com o solubilizado filtrado ( $CI_{50}$  36,12%). Neste caso, o fenômeno pode ser explicado não apenas pela remoção de substâncias tóxicas da amostra durante a filtração, mas também pela presença da turbidez. Como nos ensaios com *D. similis*, a filtração da amostra não foi suficiente para remover a ação tóxica do solubilizado.

No ensaio com resíduo bruto com solubilizado não filtrado a  $CI_{50}$  37,32% e o pH aumentou nas maiores concentrações e no resíduo filtrado a  $CI_{50}$  4,56% e o pH diminuiu nas maiores concentrações, chegando a 2,69 na amostra de 100% de resíduo. O aumento do pH precipitou elementos tóxicos dissolvidos, que ficaram não biodisponíveis enquanto que a redução vertiginosa foi fator preponderante para a toxicidade.

Como observado nos ensaios com *Daphnia*, o ajuste do pH foi necessário para a realização dos ensaios devido aos limites de tolerância dos organismos testados (pH de 6 a 9), demonstrando que o potencial de formação da drenagens ácidas de minas (DAM) não diminuiu no resíduo tratado. O efeito do pH teve influencia em todos os ensaios realizados com o solubilizado, no entanto, na maioria dos ensaios esta influência foi reduzida com a filtração da amostra. Mesmo que esta filtração tenha retirado algumas substâncias da amostra, em sua maioria, as amostras continuaram apresentando toxicidade em concentrações abaixo da concentração de 50% de solubilizado.

Nos ensaios de toxicidade aguda com *D. similis* realizados com os solubilizados do resíduo da “Secadora” Fase 1 e Fase 2, a Fase 1 foi mais tóxica ( $CE_{50}$  46,65% - IC95% = 56,76%–8,35%) do que a Fase 2, onde apenas a concentração de 100% do solubilizado causou efeito agudo em 35% dos organismos expostos. Este resultado pode ser devido a diferenças nas camadas estratigráficas atingidas durante a perfuração.

Nos ensaios de toxicidade crônica com *P. subcapitata* com o solubilizado do resíduo de cascalho Fases 1 e 2 as  $CI_{50}$  não foram calculadas devido a pequena diferença entre controle e a concentração de 100%. As porcentagens de inibição (%I) foram maiores nas concentrações de 100% de solubilizado, onde na F1 a porcentagem de inibição do crescimento varia de 15,02% até 64,36%, da menor para a maior concentração, enquanto na F2 esta relação foi de 8,42% até 49,51%.

Os resultados dos ensaios crônicos com os solubilizados das fases F1 e F2 do resíduo de cascalho corroboraram os ensaios agudos com as mesmas amostras, com F1 sendo mais tóxico que F2.

Nos ensaios agudos de 14 dias realizados com o resíduo de carvão e com a minhoca *Eisenia andrei*, os indivíduos depositados nas réplicas das diluições de resíduo bruto 80%, 40% e 20% não penetraram nas amostras como esperado, e sim evitaram o contato com a superfície, tentando fugir dos recipientes-teste, mas acabaram morrendo nas horas seguintes sobre a superfície das réplicas. A CE<sub>50</sub> obtida foi de 8,56% (IC95% 7,65 – 9,59). Este resultado indica toxicidade aguda deste resíduo em concentrações acima de 10%. O ensaio realizado com o resíduo tratado não foi tóxico aos organismos em nenhuma das diluições testadas. Efeitos subletais foram observados como a perda de peso acima de 20%, nas duas diluições resíduo:solo testadas. No entanto, a redução de peso foi maior nas amostras de resíduo bruto quando comparado às amostras de resíduo tratado. Esses resultados evidenciam a eficácia do tratamento realizado no resíduo bruto para redução da quantidade de pirita (FeS<sub>2</sub>), levando a maior sobrevivência no resíduo misto.

Apenas um ensaio de toxicidade aguda foi realizado com o cascalho da Fase 1, mas os resultados não foram conclusivos e um novo ensaio deve ser realizado.

Nos ensaios de fuga realizados com os dois tipos de resíduo de carvão, bruto e tratado, os organismos apresentaram comportamento diferenciado, com aumento da porcentagem de organismos (30 a 100%) e de fuga (50 a 100%) no solo controle nas amostras com resíduo bruto, a partir da concentração 10% de resíduo. Enquanto que no resíduo tratado apresentaram resposta negativa, evitando o solo controle e se deslocando (85 a 100% dos organismos) para as amostras e porcentagens zero ou negativas de fuga (- 50 a 70%), a partir da concentração 5%. A ausência de organismos em solo controle é classificada como 0% de fuga (ABNT, 2011). Este comportamento de resposta negativa evidencia que o resíduo tratado não provoca evitamento pelos organismos. Esta resposta significa que as concentrações de substâncias tóxicas no resíduo tratado não foram suficientes provocar a fuga do resíduo analisado. No entanto, esta resposta não significa que o resíduo tratado não causaria efeitos nos organismos expostos a ensaios crônicos, uma vez que a exposição de longo prazo potencializaria os efeitos tóxicos da amostra.

Os resultados obtidos nos ensaios agudos com o solubilizado foram semelhantes aos obtidos nos ensaios com os resíduos sólidos onde foi observada toxicidade em concentrações acima de 10%.

Com o intuito de complementar os resultados apresentados no presente estudo, estudos futuros sobre a contribuição de contaminantes decorrentes da adição do resíduo bruto e tratado ao solo referência nas diferentes diluições:solo referência (Fator de Contaminação – FC) e a biodisponibilidade dos elementos traços para as minhocas (Fator de Bioacumulação – FBA), serão realizados após análise química das diluições e dos organismos sobreviventes/diluição.

## 5. Conclusão

A toxicidade aguda e crônica avaliada nos diferentes organismos testados diminuiu no resíduo de carvão mineral tratado em comparação com o bruto. A dificuldade no ajuste do pH das amostras de solubilizado e o impacto do pHs fora da faixa de sobrevivência dos organismos, por si só, são suficientes para demonstrar que a DAM causa um impacto direto nos corpos receptores e águas subterrâneas. No entanto esta conclusão não invalida a toxicidade dos compostos dos solubilizados, uma vez que mesmo nas amostras em que o controle do pH foram alcançados o solubilizado ainda se mostrou muito tóxico. A turbidez das amostras com solubilizado observada após ajuste de pH é passível de influenciar também a entrada de luz no ambiente. Podemos então, inferir que a disposição direta destes resíduos no ambiente pode ser altamente prejudicial para a biota local.

As amostras de cascalho de perfuração de petróleo das Fases 1 e 2 que passaram pela etapa da Secadora para remoção do fluido de perfuração apresentaram toxicidade para organismos aquáticos. A toxicidade das amostras de cascalho foi mais evidente na amostra da Fase 1. Este resultado pode ser devido a diferenças nas camadas estratigráficas atingidas durante a perfuração.

Ensaio futuros serão realizados com as fases da Secadora e Centrífuga.

## 6. Agradecimentos

À M.Sc. Silvia. Egler, pela supervisão durante o período da bolsa e pelos conhecimentos transmitidos a mim, à D.Sc. Danielly Magalhães pelo apoio, aos meus companheiros de laboratório pela assistência prestada durante a elaboração dos ensaios. Ao CETEM - Centro de Tecnologia Mineral - pela estrutura fornecida e ao MCTIC – Ministério da Ciência Tecnologia, Inovação e Comunicação em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 10006 - **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, ABNT, 2004. 7 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 12.713. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, ABNT. 2009. 23 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 12.648. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)**. Rio de Janeiro, ABNT. 2011. 28 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 17512-1. **Qualidade do solo - Ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento**. Parte 1: Ensaio com minhocas (*Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*). Rio de Janeiro, ABNT. 2011. 32 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 15537. **Ecotoxicologia terrestre – Toxicidade aguda – Método de ensaios com minhocas (Lumbricidae)**. Rio de Janeiro, ABNT. 2014. 17 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005**. 27 p.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. 20 p.