

# Utilização de parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos na avaliação da remediação de solos degradados por atividades mineiras

## Use of physical-chemical and ecotoxicological parameters in the evaluation of remediation of soils degraded by mining activities

Clarisse Mourinha<sup>1,\*</sup>, Adriana Catarino<sup>1,2</sup>, Inês Martins<sup>1</sup>, Paula Alvarenga<sup>3</sup>, Patrícia Palma<sup>1,2</sup>, Carlos Alexandre<sup>4</sup> & Sónia Morais Rodrigues<sup>5</sup>

<sup>1</sup>DTCA, Departamento de Tecnologias e Ciências Aplicadas, Escola Superior Agrária de Beja, 7801-295, Beja, Portugal

<sup>2</sup>ICT, Instituto de Ciências da Terra, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671, Évora, Portugal

<sup>3</sup>LEAF, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Tapada da Ajuda 1349-017, Lisboa, Portugal

<sup>4</sup>Dept. de Geociências e MED, Universidade de Évora, apartado 94, 7002-554 Évora, Portugal

<sup>5</sup>CESAM & Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

(\*E-mail: clarissemourinha\_17@hotmail.com)

<https://doi.org/10.19084/rca.28649>

### RESUMO

Na remediação de solos potencialmente contaminados por atividades mineiras, é importante considerar tecnologias ambientalmente sustentáveis, aplicáveis a áreas extensas. A estratégia de remediação *in situ*, que recorre à adição de corretivos orgânicos, ou inorgânicos, permite a reabilitação destes solos, melhorando as suas características e imobilizando os contaminantes, colocando-os em formas menos biodisponíveis. Os corretivos adicionados ao solo podem ser, preferencialmente, resíduos, cuja valorização vai ao encontro das metas Europeias estabelecidas relativamente à deposição de resíduos em aterros. De facto, é fundamental a diminuição dessas quantidades, valorizando os resíduos, e promovendo a sua integração no sistema produtivo. Este estudo teve como objetivo avaliar o uso sustentável de materiais provenientes da indústria da pasta de papel e do papel (cinzas de biomassa e lamas biológicas) na melhoria da qualidade de solos contaminados por atividades mineiras na Faixa Piritosa Ibérica (FPI Minas de Aljustrel, Lousal e São Domingos), em dois tempos distintos: 1 e 25 meses após a aplicação dos materiais. Foram utilizados parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos. Os resultados sugerem que os aditivos testados permitiram uma clara melhoria nas propriedades físico-químicas dos solos, essenciais para a recuperação das suas características e funções, e diminuição nas respostas tóxicas para vários organismos-teste, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Thamnocephalus platyurus* e *Daphnia magna*, quando expostos a extratos dos solos corrigidos.

**Palavras-chave:** solo contaminado por minas; remediação do solo; valorização de resíduos; cinzas de biomassa; lamas biológicas.

### ABSTRACT

In the remediation of soils potentially contaminated by mining activities, it is important to consider environmentally sustainable technologies, applicable to large areas. The *in situ* remediation strategy that consists in the addition of organic, or inorganic, amendments, allows the rehabilitation of these soils, improving soil characteristics and immobilizing contaminants, turning them into less bioavailable forms. The recovery of this type of materials meets the European goals established for the disposal of waste in landfills, considering that it is essential to reduce the quantities deposited in landfills and increase their recovery, promoting their integration into the production system. This study aimed to evaluate the sustainable use of materials from the pulp and paper industry (biomass ashes and biological sludge) in improving the quality of soils contaminated by mining activities in the Iberian Pyrite Belt (IPB: Aljustrel, Lousal and São Domingos Mines), at two different times: 1 and 25 months after application of the materials. Physicochemical and ecotoxicological parameters were used in that evaluation. The results suggested that the tested amendments allowed a clear improvement in the physicochemical properties of the soils, essential for the recovery of their characteristics and functions, and a reduction of the toxic response of several test organisms, *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Thamnocephalus platyurus* and *Daphnia magna*, when exposed to the soil-water extracts of amended soils.

**Keywords:** mine-contaminated soil; soil remediation; waste valorisation; biomass ash; biologic sludge from pulp and paper industry.

## INTRODUÇÃO

As atividades mineiras são uma das causas antrópicas mais importantes de degradação e contaminação de solos a nível mundial (Protano e Nannoni, 2018). Esses solos apresentam diversas limitações físicas, químicas e biológicas, que proporcionam más condições nutricionais, altas concentrações de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) e vegetação escassa (Alvarenga *et al.*, 2019). Neste sentido, é de grande importância a recuperação destes solos, de modo a controlar os riscos e, eventualmente, repor a sua capacidade de uso, de uma forma equilibrada (Feng *et al.*, 2019), com recurso a tecnologias de baixo custo, ambientalmente sustentáveis (Alvarenga *et al.*, 2014).

Os resíduos produzidos na indústria da pasta de papel e papel (RIPPP) têm uma composição interessante para serem utilizados na remediação de solos potencialmente contaminados por atividades mineiras, em alternativa à sua deposição em aterros sanitários. As cinzas de biomassa (provenientes da combustão de resíduos florestais) podem ser utilizadas para fertilização dos solos, corrigindo algumas deficiências de nutrientes (K, P, Mg e Ca), e podem melhorar a capacidade tampão de solos ácidos, visto que são alcalinas (pH 12-13,5). Contudo, as cinzas são pobres em matéria orgânica (MO) e azoto (N). A correção dessa deficiência pode ser feita através da combinação das cinzas com lamas biológicas da estação de tratamento de efluentes dessa indústria (Alvarenga *et al.*, 2019).

Este estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de RIPPP para melhorar as propriedades de solos provenientes de três minas da Faixa Piritosa Ibérica (FPI): Aljustrel, Lousal e São Domingos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foi estabelecido um ensaio piloto na mina de São Domingos (Figura 1), com solos de três minas da FPI: Aljustrel (A), Lousal (L) e São Domingos (SD). O ensaio piloto incluiu a construção de 12 parcelas com 100 m<sup>2</sup> cada, preparadas com solo de cada mina, o controlo (C); e com a adição de: (1) grânulos de cinzas de biomassa (GCB), estabilizados cerca de 6 meses ao ar livre; (2) GCB e lamas biológicas compostadas (GCB+LBC); e (3) uma mistura 1:3

(base volumétrica) de “materiais frescos”, cinzas de biomassa e lamas biológicas sem estabilização (CB+LB).



**Figura 1** - Vista aérea do ensaio piloto desenvolvido na Mina de São Domingos: quatro talhões com os solos de cada uma das minas, e com os respetivos tratamentos (<https://www.lifenowaste.pt/s/>). As letras A, L e SD, corresponde os iniciais das minas, Aljustrel, Lousal e São Domingos e os números, 1, 2 e 3, os tipos de tratamentos (GCB, GCB+LBC e CB+LB), respetivamente. O - amostras de solos das minas utilizadas como controlo (sem tratamento).

Os solos foram amostrados em tempos distintos após a aplicação dos corretivos, avaliando-se: pH (1:2,5 p/v, em água desionizada), MO (Walkley-Black), N Kjeldahl e teor em P e K extraíveis (Egner-Rhiem).

A diminuição da fitotoxicidade do solo foi avaliada por testes de germinação e crescimento com agrião (*Lepidium sativum*), uma dicotiledónea, e com cevada (*Hordeum vulgare*), uma monocotiledónea, sendo calculada a sua germinação relativa (RSG, %); e através de testes de mortalidade com *Eisenia fetida*.

A ecotoxicidade dos extratos de água do solo compreendeu bioensaios com organismos representativos de diferentes níveis tróficos: inibição da luminescência de *Vibrio fischeri*; inibição do crescimento da microalga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*; e mortalidade de *Thamnocephalus platyurus* e *Daphnia magna*.

Neste trabalho são apresentados os resultados para o solo de São Domingos, 1 mês (T1) e 25 meses (T4) após a aplicação dos materiais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Parâmetros físico-químicos

Verificaram-se melhorias significativas nas propriedades físico-químicas do solo SD. Destaca-se o aumento do pH, de valores ácidos (3,5-3,9) para valores na zona da neutralidade (7,2-7,7) e do teor de MO de 0,2-0,3% para 2,0-3,1%, com a aplicação de GCB+LBC e CB+LB, respectivamente (Figura 2).

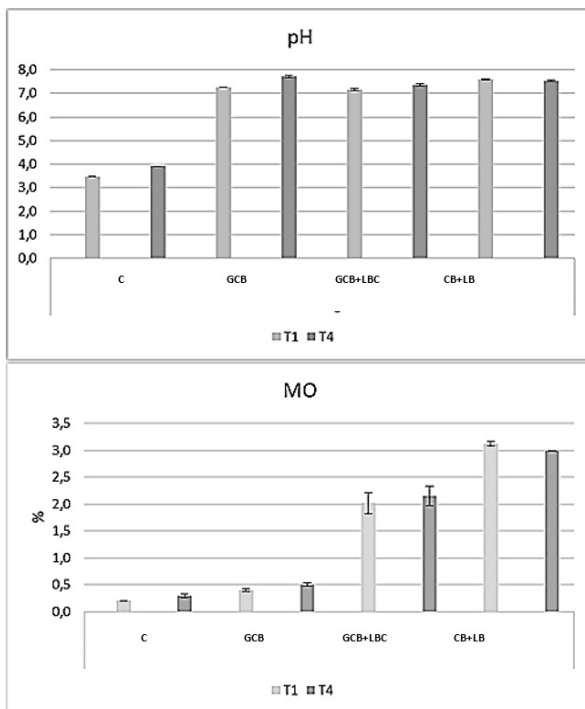


Figura 2 - Parâmetros utilizados para avaliar a fertilidade do solo (média±desvio padrão; n=3).

### Parâmetros ecotoxicológicos

Nos ensaios de germinação e de crescimento com *L. sativum* e *H. vulgare*, verificou-se uma boa resposta das plantas aos corretivos aplicados, com aumento da germinação relativa e crescimento nos solos tratados (Figura 3).

Verificou-se uma diminuição nas respostas tóxicas para a alga verde *P. subcapitata*, com diminuição da inibição de crescimento (Figura 4).

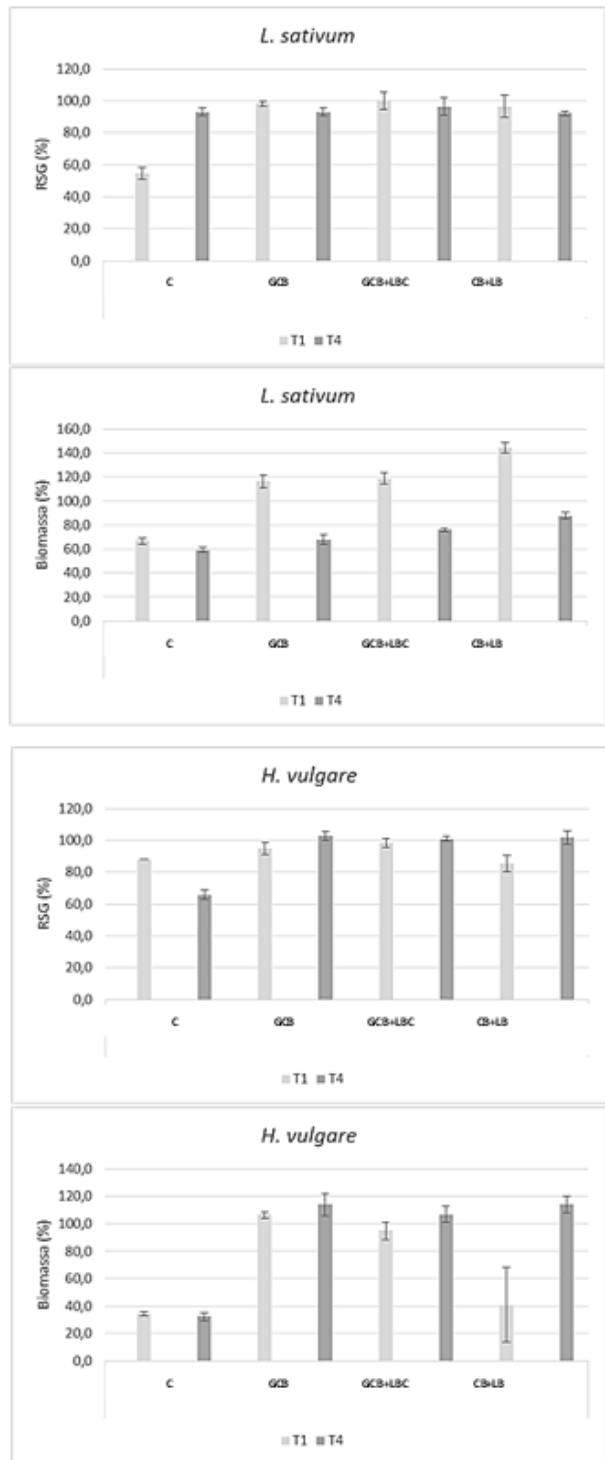
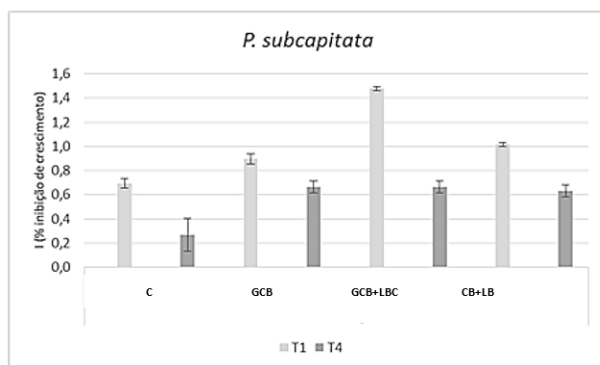


Figura 3 - Resultados dos ensaios de germinação e crescimento com *L. sativum* e *H. vulgare* (média±desvio padrão; n=3).



**Figura 4** - Resultados dos ensaios de inibição de crescimento com *P. subcapitata* (média±desvio padrão; n=6).

Para os organismos *D. magna* e *T. platyurus* (Quadro 1), a resposta tóxica também diminuiu, verificando-se toxicidade apenas nos solos em que não foi aplicado qualquer um dos tratamentos. Para *D. magna* os valores de  $EC_{50}$  (concentração do extrato de solo que promove efeito tóxico em 50% dos organismos expostos; %, v/v) foram de 1,37 (T1) e 17,71% (T4). Para *T. platyurus* os valores de  $EC_{50}$  foram de 2,83 (T1) e 9,94% (T4) (Quadro 1).

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados indicam que os aditivos à base de RIPPP são adequados para serem usados como corretivos para solos degradados com atividades mineiras, destacando-se a aplicação de GCB+LBC e CB+LB. Um dos fatores essenciais para

**Quadro 1** - Resultados dos ensaios de mortalidade com *D. magna* e *T. platyurus*

Ensaio de mortalidade <i>T. platyurus</i> ( $EC_{50}$ ; %)		
	T1	T4
C	2,83 [2,53; 3,15]	9,94 [8,81; 11,0]
GCB	nt	nt
GCB+LBC	nt	nt
CB+LB	nt	nt
Ensaio de mortalidade <i>D. magna</i> ( $EC_{50}$ ; %)		
	T1	T4
C	1,37 [0,77; 1,90]	17,71 [14,85; 21,33]
GCB	nt	nt
GCB+LBC	nt	nt
CB+LB	nt	nt

\* $EC_{50}$  (concentração do extrato de solo que promove efeito tóxico em 50% dos organismos expostos; %, v/v).

a diminuição da toxicidade pode estar relacionado com a correção da acidez do solo, conseguida de forma eficaz por todos os corretivos avaliados, sendo que a neutralidade na reação dos solos se manteve durante os 25 meses de duração do ensaio.

## AGRADECIMENTOS

Este estudo foi suportado pelo projeto Life No\_Waste LIFE14 ENV/PT/000369 – “Management of biomass ash and organic waste in the recovery of degraded soils: a pilot project set in Portugal”.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarenga, P.; Rodrigues, D.; Mourinha, C.; Palma, P.; de Varennes, A.; Cruz, N.; Tarelho, L.A.C. & Rodrigues, S. (2019) - Use of wastes from the pulp and paper industry for the remediation of soils degraded by mining activities: Chemical, biochemical and ecotoxicological effects. *Science of the Total Environment*, vol. 686, p. 1152–1163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.038>
- Alvarenga, P.; Varennes, A. de & Cunha-Queda, A.C. (2014) - The Effect of Compost Treatments and A Plant Cover with *Agrostis tenuis* on the Immobilization/Mobilization of Trace Elements in a Mine-Contaminated Soil. *International Journal of Phytoremediation*, vol. 16, n. 2, p. 138–154. <https://doi.org/10.1080/15226514.2012.759533>
- Feng, Y.; Wanga, J.; Baia, Z. & Reading, L. (2019) - Effects of surface coal mining and land reclamation on soil properties: A review. *Earth-Science Reviews*, vol. 191, p. 12-25. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.015>
- Protano, G. & Nannoni, F. (2018) - Influence of ore processing activity on Hg, As and Sb contamination and fractionation in soils in a former mining site of Monte Amiata ore district (Italy). *Chemosphere*, vol. 199, p. 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.051>