

XXIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

QUANTIFICAÇÃO E SOLUBILIDADE DE Cr-VI EM TALUDE DE PILHA DE ESTÉRIL SOB EXPERIMENTO DE REVEGETAÇÃO E POTENCIAL TOXICIDADE AQUÁTICA EM CASO DE ESCOAMENTO SUPERFICIAL

Eduardo Cyrino Oliveira-Filho¹; Daphne Heloisa de Freitas Muniz²;

Leide Rovênia Miranda de Andrade³

RESUMO – Os resíduos da mineração de níquel apresentam uma mistura complexa composta por diversos metais. Pesquisas anteriores mostram quantidades significativas de Cr total e Cr-VI, nos resíduos produzidos pela mineração de níquel, principalmente no pó de calcinação e na escória de redução, além do substrato chamado de estéril, mantido a céu aberto e sem avaliação de seus possíveis impactos. Esse substrato é utilizado posteriormente na recuperação vegetal de áreas mineradas. O objetivo desse trabalho foi quantificar os teores de Cr-VI em substrato de talude em pilha de estéril sob revegetação, em área de mineração, bem como determinar sua solubilidade em meio aquoso e seu potencial tóxico para peixes. Os resultados obtidos mostraram quantidades significativas de Cr-VI na pilha de estéril em processo de revegetação, além de evidenciar que a presença de plantas reduz as quantidades de Cr-VI no substrato. O Cr-VI se mostrou solúvel em água sendo encontrado em quantidades maiores na base do talude do que nas áreas superiores. De qualquer modo, quando extraído em solução aquosa os valores encontrados foram menores do que as concentrações tóxicas para peixes disponíveis na literatura. Dados para outras espécies devem ser observados pois existe a potencial periculosidade.

ABSTRACT– Nickel mining wastes present a complex mixture composed by several metals. Previous research has shown significant amounts of Cr and Cr-VI in the waste produced by pyrometallurgical extraction of nickel, mainly in the calcination dust and in the reduction slag, in addition to the so-called sterile substrate, kept on the soil and without evaluation of its potential impacts. The sterile substrate is used in the recovery of vegetation in mining areas. The objective of this work was to quantify the levels of Cr-VI in the sterile substrate used in the revegetation of mining areas, as well as to determine its solubility in aqueous solution and its potential toxicity to freshwater fish. Results obtained showed significant amounts of Cr-VI in the pile of sterile substrate under revegetation process, besides showing that the presence of plants reduces the amount of Cr-VI in the soil. Cr-VI showed to be soluble in water being found in larger amounts at the base of the pile in recovery than in the upper areas. However, when extracted in aqueous solution the values found were lower than the toxic concentrations for fish available in the literature. Data for other species should be observed because there is a potential environmental hazard.

Palavras-Chave – Mineração, Ecotoxicologia, Química Ambiental

¹Embrapa Cerrados, Rodovia BR 020, Km 18, Planaltina–DF, 73310-970, Brazil, 61-3388-9894, E-mail: eduardo.cyrino@embrapa.br

²Embrapa Cerrados, Rodovia BR 020, Km 18, Planaltina–DF, 73310-970, Brazil, 61-3388-9857, E-mail: daphne.muniz@embrapa.br

³Embrapa Cerrados, Rodovia BR 020, Km 18, Planaltina–DF, 73310-970, Brazil, 61-3388-9951, E-mail: leide.andrade@embrapa.br

INTRODUÇÃO

A mineração em escala industrial é uma atividade que causa impactos significativos principalmente em função da geração de seus resíduos considerados importantes fontes de degradação ambiental (McKinnon, 2002).

No Brasil a atividade de mineração tem grande importância econômica, sobretudo pelo fato de estarem nesse país, grandes complexos de rochas ultramáficas, que dão origem à exploração de vários metais, entre os quais o níquel (Raous *et al.*, 2013). Os resíduos da mineração de níquel apresentam uma mistura complexa composta por diversos metais (Oliveira-Filho *et al.*, 2010). Em geral, os materiais ultramáficos contêm altos teores de Cromo (Cr), até 125.000 mg. kg⁻¹ (Shanker *et al.*, 2005), e tais concentrações nos resíduos dos processos produtivos, incluindo resíduos de processos e de lavra, geram risco potencial para a contaminação por Ni e Cr nos solos circundantes, águas subterrâneas e águas superficiais próximas (Raous *et al.*, 2013).

O cromo (Cr) é um elemento que pode existir em seis estados de valência: 0, II, III, IV, V e VI, que representam o número de ligações que o átomo é capaz de realizar. A forma trivalente (Cr-III) e a hexavalente (Cr-VI) são as mais comuns encontradas no ambiente. O cromo trivalente é a forma mais estável e seus compostos são muitas vezes insolúveis em água. Já o cromo hexavalente é a segunda forma mais estável, e o mais tóxico. Muitos dos seus compostos são hidrossolúveis tendo o Cr-VI a capacidade de passar facilmente através das células de um organismo, onde exerce toxicidade pela sua redução para Cr-V, IV e III. A maior parte do Cr-VI presente no ambiente é originária de atividades antrópicas (WHO, 1988).

Pesquisas anteriores mostram quantidades significativas de Cr total e Cr-VI, nos resíduos produzidos pela mineração de níquel (Oliveira-Filho *et al.*, 2010; Raous *et al.*, 2010), principalmente no pó de calcinação e na escória de redução. Todavia, o solo chamado de estéril, derivado da lavra e escavação de solos profundos para a retirada do níquel, é mantido a céu aberto e sem avaliação de seus possíveis impactos, já que, posteriormente tende a ser utilizado na recuperação vegetal de áreas mineradas.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi quantificar os teores de Cr-VI em pilha solo estéril utilizado na revegetação de áreas mineradas, bem como determinar sua solubilidade em meio aquoso e seu potencial tóxico para peixes e invertebrados de água doce.

METODOLOGIA

Para a realização desse estudo foram coletadas em torno de 1 Kg de amostra em cada um dos pontos previamente definidos. As amostras foram retiradas de um talude de pilha de substrato

estéril na área da mineradora Anglo American em Barro Alto – GO, e que se encontra em fase de revegetação pelo grupo de pesquisa da Embrapa Cerrados, há 36 meses.

Os pontos amostrados foram definidos como Base do Talude, Substrato Estéril sem Semeadura (T1) e Substrato Estéril com Coquetel de Sementes de 13 Espécies Nativas Combinada com Espécies de Adubo Verde (T4), conforme apresentado na Figura 1.

Nesse contexto, foram realizadas coletas de amostras compostas, todas na profundidade de 10 centímetros com retirada de todos os pontos marcados na Figura 1.

O teor do material biodisponível é aquela fração do contaminante na água intersticial ou nas partículas do solo que se encontra disponível para contato com o organismo receptor. O método de extração utilizado tende a detectar a fração trocável de Cr-VI, que é aquela que não está fortemente ligada ao solo.

Para extrair a fração biodisponível de Cr-VI das amostras foi seguido um procedimento proposto por Gheju *et al.* (2009). Transferiu-se 5,00 gramas de solo seco ao ar para tubos de polietileno. Adicionou-se 50 mL de solução 0,005 M de KH_2PO_4 e 0,05 M de K_2HPO_4 , agitou por 5 minutos a 200 rpm, deixando em equilíbrio durante um período de 24 horas. Em seguida, centrifugou-se a suspensão do solo a 2500 rpm durante 15 minutos. Após, foi adicionado 1,0 mL do reagente 1,5-difenilcarbazida a 8,0 mL do extrato do solo. A concentração de Cr-VI nos extratos aquosos foi medida pelo método colorimétrico 1,5-difenilcarbazida, com base no complexo roxo formado por Cr-VI na presença de 1,5-difenilcarbazida. A cor é totalmente desenvolvida após 20 min e a absorbância medida a 540 nm usando um espectrofotômetro.



Figura 1 – Pontos de coleta de amostras para testes de quantificação e solubilidade em água do Cromo VI.

Para avaliar a solubilidade aquosa do Cr-VI do solo estéril, as amostras coletadas foram misturadas em água reconstituída para ensaios com peixes na proporção de 100 gramas de solo para 1 litro de água e agitadas durante 96 horas. Após o término da agitação a solução foi mantida por uma hora para descanso. Em seguida foi retirada uma alíquota de 8 mL de cada amostra e adicionado 1,0 mL do reagente 1,5-difenilcarbazida. A concentração de Cr-VI nos extratos aquosos foi medida pelo método colorimétrico 1,5-difenilcarbazida, Cr-VI conforme metodologia descrita anteriormente.

Cabe ressaltar que a água reconstituída é padronizada pela NBR 15088 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2004) para testes com peixes, e tem dureza na faixa de 40 mg.L⁻¹ em CaCO₃ e pH na faixa de 7,0 ± 0,2, sendo composta por 48 mg de NaHCO₃, 30 mg de CaSO₄, 30 mg de MgSO₄ e 2 mg de KCl em 1 litro de água destilada.

Para o cálculo de diferenças significativas entre os grupos foi utilizado o teste T realizado com o auxílio do software R.

RESULTADOS

As análises realizadas no substrato estéril amostrado evidenciaram a presença do Cromo VI em todos os pontos de coleta com valores variando de 82,33 a 58,07 mg.L⁻¹, conforme apresentado na Figura 2.

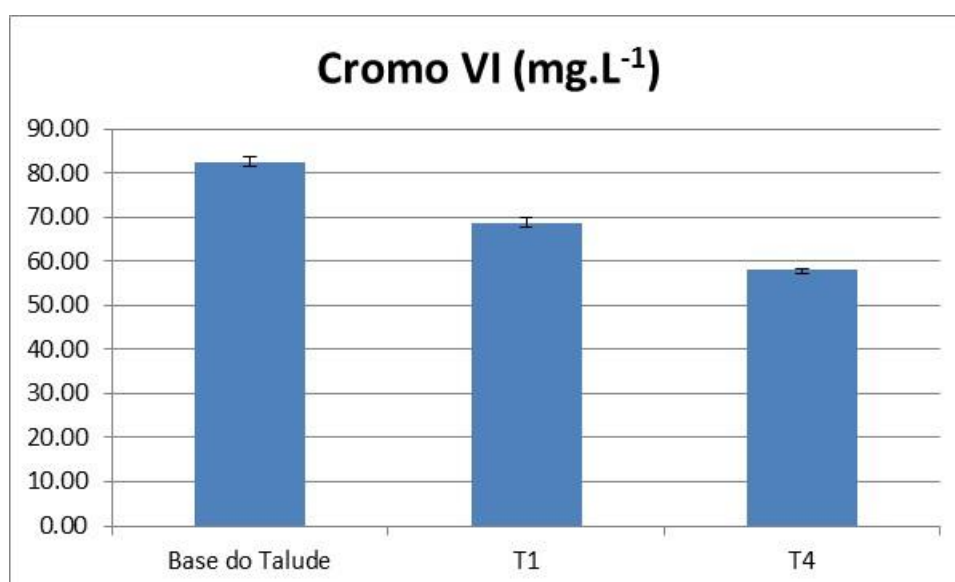


Figura 2 – Presença do Cromo (VI) em mg.L⁻¹ nas amostras coletadas. As barras representam os desvios padrão observados entre as duplicatas de cada análise realizada.

Foi possível observar que na Base do Talude o quantitativo de Cr-VI foi maior do que nos outros pontos, enquanto o observado no ponto T4 foi o de menor valor. Embora as diferenças sejam aparentemente pequenas, o quadro 1 apresenta os valores obtidos, suas médias e as diferenças significativas dos teores de Cromo (VI) entre os grupos.

Quanto a análise para avaliação de solubilidade do Cr-VI em solução aquosa, após 96 horas de agitação em água mole sintética, os valores obtidos ficaram nas mesmas proporções daqueles observados no substrato estéril, só que quantidades bem menores (Quadro 2).

Quadro 1 – Valores médios de Cr-VI por ponto de coleta e a comparação entre as médias para análise de diferenças

Amostra	Ponto de Coleta	Valores Médios Cr-VI mg.L ⁻¹	Teste t	
			Comparação Entre Médias *p<0,05 – Diferença Significativa	
A	Base do Talude	82,33	A e B	0,009*
			A e C	0,023*
B	T1	68,64	B e C	0,059
C	T4	58,07		

Quadro 2 – Valores de Cr-VI por solução aquosa de cada ponto amostrado, após 96 horas de agitação.

Ponto de Coleta	Solução	Valores Cr-VI mg.L ⁻¹
Base do Talude	A	12,35
T1	B	8,52
T4	C	5,23

DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para os teores de Cr-VI no solo estéril evidenciaram uma relação entre a presença e a ausência de plantas nos pontos de coleta.

Os dados sugerem que ocorre acumulação do cromo nas plantas, já que nas áreas onde há maior presença de plantas (T4), menor teor de Cr-VI foi observado no substrato estéril. Por outro lado, nos pontos onde não há presença de plantas, tal como observado nas áreas T1 e Base do Talude, os teores de Cr-VI foram maiores. Com relação ao valor observado na Base do Talude, é possível constatar que o Cr-VI é solúvel em água e seu acúmulo na base se dá naturalmente em função da inclinação do solo e do escoamento superficial oriundo das chuvas (Quadro 1).

Já nos achados observados em solução aquosa os valores foram bem menores que os observados no substrato estéril. Embora a extração de Cr-VI pelo método proposto por Gueju *et al.* (2009) seja bastante eficiente, ressalta-se que a mesma não é equivalente a extração pela água. Matos (2006) baseado em James *et al.* (1995) mostra que a reação química para extração utilizando a solução fosfato proporciona melhor obtenção dos valores de Cr-VI. O mesmo não pode ser atribuído à água, onde em pesquisa para avaliar a presença do Cr-VI na água de poços numa região com altos teores de cromo, os autores encontraram sempre valores baixos.

Pesquisas realizadas em áreas de solos máficos e ultramáficos obtiveram valores naturais de Cr-VI em água subterrânea na ordem de 0,1 a 39 µg/L (Camacho e Armienta, 2000; Ball e Izbicki, 2004; Gonzalez *et al.*, 2005). No Brasil Marcolan *et al.* (2008) encontraram níveis máximos de 0,1 mg.L⁻¹ de Cr-VI em poços da região do Planalto Ocidental Paulista e esses valores máximos obtidos foram diretamente associados ao pH alcalino da água subterrânea no local, relacionando o pH neutro a uma baixa presença de Cr-VI.

No presente estudo os valores obtidos na solução aquosa variaram de 5,23 a 12,35 mg.L⁻¹ mostrando que o escoamento dessas áreas de substrato estéril pode apresentar risco ao ambiente aquático e à saúde humana. A Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, em seu Anexo XX, define o valor máximo permitido de cromo na água potável em 0,05 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2017).

Com relação à periculosidade para o ambiente aquático os valores observados na pilha de estéril estudada estão abaixo daqueles observados por Oliveira-Filho *et al.* (2013) como letais para 50% de espécies de peixes. Nesse estudo os autores trabalharam com o dicromato de potássio, que tem o Cr-VI como base, e observaram concentrações letais de Cr para 50% dos organismos (CL_{50-96hr} mg.L⁻¹) de 23,7 para *Hyphessobrycon eques* (Mato Grosso), 32,6 para *Oreochromis niloticus* (Tilapia) e 35,9 para o *Danio rerio* (Paulistinha).

Nota-se que a maior concentração de Cr-VI encontrada entre as soluções estudadas foi de 12,35 mg.L⁻¹ na amostra da Base do Talude e esse valor é praticamente a metade daquele letal para o peixe da espécie *H. eques*, o que significa que não há periculosidade em termos de efeito agudo. Todavia tal concentração pode representar perigo para os peixes após uma exposição mais prolongada e maiores estudos são necessários para evidenciar os efeitos crônicos potenciais.

Além disso, efeitos agudos sobre espécies de menor porte e de outros níveis tróficos como o plâncton também devem ser consideradas. Bellavere e Gorbi (1981) determinaram uma CL₅₀ após 24 horas de 0,83 mg.L⁻¹ para o microcrustáceo *Daphnia magna*, já Baral *et al.* (2006) observaram a CL₅₀ 48 horas de 0,15 mg.L⁻¹ para o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia*.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos nesse estudo mostram que há consideráveis teores de Cr-VI na pilha de substrato estéril, em revegetação pela equipe da Embrapa Cerrados, na área da mineradora Anglo American, Barro Alto, GO. Os resultados evidenciam também que a presença de plantas ou de atividade biológica tende a reduzir os teores de Cr-VI disponíveis no substrato, o que minimiza o potencial poluidor desse material. A continuidade do monitoramento poderá comprovar essa hipótese.

O Cr-VI também se mostrou solúvel em água, pois foi encontrado em maior quantidade na base do talude do que nas áreas superiores, evidenciando um nítido acúmulo do mesmo após escoamento superficial em períodos chuvosos. Todavia, ao ser extraído somente em meio aquoso os teores não foram tão altos quanto os presentes no substrato, mas ainda assim são preocupantes, com relação ao potencial para contaminação de águas subterrâneas e risco tanto para a saúde humana como para organismos aquáticos.

REFERÊNCIAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). (2004). “*Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes*”. NBR 15088. Rio de Janeiro: ABNT.
- BALL, J.W.; IZBICKI, J.A. (2004). “*Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California*”. Applied Geochemistry, 19, p.1123-1135.
- BARAL, A.; ENGELKEN, R.; STEPHENS, W.; FARRIS, J.; HANNIGAN, R. (2006). “*Evaluation of aquatic toxicities of chromium and chromium-containing effluents in reference to chromium electroplating industries*”. Archives of Environmental Contamination and Toxicology (50), p. 496-502.
- BELLAVERE, C.; GORBI, J. (1981). “*Comparative analysis of acute toxicity of chromium, copper and cadmium to Daphnia magna, Biomphalaria glabrata and Brachydanio rerio*”. Environmental Technology Letters (2), p. 119-128.
- BRASIL. (2017). Ministério da Saúde, Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017. “*Anexo XX - Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*”. 2017. Disponível em: <http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf> Acesso em: 12 mar. 2019.
- CAMACHO, J.R.; ARMIENTA, M.A. (2000). “*Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México*”. Journal of Geochemical Exploration (68), p.167-181.
- GHEJU, M.; BALCU, I.; CIOPEC M. (2009). “*Analysis of hexavalent chromium uptake by plants in polluted soils*”. Ovidius University Annals of Chemistry (20), p. 127-131.

- GONZALEZ, A.R.; NDUNG, U.K.; FLEGAL, A.R. (2005). “*Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands aquifer, California*”. Environmental Science and Technology (39), p. 5505-5511.
- JAMES, B. R.; VITALE, R. J.; MUSSOLINE, G. R.; PETURA, J. C. (1995). “*Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five methods*”. Environmental Science and Technology (29), p. 2377-2381.
- LOTTERMOSER, B.G. (2007). “*Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts*”. Berlin: Springer. 333 p.
- MARCOLAN, L.; BOUROTTE, C.; BERTOLO, R. (2008). “*Estratificação das concentrações de cromo hexavalente nas águas subterrâneas do aquífero Adamantina, município de Urânia, São Paulo, Brasil*”. Anais do XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Natal – RN, 11 a 14 de novembro de 2008.
- MATOS, W. O. (2006). “*Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas*”. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 79 p.
- McKINNON, E. (2002). “*The environmental effects of mining waste disposal at Lihir gold mine, Papua New Guinea*”. Journal of Rural Remote and Environmental Health (1), p. 40-50.
- OLIVEIRA-FILHO, E.C.; MUNIZ, D.H.F.; FERREIRA, M.F.N.; GRISOLIA, C.K. (2010). “*Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of a nickel mining waste to Oreochromis niloticus*”. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology (85), p. 467-471.
- OLIVEIRA-FILHO, E. C.; MUNIZ, D. H. F.; FREIRE, I. S.; AQUINO, F. G.; ANDRADE, L. R. M. (2013). “*Comparative susceptibility of freshwater fish species to metals from ultramafic soils*”. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology (8), p. 119-123.
- RAOUS, S.; BECQUER, T.; GARNIER, J.; MARTINS, E.S.; ECHEVARRIA, G.; STERCKEMAN, T. (2010). “*Mobility of metals in nickel mine spoil materials*”. Applied Geochemistry (25), p. 1746-1755.
- RAOUS, S.; ECHEVARRIA, G.; STERCKEMAN, T.; HANNA, K.; THOMAS, F.; MARTINS, E.S.; BECQUER, T. (2013). *Potentially toxic metals in ultramafic mining materials: identification of the main bearing and reactive phases*. Geoderma (192), p. 111–119.
- SHANKER, A.K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H.; AVUDAINAYAGAM, S. (2005). “*Chromium toxicity in plants*”. Environment International (31), p. 739-753.
- WHO (World Health Organization). (1988). *Chromium*. Environmental Health Criteria 61. Geneva: WHO.