

Avaliação da biodisponibilidade de metais pesados em solos impactados por mineração de chumbo utilizando bioensaios com oligoquetas e vegetais

Marianna Barbosa da Silva

Bolsista de Iniciação Científica, Ciências Biológicas, UFRJ

Silvia Gonçalves Egler

Orientadora, Bióloga, M. Sc.

Ricardo Gonçalves Cesar

Co-orientador, Geógrafo, M. Sc.

Resumo

A região do Vale do Rio Ribeira do Iguape está localizada a sudeste do Estado de São Paulo e a nordeste do Estado do Paraná. A extração de chumbo, zinco e prata nesta região iniciou-se no começo do século XX, e embora as atividades de mineração tenham sido extintas, parte dos rejeitos não foram devidamente descartados, de modo que perdura até os dias atuais como fonte de contaminação. Deste modo, este estudo se propôs a avaliar a toxicidade de alguns solos da região, que foram afetados pelo passivo das minas. Para tal, foram realizados diferentes ensaios ecotoxicológicos com alguns oligoquetas e vegetais, na tentativa de mensurar os possíveis efeitos desses xenobiontes aos ecossistemas terrestres. Sendo assim, a análise dos resultados nos permitiu constatar que as propriedades naturais dos solos, assim como a característica física do rejeito, estão intimamente relacionadas com a sobrevivência dos organismos. Além disso, ajudou a corroborar a importância dos bioensaios na avaliação da contaminação ambiental.

1. Introdução

No ano de 1991, a UNESCO intitulou a região do Vale do Rio Ribeira do Iguape como patrimônio socioambiental e cultural da humanidade. Essa região está localizada entre os Estados de São Paulo e Paraná, estendendo-se ao longo de 28.306 quilômetros quadrados, abrangendo aproximadamente 11.191 hectares no Paraná e 17.115 hectares em São Paulo. A localidade é de suma importância ecológica, já que abriga 23% dos 7% da Mata Atlântica remanescentes. Portanto, trata-se da maior área contínua de Mata Atlântica do Brasil.

A região também é conhecida pela grande exploração de minérios sulfetados até o século passado. A atividade de mineração causa diversos danos ao meio ambiente, pois o seu desenvolvimento implica em remoção da vegetação, exposição do solo a processos erosivos, poluição do ar entre outros (Mechi & Sanches, 2010). A extração na região do Vale do Ribeira, que era principalmente de chumbo, zinco e prata, teve início no começo do século XX, e seu fim em 1996 com o fechamento da refinaria Plumbum e das últimas minas (Cunha, 2003). Contudo, ainda que a exploração tenha sido extinta, grande parte dos passivos oriundos desta atividade não recebeu destino final adequado, e passaram a atuar como fonte de contaminação, causando sérios danos à saúde humana (principalmente os trabalhadores das minas) e aos ecossistemas aquáticos e terrestres adjacentes (Cunha, 2003; Paoliello et al, 2002). Neste sentido, a maior parte dos referidos estudos privilegiaram análises de águas fluviais, sedimentos e solos, que subsidiaram o mapeamento da contaminação por metais pesados (Corsi & Lamdim, 2002; Fernandes & Calijuri, 2002). Por outro lado, estudos com o intuito de avaliar a toxicidade simultânea desses rejeitos para o ecossistema (sobretudo o terrestre) ainda se fazem necessários.

Sendo assim, bioensaios se apresentam como uma alternativa interessante na avaliação da toxicidade ambiental, por meio do monitoramento de efeitos letais e sub-letais nos organismos teste (Neuhauser et al., 1985). Em avaliações de risco ecológico, distintos organismos terrestres (oligoquetas, colembolas, vegetais) e aquáticos (algas, poliquetas, microcrustáceos e peixes) são utilizados como biondicadores, de modo a abranger diferentes níveis tróficos e diagnosticar os impactos nos ecossistemas.

No caso dos solos, o emprego de oligoquetas como organismo teste está baseado no papel fundamental que desempenham na macro-pedofauna, visto que eles possuem a capacidade de modificar características físicas e químicas do solo; servem de alimento para diversas espécies de animais (elo importante da cadeia trófica terrestre); representam a maior parte da biomassa do solo (quando existentes); seu tecido de preenchimento (celoma) possui elevado potencial de acumulação de metais pesados (Liu et al., 2005); e pela abundante presença em solos tropicais e temperados (Nahmani et al., 2007).

Vegetais também se apresentam como um bom modelo de estudo na avaliação da qualidade dos solos, já que retiram diretamente dos solos (através das raízes) os nutrientes de que necessitam. Além disso, são a base das teias tróficas dos ecossistemas (produtores). Deste modo, são passíveis de atuar como porta de entrada dos contaminantes nas teias tróficas. E assim como os oligoquetas, os vegetais também tem a capacidade de alterar as propriedades físicas (estrutura, porosidade, permeabilidade) e químicas (pH, teor de nutrientes) do solo.

O presente estudo tem por objetivo avaliar e mapear a toxicidade dos solos em algumas das regiões onde ocorreram atividades de mineração e beneficiamento na bacia do Rio Ribeira do Iguape. Neste sentido, propõe-se uma avaliação sistemática da ecotoxicidade dos solos afetados pelos rejeitos dessas minas, utilizando bioensaios agudos com oligoquetas e vegetais, organismos amplamente utilizados como bioindicadores de qualidade dos solos.

2. Materiais e Métodos

2.1 Amostragem e preparação dos materiais

As amostras de solo analisadas foram coletadas nos municípios de Apiaí (24° 30' 32'' S, 48° 50' 34'' W, 925 m altitude) e Adrianópolis (24° 39' 25'' S, 48° 59' 27'' W, 154 m altitude), nos estados de São Paulo e Paraná, respectivamente, em localidades previamente definidas com base na literatura (Cunha, 2003). Contudo, nesta primeira fase de estudo, somente amostras das áreas que receberam diretamente parte dos rejeitos da refinaria Plumbum (Figura 1 A e B) e livre de contaminação (solo referência) foram analisadas. O processo utilizado pela Plumbum para extração do chumbo foi sinterização por ustulação da galena mais redução do sinter.

O processamento das amostras de solo para o uso nos bioensaios seguiu as etapas de secagem a temperatura ambiente, peneiramento com malha de 2 mm, quarteamento em pilhas alongadas e armazenagem em sacos plásticos.



A



B

Figura 1. A- Refinaria Plumbum desativada; B- Resíduo (escuro) e aterro de cobertura.

2.2 Análises químicas totais e caracterização mineralógica

Amostras do resíduo, do aterro sobre os resíduos e do solo referência foram analisadas no Serviço de Caracterização Química do CETEM, para os totais dos metais: As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, por Absorção Atômica com Chama e Espectrofotometria de Emissão Ótica (ICP-OES), e para Hg total no Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) do CETEM, por Absorção Atômica acoplada a técnica de Termodesorção. A caracterização mineralógica qualitativa do resíduo foi executada utilizando a técnica de Difração de Raio-X, no Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM.

2.3 Testes de toxicidade aguda com *Eisenia andrei* e *Lactuca sativa*

Os oligoquetas (*Eisenia andrei*) usados como organismo-teste são oriundos da cultura do Laboratório de Ecotoxicologia (LECOMIN) do CETEM. O procedimento laboratorial adotado para o teste de toxicidade aguda seguiu a norma ASTM (2004). Nos ensaios foram utilizadas 600 g de cada amostra-teste e o controle sem contaminação, em triplicata, sendo a umidade ajustada para 45% com a adição de água destilada. O teste teve duração de 14 dias e a reposição da umidade foi realizada a cada 3 dias. Inicialmente, foram realizados testes preliminares com os oligoquetas, no qual o resíduo moído e na forma *in natura* foi acrescido em solo artificial. O solo artificial foi preparado segundo as recomendações de ASTM (2004, Anexo A.2) e Garcia (2004), 70% de areia, 20% de caulim e 10% de pó de casca de coco. A dose inicial de rejeito foi de 6%, e para as demais concentrações seguiu-se uma progressão do valor inicial. O mesmo intervalo de concentrações obtido com 0 e 100% de letalidade foi repetido com o solo referência.

As sementes de alface (*Lactuca sativa*) utilizadas nos experimentos de germinação foram adquiridas de acordo com a recomendação da norma ISO 17126 (2005), ou seja, são livres de agrotóxicos e foram previamente selecionadas para o teste por peneiramento para homogeneização de tamanho. O experimento foi conduzido com 100 g do solo referência acrescido das doses de resíduo moído e na forma *in natura*, previamente estabelecidas nos testes agudos com *E. andrei* (doses que causaram 0 e 100% de letalidade aos oligoquetas em exposição aguda). Quatorze sementes de alface foram distribuídas uniformemente e o conjunto umedecido com água destilada; a seguir, 90 g do meio de cobertura (areia grossa) foram adicionados. O ensaio foi realizado em triplicata; a uma temperatura de 20 °C; duração de cinco dias, sendo que nos dois primeiros os ensaios foram mantidos no escuro e nos demais em fotoperíodo de 16 h luz/8 h escuro.

3. Resultados e Discussão

3.1 Análises químicas totais e caracterização mineralógica

As análises químicas revelaram altas concentrações dos metais presentes na amostra do resíduo (exceto para Hg, Tabela 1), superiores aos valores orientadores para Intervenção, exceto para Cr, sugeridos em CETESB (2005). Para as amostra do aterro, Cu, Hg e Ni apresentaram valores inferiores a Prevenção e no solo referência, inferiores ao valor de Referência, exceto para Pb (CETESB, 2005).

Tabela 1: Teores de metais pesados na amostra do resíduo ustulado e solo referência (*background*) coletados no vale do Rio Ribeira do Iguape, incluindo a comparação com os valores orientadores para qualidade de solos da CETESB (2005).

| Elemento | Amostras (mg/kg, * = %) | | | Valor orientador (mg/kg) | | |
|----------|-------------------------|-----------------|--------|--------------------------|-----------|-------------|
| | Resíduo | Solo Referência | Aterro | Referência | Prevenção | Intervenção |
| As | 0,22* | < 0,33 | 17,33 | 3,5 | 15 | 35-150 |
| Cr | 385 | 30,6 | 94,33 | 40 | 75 | 150-400 |
| Cu | 0,26 * | 9,2 | 54,08 | 35 | 60 | 200-600 |
| Hg | 0,0425 | 0,0245 | 0,05 | 0,05 | 0,5 | 12-70 |
| Ni | 178 | 9,3 | 26,80 | 13 | 30 | 70-130 |
| Pb | 4,8 * | 30,8 | 458,18 | 17 | 72 | 180-900 |
| Zn | 15,9 * | 19,9 | 0,16 * | 60 | 300 | 450-2000 |

Nos difratogramas obtidos de diferentes frações do resíduo foram encontrados os seguintes minérios: magnetita, wüstita, siderita, quartzo, muscovita e caulinita (Figura 2). Guimarães & Sígolo (2008) analisaram este mesmo resíduo e indicaram: i) o predomínio da fração areia (muito grossa – 40,90% e grossa – 40,90%); ii) alta densidade real de 3,877 g/cm³ decorrentes dos altos teores de Fe, Pb e Zn; iii) composição rica em Fe, Si e Ca e um caráter magnético importante (possivelmente devido à abundância de magnetita). Os referidos autores ainda quantificaram altos teores médios de Pb (34018,00 mg/kg), Zn (118004,33 mg/kg), Cu (2730,33 mg/kg) e Cr (214,17 mg/kg), porém, nos testes de lixiviação (ataque ácido) o teor obtido de chumbo no lixiviado foi muito menor (0,46 mg/kg), indicando baixos níveis potenciais de biodisponibilidade. Os autores realizaram os testes de lixiviação (ABNT 10.005/87) para uma simulação da liberação dos contaminantes para o meio ambiente.

3.2 Testes de toxicidade aguda com *Eisenia andrei* e *Lactuca sativa*

O teste de toxicidade aguda com oligoquetas nos permitiu constatar que as propriedades intrínsecas dos solos são de suma importância na biodisponibilidade do xenobionte à biota. Tal fato pode ser constatado ao se observar a letalidade dos oligoquetas no solo artificial e no solo referência acrescidos do resíduo na forma *in natura* (Figura 3).

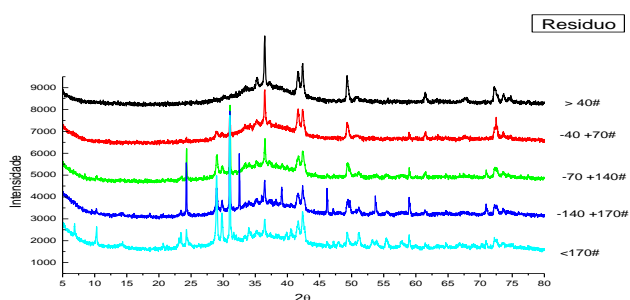


Figura 2: Difratoformas de Raio- X das diferentes frações granulométricas do resíduo.

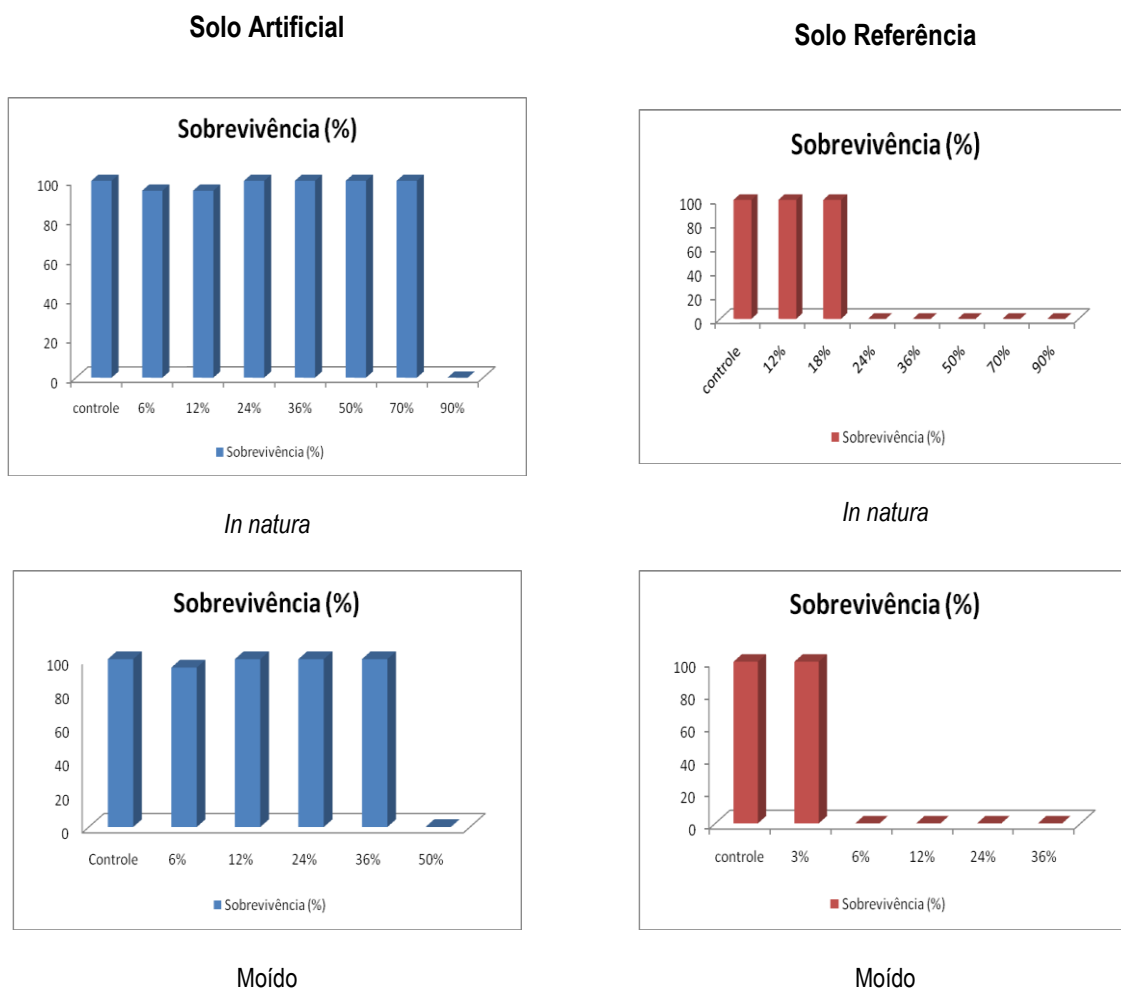


Figura 3. Sobrevivência dos oligoquetas nas diferentes combinações de solo e aspectos físicos do resíduo.

Outro fator relevante foi a característica física do rejeito (*in natura* e moído) na letalidade dos organismos, onde o resíduo moído causou letalidade maior nos oligoquetas.

Isso pode estar relacionado ao fato de que nessas condições o rejeito tem maior superfície de contato com a solução do solo, quando comparado ao rejeito na forma *in natura*. Sendo assim, uma vez que, no caso dos oligoquetas, a principal via de exposição à contaminação é a cutânea (Vijver et al., 2003), os metais em solução

correspondem à fração geoquímica de maior relevância em termos de transposição de contaminantes para estes organismos.

Em relação ao aterro coletado sobre o resíduo, não se observou efeitos significativos na sobrevivência dos oligoquetas (100% de sobrevivência nas amostras testadas), embora apresente contaminação por metais (Tabela 1). Provavelmente, embora em altas concentrações, estes metais devem estar pouco biodisponíveis, conforme previamente indicaram os ensaios de lixiviação executados por Guimarães & Sigolo (2008). Por outro lado, deve-se considerar que, em cenários futuros, atuações mais efetivas do intemperismo sobre as assembléias minerais poderão liberar estes metais sob formas químicas mais disponíveis, potencializando a toxicidade e a disseminação da contaminação ambiental.

Os resultados referentes aos bioensaios agudos com *L. sativa* demonstraram que nenhuma das doses testadas do rejeito (incluindo aquela que provocou a mortalidade de 100% dos oligoquetas) foi capaz de inibir de forma significativa a germinação desta hortaliça. Esta observação ressalta a importância da execução de testes ecotoxicológicos com o emprego de diferentes organismos, bem como a heterogeneidade da ecotoxicidade associada aos diferentes receptores ecológicos considerados em análises de risco. Neste caso, a biota edáfica parece estar mais vulnerável à contaminação do que as plantas, cuja fração potencialmente biodisponível depende basicamente dos íons na solução do solo ou adsorvidos sobre a superfície de argilominerais. Por outro lado, a translocação potencial de metais das raízes para as folhas não pôde ser investigada com este teste agudo, tornando extremamente importante a execução de ensaios crônicos de crescimento e avaliação dos riscos associados à ingestão humana de hortaliças contaminadas.

3. Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente trabalho evidenciou a importância dos bioensaios na tentativa de se avaliar contaminação ambiental e suas possíveis implicações aos ecossistemas. A realização de bioensaios com organismos de diferentes níveis tróficos permitem avaliações mais consistentes da contaminação e da sensibilidade dos diferentes organismos-teste.

Aspectos como, composição e características do solo, densidade dos resíduos e granulometria, entre outros, têm grande influência na migração dos xenobiontes para a solução do solo e drenagem local, influenciando na biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados nos ecossistemas.

Em trabalhos futuros, serão quantificados os metais nos oligoquetas sobreviventes nos testes, de modo a avaliar a bioconcentração ou bioacumulação dos contaminantes por esses organismos.

4. Agradecimentos

Ao CNPq, pela bolsa concedida, aos meus orientadores, a S. França pelo apoio para a realização da viagem de coleta, a L.C. Bertolino pelo auxílio nas análises dos difratogramas e aos colegas do LECOMIN.

5. Referências Bibliográficas

- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). **Standard Guide for Conducting Laboratory Soil Toxicity or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm *Eisenia fetida* and the Enchytraeid Potworm *Enchytraeus albidus***. ASTM – E 1676, 2004
- CETESB (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL). **Decisão de Diretoria no. 195 de 2005**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: dezembro/2005.
- CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. Fluvial transport of lead, zinc and copper contents in polluted mining regions. **Environmental Geology**, v. 41. p.. 833-841. 2002.
- CUNHA, F.G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 125f. Dissertação (Mestrado em Geociências) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 2003.
- FERNADES, D.G.; CALIJURI, M.C. Comparação entre os teores de matéria orgânica e as concentrações de nutrientes e metais pesados no sedimento de dois sistemas lóticos do vale do Ribeira do Iguape, SP; **Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal**. v.5. p.24-40. 2008.
- 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, 282 p.
- GUIMARÃES, V.; SIGOLO, J.B. Associação de Resíduos da Metalúrgica com Sedimentos em Suspensão - Rio Ribeira do Iguape. **Geologia, USP, série Científica**, v. 8,no. 2, p.1-10. 2008.
- LIU, X.; CHENGXIAO, H.; ZHANG, S. Effects on earthworm activity on fertility and heavy metals bioavailability in sewage sludge. **Environment International**, v. 31, p. 874-879, 2005.
- MECHI,A.; SANCHES, D. L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo . **Estudos Avançados** [online]. v.24, n.68, p.209-220,2010
- NAHMANI, J.; HODSON, M.E.; BLACK, S. A Review of Studies Performed to Assess Metal Uptake by Earthworms. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 402-424, 2007.
- NEUHAUSER, E.F.; LOEHR, R.C.; MILLIGAN, D.L.; MALECKI, M. R. Toxicity of metals to the earthworms *Eisenia foetida*. **Biology and Fertility of Soils**, v. 1, p. 149-152, 1985.
- PAOLIELLO, M.M.B.; CAPITANI, E. M.; CUNHA, F. G.; MATUSO, T.; CARVALHO, M.F.; SAKURA, A.; FIGUEIREDO, B. Exposure of Children to Lead and Cadmium from a Mining Area of Brazil. **Environmental Research**. Section A88, p. 120-128, 2002.
- ISO (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION). Soil quality – Determination of the effects of pollutants on soil flora – Screening test for emergence of lettuce seedlings (*Lactuca sativa* L.). ISO 17126, 7p. 2005.
- VIJVER, M.G.; VINK, J.P.M.; MIERMANS, C.J.H.; GESTEL, C.A.M. Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. **Soil Biology & Biochemistry**, v.35, p.125-132, 2003.