

ANÁLISE DE RISCO AMBIENTAL NO USO DE ESCÓRIA DE ACIARIA PARA APLICAÇÕES RODOVIÁRIAS ¹

João Bosco Reis da Silva²
Kenya Martins Góis de Carvalho²
Pedro Sergio Bicudo Filho²
Plínio Roberto Borges Lima³
Luiz Antonio Rossi⁴

Resumo

A escória de aciaria é um co-produto da indústria siderúrgica, sendo atualmente utilizada para uma variedade de aplicações, em substituição a recursos naturais não renováveis, tais como, brita, areia, dentre outros. A escória de aciaria pode ser utilizada em camadas superficiais e sub-superficiais, basicamente para reforço nas atividades de construção (p.ex., no uso como aterro, base para estradas, agregado para controle de erosão, gabiões, lastro ferroviário e enrocamentos). O grande estímulo para realização deste estudo foi verificar se algum dos usos atuais de escória de Aciaria apresentavam algum risco significativo para o ambiente e/ou a saúde humana. Esta informação ajudou a determinar a possibilidade de comercialização da escória para diversas aplicações, e a entender melhor os efeitos potenciais adversos, se houver, associados a novas aplicações. Dentre os ensaios realizados, além da caracterização físico-química, incluem-se: Testes de Irritação Cutânea, Irritação Ocular, Sensibilidade Dérmica, Toxicidade Cutânea, Toxicidade Oral, Toxicidade com algas, Toxicidade com Microcrustáceos, Toxicidade com Peixes, Toxicidade com Minhocas e Mutagenicidade (Ames e Micronúcleo). A metodologia utilizada para a execução dos testes segue os procedimentos recomendados pela "OECD Guidelines for the Testing of Chemicals" e Normas da ABNT. Os resultados dos testes efetuados definem a escória de aciaria LD e escória NP como: não perigoso; não corrosivo; não tóxico (análises físico-químicas do lixiviado); não tóxico para mamíferos; irritante; não sensibilizante; não mutagênico; e com alguma ecotoxicidade. As análises realizadas permitem se afirmar que as escórias de aciaria não apresentam risco potencialmente significativo para a saúde humana ou ameaça ao meio ambiente.

Palavras-chave: Análise de risco; Escória; Aciaria.

ENVIRONMENTAL RISKS ANALYSIS ON LD STEEL MAKING SLAG USE FOR ROAD PAVEMENT APPLICATIONS

Abstract

Steel Slag is a steel making industry by-product, currently used for several applications in substitution for non renewable natural resources (e.g., crushed stone and sand). Steel slag can be used for land surface and subsurface primarily to support constructions activities (e.g., use as fill, road base, erosion control aggregate, gabions, riprap and railroad ballast). The efforts done for steel slag current uses verification showed any significant risk for the environment and/or human health were the great incentives for this study. The information obtained contributed on determining the possible steel slag commercialization for several applications, and also on determining the possible steel slag commercialization for several applications, and also on the better understanding of adverse potential effects, in case of other applications. Among the performance analysis, besides the phisico-chemical characterization, it is included: Dermal Irritation tests, Acute Eye Irritation/Corrosion, skin sensitization, Acute Dermal Toxicity, Acute Oral Toxicity, toxicity to the green algae, acute toxicity to *Daphnia similis*, acute toxicity to zebrafish, Earthworms Acute Toxicity, Mutagenic test (Ames and Micronucleus). The used methodology for tests performance follows the recommended procedures by OECD Guidelines for the Testing of Chemicals" and ABNT Standards. The tests results achieved define LD slag and NP Slag as: non hazardous; non corrosive; non toxicity (phisico-chemical characterization); non toxicity to mammals; irritant; non sensitizer; non mutagenic; some eco-toxicity. Through the performed studies it is possible state that LD Steel Making Slag doesn't show any potential risk significant for human health and environment threats.

Key words: Risk assessment; Slag; Steelmaking shop

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Especialista da Divisão de Meio Ambiente da CST - Arcelor Brasil, Vitória, ES.

³ Especialista da Seção de Engenharia de Segurança do Trabalho da CST - Arcelor Brasil, Vitória, ES.

⁴ Gerente da Divisão de Meio Ambiente da CST - Arcelor Brasil, Vitória, ES.

1. INTRODUÇÃO

A escória de aciaria é um co-produto da indústria siderúrgica, sendo atualmente utilizada para uma variedade de aplicações ambientais. As partículas de escória tendem a ser cúbicas, com superfícies vesiculares que permitem que elas se prendam entre si. A escória de aciaria pode ser utilizada em camadas superficiais e sub-superficiais, basicamente para reforço nas atividades de construção (p.ex., no uso como aterro, base para estradas, agregado para recuperação paisagística, agregado para controle de erosão, gabiões, lastro ferroviário, jateamento e enrocamentos). A escória também pode ser colocada em corpos de água e próximo a eles para estabilização de encostas (Proctor et al. 2000) e em campos de cultura para condicionar o solo e servir como agregado para valas de drenagem. Existem dois tipos básicos de escória de aciaria produzidas pela CST: A escória de aciaria produzida em convertedor a oxigênio (BOF) do tipo LD, que é um co-produto da produção de aço, e a escória de aciaria NP, originada da limpeza de skimmer, da aciaria e do carro-torpedo.. Embora esses materiais tenham algumas diferenças, os seus usos finais são bastante similares.

É de se esperar que as populações humanas venham a entrar em contato com material de escória (e seus constituintes de lixiviado) em determinadas situações ambientais. Na maior parte das aplicações, as populações humanas com potencial de exposição se limitam aos trabalhadores da construção, mas em alguns usos, tais como no caso de componente de cascalho de via ou de enchimento paisagístico, prevê-se para as populações residenciais, crianças inclusive, o contato rotineiro com a escória. A escória de aciaria contém certos metais a concentrações semelhantes às encontradas em agregados naturais da região da Grande Vitória, como pó de pedra. Estes são, entre outros, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, mercúrio, prata, selênio (Tecam 2004). Os metais, entretanto, não lixiviam facilmente, e assim sendo, tanto as escórias de aciaria LD e escória NP, não são caracteristicamente perigosas, segundo resultados de testes caracterização físico-química realizados com base na norma NBR 10.004:2004, da Norma NBR 10.005:2004 para extratos lixiviados e da Norma NBR 10.006:2004 para extratos solubilizados, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Considerando-se os amplos usos econômicos da escória de aciaria, seria útil avaliar os riscos potenciais para a saúde associados às diversas aplicações ambientais desse material. Para embasar tal avaliação, a CST contratou em 2004 um laboratório independente, Tecam – Tecnologia Ambiental Ltda., credenciado no Ministério da Agricultura e com certificados de biosegurança para realizar um programa abrangente estudo de análise de risco à saúde humana e ao meio ambiente pelo uso de escórias siderúrgicas. Coletaram-se amostras de escórias LD e NP nas plantas de beneficiamento internas da CST e de pó de pedra oriundo da pedreira Brasitália, localizada no município de Serra.

Todas as amostras seguiram os critérios definidos pela norma ABNT NBR 10.007:2004 para coleta e preparação das amostras. As amostras de escória foram preparadas pelo laboratório da unidade de sinterização da CST, sendo remetidas em seguida a TECAM -Tecnologia Ambiental. As amostras de pó de pedra foram coletadas e preparadas pela empresa Kaeme Engenharia Ltda., seguindo o mesmo método definido na NBR 10.007:2004.

Dentre os ensaios realizados, além da caracterização físico-química, incluem-se: Testes de Irritação Cutânea, Irritação Ocular, Sensibilidade Dérmica, Toxicidade Cutânea, Toxicidade Oral, Toxicidade com algas, Toxicidade com Microcrustáceos, Toxicidade com Peixes, Toxicidade com Minhocas e Mutagenicidade (Ames e Micronúcleo). A metodologia utilizada para a execução do teste segue os procedimentos recomendados pela “OECD Guidelines for the Testing of Chemicals” e Normas da ABNT.

Não foi possível avaliar neste estudo, devido a questões de metodologia e tecnológicas, os aspectos associados a efeitos crônicos, relativos à inalação da poeira da escória de aciaria. Entretanto não é de se esperar que partículas de escórias venham a atingir a região alveolar dos pulmões, uma vez e a grande maioria das partículas geradas através de perturbações físicas são maiores do que 10 µm de diâmetro, sendo em sua maioria partículas totais em suspensão PTS. As frações PM5 de partículas de escória das graduações mais finas disponíveis no comércio foram quantificadas para a avaliação de risco em estudo realizado nos Estados Unidos pela Exponent (Proctor et al. 2000). As frações PM5 apresentaram em média, 0.79% para as escórias BOF. Já as frações PM10 (partículas de até 10 µm de diâmetro) corresponderam a 1.0% somente da escória do tipo BOF.

2. PROCESSO DE PRODUÇÃO

Escórias siderúrgicas são produtos resultantes de processos industriais destinados a obter, em primeiro lugar, o gusa, e em segundo lugar, o aço. A escória de aciaria é gerada no processo de fabricação do aço, resultante da transformação do ferro gusa líquido em aço. A sigla LD deve-se ao fato do aço ser produzido no conversor de oxigênio tipo LD.

No processo de aceração ou de afino se controla a percentagem de carbono e se elimina o excesso de impurezas que possam afetar a qualidade do aço. Com essa finalidade, são adicionados à carga metálica (gusa líquido e sucata) do conversor, materiais chamados fundentes que serão responsáveis pela fixação dos óxidos formados durante as reações.

Os principais fundentes são cal (CaO), e fluorita (CaF₂), que tem a função de fixação dos óxidos formados. A fusão e o refino da carga se processam através das reações de oxidação das impurezas do aço, tais como silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), manganês (Mn) e através da redução do teor de carbono. Estes óxidos formados combinam-se com o CaO dissolvido e formam escória estável e distinta do banho metálico.

O aço líquido e a escória resultante ficam separados dentro do conversor devido à diferença de densidade. Aproveita-se este fato para retirá-los do conversor separadamente: o aço sendo vertido em uma panela apropriada e a escória no “pote de escória” (Recipiente de aço fundido que é transportado através de ferrovia). Entretanto no pote de escória ainda há cerca de 6% em peso de metal livre (FeO) misturado com a escória, que após o beneficiamento da escória, pode ser reaproveitado.

Atualmente são produzidas pela CST cerca de 86,2 kg de escória/t aço líquido, o que resulta em aproximadamente 415.000 t/ano.

A escória ao ser retirada do convertedor é transportada para um pátio, denominado pátio de escória, onde será basculada em baias previamente separadas.

Seu beneficiamento consiste no resfriamento com jatos de água, que fragmentam a escória em blocos. Após seu resfriamento a escória é processada em plantas de britagem e peneiramento, onde são separadas e classificadas tanto a fração metálica quanto a escória. A mesma é separada em frações granulométricas de forma a viabilizar sua comercialização.

3. ESCOPO DO PROJETO

O projeto consistiu da elaboração de um estudo de análise de risco à saúde humana e ao meio ambiente pelo uso de escórias siderúrgicas, através da realização de análises físico-químicas, toxicológicas e ecotoxicológicas para avaliação dos impactos a saúde humana e ao meio ambiente, através do uso de dois tipos de escórias de Aciaria: Escória LD com controle de expansão volumétrica para fins de pavimentação rodoviária, denominada Acerita, de Escória do tipo NP utilizada para fins de revestimento primário em pavimentação de vias vicinais e de agregado pétreo natural (pó de pedra). A inclusão do pó de pedra na realização deste estudo teve como objetivo viabilizar uma análise comparativa de um agregado natural, largamente utilizado na construção civil e de amplo conhecimento e manuseio por trabalhadores e populações residenciais.

Segundo Hundertmark, risco é a probabilidade de que uma consequência danosa ocorrerá como resultado de uma ação. O risco é uma função do perigo e da exposição. Para que o risco ocorra, deve-se existir uma fonte de risco (perigo) e uma exposição ao perigo. A avaliação de risco é o processo pelo qual se procura avaliar ou prever a probabilidade e amplitude do dano (em termos quantitativos e qualitativos) que podem resultar de um perigo a saúde ou ao meio ambiente. Uma avaliação de riscos pode fornecer informações essenciais acerca da severidade e extensão de problemas ambientais específicos.

O processo de coleta, preparação das amostras, realização dos testes e avaliação dos resultados foi realizado no período compreendido entre os meses de outubro de 2004 a maio de 2005 pela Tecam – Tecnologia Ambiental.

O projeto teve como objetivo principal orientar tecnicamente a CST, através de Laudos Técnicos comprobatórios, quanto aos possíveis impactos à saúde e ao meio ambiente pela aplicação de Escórias de Aciaria na construção civil e rodoviária.

4. ENSAIOS REALIZADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA (NBR 10.004:1987 – CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS)

A Escória de Aciaria LD, NP e Pó de Pedra foram caracterizados segundo a Norma da ABNT NBR 10004:1987, vigente quando da elaboração desse ensaio.

Esta Norma tem por objetivo classificar os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados. (Ver NBR 10004/87, pág. 1, Objetivo).

Conforme definido por esta Norma, os resíduos classe II – Não Inertes são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – perigosos – ou de resíduos classe III – inertes.

Para realização da caracterização físico-química do resíduo foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização conforme estabelecido pela NBR 10.005:1987 e 10.006:1987 respectivamente.

O ensaio de lixiviação consiste em separar certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de lavagem ou percolação.

A caracterização da Escória de Aciaria é informada pela CST ao IEMA através do Inventário dos Resíduos Sólidos Industriais e Administrativos, datado de dezembro de 2003. Para caracterização dos resíduos através dos testes de lixiviação e solubilização foram considerados todos os parâmetros que possuem concentrações e padrões definidos nas listagens dos Anexos 7 e 8 da NBR 10004:1987, com exceção daqueles que, em virtude da origem e características dos resíduos analisados, não poderiam vir a ocorrer, tais como compostos organoclorados e carbamatos.

4.2. ANÁLISES TOXICOLÓGICAS

4.2.1. TESTE DE IRRITAÇÃO CUTÂNEA A CURTO PRAZO

O objetivo deste estudo foi obter informações sobre os efeitos irritantes ou corrosivos decorrentes da exposição da pele de animais aos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra. Três coelhos albinos Nova Zelândia, adultos e sadios (2 a 3 kg) foram previamente selecionados e aceitos para realização do teste dérmico. A substância teste foi aplicada na diluição de 1:1 em água deionizada no dorso previamente depilado dos animais, em sítios demarcados ao acaso e cobertos com gaze porosa. Áreas adjacentes não tratadas da pele serviram como controle do teste. A duração da exposição foi de 4 horas, ao final da qual os resíduos da substância-teste foram removidos com água. O período de observação foi de 24 e 72 horas para presença de eritema e edema.

A metodologia utilizada segue os procedimentos descritos na “OECD Guidelines for testing of chemicals” (Acute Dermal Irritation/Corrosion, 404, 2002).

O grau de irritação de cada animal é dado pelo valor médio da graduação dos edemas ou eritemas separadamente nas leituras às 24, 48 e 72 horas; a irritação cutânea é classificada em categorias de acordo com o GHS (Globally Harmonised System) conforme documento OECD (2001).

4.2.2. TESTE DE IRRITAÇÃO OCULAR A CURTO PRAZO EM COELHOS

O objetivo deste estudo foi obter informações sobre os efeitos irritantes ou corrosivos dos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra em olhos de coelhos. Foram utilizados 3 coelhos albinos Nova Zelândia (*Oryctolagus cuniculus*), adultos e sadios. A substância-teste (0,1 g) foi aplicada no saco conjuntival de um dos olhos de cada animal. O outro olho não tratado foi utilizado como controle. Os olhos foram examinados em vários tempos após a instilação (1h, 24h, 48h, 72h e 7 dias) para reações oculares na córnea, íris e conjuntiva.

A metodologia utilizada seguiu os procedimentos descritos na "OECD Guidelines for testing of chemicals" (Acute Eye Irritation/Corrosion, 405, 2002).

O grau de irritação de cada animal é dado pelo valor médio da graduação das reações oculares nas leituras às 24, 48 e 72 horas; a irritação ocular é classificada em categorias de acordo com o GHS (Globally Harmonised System), conforme documento OECD (2001).

4.2.3. TESTE DE SENSIBILIDADE DÉRMICA

O objetivo deste estudo foi obter informações sobre os efeitos sensibilizantes dos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra. Vinte cobaias albinas, adultas e sadias foram previamente selecionadas e aceitas para o teste de sensibilização dérmica. Os animais foram divididos em três grupos: experimental

com 10 animais e dois grupos controle (1 e 2) com 5 animais cada. No início do período de indução (dia 0), o grupo controle 1 e grupo experimental receberam duas injeções intradérmicas de salina estéril e adjuvante completo de Freund (FCA) na proporção de 1:1 e uma aplicação tópica do produto (grupo experimental) ou salina (grupo de controle 1). O grupo de controle 2 não recebeu injeções intradérmicas de salina estéril e adjuvante (FCA), mas apenas a aplicação tópica do produto. O produto puro (controle 2 e grupo experimental) ou salina estéril (controle 1) embebidos em gaze estéril foram aplicados na lateral esquerda previamente tricotomizada de cada animal, sendo mantidos em contato utilizando “patch” oclusivo por 48 horas. A mesma aplicação tópica realizada no dia 0 foi repetida na mesma área teste três vezes por semana a cada 48 horas em um total de 10 aplicações. No dia 10, outra injeção intradérmica de salina estéril e FCA na proporção de 1:1 foi administrada nos animais dos grupos controle 1 e experimental. O último “patch” foi removido no dia 24. Seguiu-se um período de uma semana, no qual não foi realizado tratamento, de forma a permitir o desenvolvimento de um estado hipersensitivo dos animais. No início do período desafio (dia 36), o produto embebido em gaze estéril foi aplicado na lateral direita (não tratada) previamente tricotomizada de todos os animais e foi mantido em contato por 48 horas utilizando-se um “patch” oclusivo. No dia 38, o “patch” de cada animal foi retirado e após 1h, 6h, 24h e 48h foram realizadas avaliações para presença de eritema e edema. O estudo foi realizado de acordo com o método de Buehler “OECD Guidelines for Testing Chemicals” (Skin sensitisation - 406, 9p., 1992).

A sensibilização dérmica foi determinada comparando-se a reação inicial à reação obtida após o período de desafio em relação à formação de edema e eritema. O produto testado é considerado sensibilizante quando o grupo experimental apresentar leituras de edema e eritema maiores que as encontradas no grupo controle.

4.2.4. TESTE DE TOXIDADE CUTÂNEA AGUDA PARA RATOS

O objetivo deste estudo foi fornecer informações sobre efeitos adversos decorrentes da exposição de ratos via cutânea aos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra através da determinação da dose capaz de causar mortalidade em 50% dos animais tratados (DL50) dentro de 14 dias subseqüentes à aplicação dos produtos. Dez ratos brancos Wistar adultos e sadios (5 machos e 5 fêmeas) foram tratados por via cutânea com a dose máxima recomendada para cada produto (4000 mg/kg). Ao final do período de 24 horas de exposição, os resíduos do produto foram removidos e os animais foram observados pelos 14 dias subseqüentes. O estudo foi realizado de acordo com o método de Buehler “OECD Guidelines for Testing Chemicals” (Skin sensitisation - 406, 9p., 1992).

A metodologia utilizada segue os procedimentos descritos na “OECD Guideline for testing of chemicals” (Acute Dermal Toxicity, 402, 1987).

Os animais são individualmente observados com atenção especial nas primeiras 24 horas após a administração da substância-teste, e por um período de 14 dias, são observados 7 dias por semana quando há sinais evidentes de toxicidade ou 5 dias por semana quando os sinais de toxicidade não são mais evidentes. Os sintomas a serem observados são: alterações em pele, pêlos, olhos e mucosas, dispnéia, alterações comportamentais, tremores, convulsões, salivação, diarreia, letargia, sonolência, coma e morte. Quando há mortalidade, registram-se nos dados brutos o horário aproximado da morte.

4.2.5. TESTE DE TOXIDADE ORAL AGUDA PARA RATOS

O objetivo deste estudo foi obter informações do potencial de letalidade dos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra em ratos através da determinação da faixa de exposição na qual ocorrem mortes. Para tanto, 2 grupos de 3 animais de ambos os sexos receberam, em dose única e por via oral (gavagem), a dose de 2000 mg/kg do produto.

A metodologia utilizada segue os procedimentos descritos na “OECD Guideline for testing of chemicals” (Acute Oral Toxicity, 423, 2001).

Os resultados obtidos são classificados em uma das 5 categorias do GHS (Globally Harmonised System). Para produtos nos quais não se observar mortalidade na dose máxima (2000 mg/kg), a DL50 será considerada superior a 2000 mg/kg. A tabela abaixo define as categorias do GHS:

DL50	CATEGORIA
> 0 – 5 mg/kg	Categoria 1
> 5 – 50 mg/kg	Categoria 2
> 50 – 300 mg/kg	Categoria 3
> 300 – 2000 mg/kg	Categoria 4
> 2000 mg/kg	Categoria 5

4.3. ANÁLISES ECOTOXICOLÓGICAS

4.3.1. TESTE DE TOXIDADE AGUDA COM PEIXES

O objetivo deste estudo foi determinar a toxicidade aguda dos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra para peixes da espécie *Brachydanio rerio*, popularmente conhecido como paulistinha ou "zebrafish". Após 96 horas de exposição, deve ser estabelecida a concentração nominal inicial do agente químico que causa a mortalidade de 50% dos organismos expostos, nas condições teste - CL(I)50; 96h. A metodologia utilizada para a realização do teste segue os procedimentos recomendados pela "OECD Guidelines for the Testing of Chemicals" (1992).

Procedimentos: A amostra foi preparada como elutriato, na proporção de 1:4 (500 g de resíduo sólido em 2000 mL de água mole) e posteriormente mantida em agitação por um período de 20 horas e decantação por 1 hora para a obtenção da concentração de 100,0% que foi previamente testada constatando-se a mortalidade imediata de todos os animais. Assim, foi realizado um teste com as seguintes concentrações do elutriato: 0,39%, 0,78%; 1,56%; 3,13% e 6,25%. O produto foi solubilizado com a mesma água utilizada para a manutenção dos animais (água mole reconstituída).

Foram realizadas análises de pH, condutividade e teor de oxigênio dissolvido antes e depois da substituição das soluções-teste, no grupo controle e em 3 concentrações testadas, além da análise da dureza total da água de diluição.

Análise estatística: Após 96 horas de exposição, a concentração letal inicial mediana - CL(I) 50; 96h e respectivo intervalo de confiança foram estimados através do método binomial (Stephan, 1977).

4.3.2. TESTE DE TOXIDADE AGUDA COM ALGAS

O objetivo deste estudo foi determinar a toxicidade dos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra para a alga verde *Selenastrum capricornutum*, com base na inibição do crescimento de culturas algáceas expostas a diversas concentrações do produto, após um período de exposição de 96 horas.

A metodologia utilizada para a execução do teste segue os procedimentos recomendados pela "OECD Guidelines for the Testing of Chemicals" (1984) e Norma ABNT NBR 12648 (ABNT, 1992).

Procedimentos: A amostra foi preparada como elutriato, na proporção de 1:4 (250 g de resíduo sólido em 1000 mL de água deionizada estéril) e posteriormente mantida em agitação por um período de 20 horas e decantação por 1 hora para a obtenção da concentração de 100,0%. A solução-estoque 100,0% foi então enriquecida com sais de preparo do meio LC Oligo e as seguintes concentrações foram preparadas a partir desta, diretamente nos frascos teste contendo meio de cultivo: 6,25 %; 12,50 %; 25,00 %; 50,00 % e 100,0%.

Os frascos foram distribuídos ao acaso na mesa agitadora e mudados de posição todos os dias para minimizar as possíveis diferenças de temperatura e luminosidade no crescimento da cultura.

Análises estatísticas: A partir dos dados de crescimento das culturas, deve ser estimada a concentração efetiva inicial mediana (CE(I) 50), isto é, a concentração que causa inibição do crescimento de 50% da cultura algácea após um período pré-estabelecido de exposição.

A CE(I) 50 após 96 horas de exposição (CE(I) 50; 96h) foi estimada através de análise de regressão linear (ABNT, 1992) e o intervalo de 95% de confiança através de equação descrita em CETESB (1990). Para comparação da inibição do crescimento da cultura em cada concentração com o controle foram aplicados os testes F e t (Zar, 1999).

4.3.3. TESTE DE TOXIDADE AGUDA COM *Daphnia similis*

O objetivo deste estudo foi determinar a toxicidade aguda para *Daphnia similis* dos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra. Após 48 horas de exposição, deve ser estabelecida a concentração nominal do agente químico que causa a imobilidade de 50% dos organismos testados, nas condições teste - CE(I)50; 48h.

A metodologia utilizada para a realização do teste está descrita na "OECD Guidelines for the Testing of Chemicals" (*Daphnia* sp., Acute Immobilisation Test and Reproduction Test. 202, 1984).

Procedimentos: A amostra foi preparada como elutriato, na proporção de 1:4 (100 g de resíduo sólido e 400 mL de água de represa) e posteriormente levada a agitação por um período de 20 horas seguida de decantação por 1 hora para obtenção da solução 100%. Foi realizado um teste com as seguintes concentrações do elutriato: 0,10%, 0,40%; 1,60%; 6,25%; 25,00% e 100,0%. O elutriato foi solubilizado com a mesma água utilizada para a manutenção dos animais (água de represa).

Jovens com 6 a 24 horas de idade foram selecionados da cultura isolada 24 horas antes do início do teste. Foram colocados cinco jovens em cada béquer com 25 mL de solução-teste e um controle, com quatro réplicas em cada concentração.

Após 48 horas de exposição, foram contados os animais imóveis em cada béquer. São considerados imóveis os animais incapazes de nadar durante um período de 15 segundos de observação, após agitação leve do frasco, e também os aprisionados na superfície da água, mesmo que móveis.

No início e no final do teste foram realizadas análises de pH, condutividade e teor de oxigênio dissolvido da água de diluição (controle), e de três concentrações preparadas. Além dessas análises, foi também determinada a dureza total da água de diluição.

Análise estatística: a concentração efetiva inicial mediana após 48 horas de exposição - ce(i) 50; 48h - e respectivo intervalo de confiança foram estimados através do método binomial (stephan, 1977).

Para comparação da imobilidade dos animais do controle com a das soluções-teste foi aplicada a prova exata de fisher (zar, 1984).

4.3.4. TESTE DE TOXIDADE AGUDA COM MINHOCAS

O objetivo deste estudo foi determinar a toxicidade aguda dos produtos Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra para minhocas da espécie *Eisenia foetida*. Após 14 dias de exposição, deve ser estabelecida a concentração nominal inicial do agente químico que causa a mortalidade de 50% dos organismos expostos, nas condições teste - CL50;14d.

A metodologia utilizada para a realização do teste está descrita na "OECD Guidelines for the Testing of Chemicals" (Earthworms, Acute Toxicity Tests, 207, 1984).

Para o presente estudo, os animais foram aclimatados por 24 horas em solo artificial sob as mesmas condições de temperatura e fotoperíodo do teste. Não foram observados sinais de doenças e não foram administrados medicamentos de qualquer espécie durante a aclimação.

Procedimentos: a amostra foi preparada como elutriato na proporção de 1:4 (500 g de amostra e 2 l de água deionizada), foi agitada por 20 horas, a 30 rpm. Após esse período a mistura foi decantada por 1 hora e o sobrenadante (100,0%) foi utilizado para o preparo das concentrações-teste. Após misturar no solo volumes pré-definidos desta solução de elutriato 100,0%, obtiveram-se as seguintes concentrações-teste finais: 2,08 %; 4,16 %; 8,33 %; 16,66 % e 33,33 % de elutriato/kg de solo. Como recipientes de teste foram utilizados frascos plásticos de 2l. Para cada recipiente foram colocados o solo artificial e as soluções-teste de forma a totalizar 750 g de meio de teste. Animais em boas condições de saúde foram distribuídos aleatoriamente nos frascos de teste, sendo utilizadas 10 minhocas para cada concentração e 10 minhocas no grupo controle. Quatro réplicas foram testadas para cada tratamento.

Foram realizadas avaliações 7 e 14 dias após o início do teste, sendo registrado: mortalidade, movimentos anormais e quaisquer outras irregularidades.

Análise estatística: para comparação da mortalidade dos animais do controle com a das soluções teste foi aplicada a prova exata de fisher (zar, 1999).

4.4. TESTES DE MUTAGENICIDADE

4.4.1. TESTE DE MUTAÇÃO GÊNICA REVERSA EM *Salmonella typhimurium* (TESTE DE AMES)

O objetivo do teste é avaliar o potencial de uma determinada substância-teste (Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra) na indução de mutação reversa em linhagens de *Salmonella typhimurium* na presença e na ausência de ativação metabólica.

O teste de Ames emprega cepas de *Salmonella typhimurium* derivadas da linhagem parental LT2 especialmente construídas para detectar mutações do tipo deslocamento do quadro de leitura ou substituição de pares de bases no DNA. Essas cepas são auxotróficas para histidina (his-), ou seja, são incapazes de crescer em meio de cultura mínimo sem histidina, a menos que ocorram mutações que restaurem a capacidade de síntese de histidina.

A metodologia utilizada segue os procedimentos descritos na "OECD Guidelines for testing of chemicals" (Bacterial Reverse Mutation Test. 471, 1997).

Metodologia: Foram utilizados meio mínimo glicosado e o ágar de superfície ("top agar") preparados de acordo com Maron & Ames (1983). A cada tubo contendo 3 mL de "top agar" previamente acondicionados em banho seco a 45°C, foi adicionado um volume de 0,1 mL de cultura de bactérias crescidas pernoite e 0,1 mL da substância-teste. Para os testes com ativação metabólica, foram adicionados a essa mistura 0,5 mL/placa da fração S9 preparada e comercializada pela "Molecular Toxicology Incorporated" (Annapolis, EUA). A fração S9 utilizada no presente ensaio apresenta uma concentração de proteínas de 44,4 mg/mL.

Concentrações utilizadas: Por ser uma substância insolúvel em água, foi preparada a fração acomodada em água (FAA) do produto para realização do teste, de acordo com OECD (2000). O produto foi pesado individualmente para o preparo de cada concentração de teste. As misturas produto/água foram mantidas

sob agitação magnética por 20 horas e mantidas em repouso para decantação por 1 hora. A fase aquosa obtida dessa forma foi utilizada no teste.

Foi realizado um teste preliminar com a cepa TA100 para a determinação do intervalo de concentrações de produto mais apropriado para o teste definitivo utilizando-se as concentrações 8; 40; 200; 1000 e 5000 µg/placa. As concentrações utilizadas nesse teste não resultaram tóxicas para o crescimento de *Salmonella typhimurium* e, portanto, para o teste definitivo com as cepas TA98 e TA100 foram utilizadas as seguintes concentrações: 648; 1080; 1800; 3000; 5000 µg/placa. Todas as concentrações foram testadas em triplicata na ausência e presença de ativação metabólica. Os controles negativos foram realizados em triplicata e os positivos em duplicata nos testes definitivos.

Análise dos resultados: Um resultado é considerado positivo quando o número médio de colônias revertentes nas placas-teste é igual ou superior ao dobro do observado nas placas controle negativo (RM > 2) para as cepas TA98 e TA100. Para confirmação do resultado positivo, a análise de variância deve apresentar valores de pANOVA < 5% e as concentrações testadas devem apresentar uma clara relação concentração-resposta. A análise de variância indica a probabilidade do número de revertentes nas diferentes concentrações estar aumentado (mutagenicidade) ou diminuído (toxicidade).

Crerios de avaliação do ensaio: O ensaio é considerado válido quando: a) houver presença de uma fina camada de crescimento bacteriano ("background") nas placas-teste; b) a frequência de reversão espontânea das placas dos controles negativo estiver dentro da descrita pela literatura e do histórico do laboratório; c) os controles positivos apresentarem atividade mutagênica frente às cepas-teste.

4.4.2. TESTE DO MICRÔNÚCLEO EM MEDULA ÓSSEA DE CAMUNDONGO

No presente estudo, foram avaliadas as substâncias-teste Escória LD, Escória NP e Pó de Pedra, quanto ao seu potencial mutagênico em medula óssea de camundongos através do "Teste do Micronúcleo". Esse teste tem por objetivo avaliar o possível efeito mutagênico da substância-teste em células eucarióticas "in vivo" (eritrócitos policromáticos) através da presença de estruturas denominadas micronúcleos. Esses são formados por fragmentos cromossômicos acêntricos ou cromossomos inteiros que se atrasam em relação aos demais na divisão mitótica, não sendo incluídos no núcleo das células filhas e podem ser visualizados no citoplasma das células a serem analisadas ao final da divisão celular.

A metodologia utilizada segue os procedimentos descritos na "OECD Guidelines for Testing of Chemicals" (Mammalian Erythrocyte Micronucleus Test - 474, 1997).

Análise estatística: Para a comparação entre os resultados obtidos no grupo experimental e controle negativo, assim como para a comparação entre os resultados dos controles positivo e negativo, utilizamos o teste do X² modificado proposto por Pereira (1991). Os resultados obtidos no controle negativo e positivo devem ser comparados para estabelecer-se a validade do teste. O resultado obtido no controle positivo deve corresponder à resposta positiva esperada, ou seja, deve ser significativamente maior do que a obtida no controle negativo.

Análise dos resultados: Para avaliação final da substância-teste quanto ao seu potencial mutagênico, os resultados obtidos são considerados quanto à relevância biológica, tendo a análise estatística como base. A substância testada será considerada potencialmente mutagênica quando produzir um aumento estatisticamente significativo, ao nível de 5%, da frequência de eritrócitos policromáticos micro nucleados em relação ao controle negativo. Um resultado positivo obtido em teste realizado com uma única dose deve ser repetido utilizando-se 3 doses progressivas e a positividade é confirmada somente se o estudo apresentar uma curva de dose-resposta. Na análise da frequência de micronúcleos nos animais tratados é também considerado o controle negativo histórico.

5. RESULTADOS

TESTE		NORMA	METODOLOGIA	RESPOSTA	RESULTADOS		
					ESCÓRIA LD	ESCÓRIA NP	PÓ DE PEDRA
Risco a Saúde Humana	Irritação Cutânea	OECD 404	Efeitos irritantes / corrosivos sobre pele de coelhos. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 4 horas Observação: 14 dias 	Corrosivo / Irritante leve / Irritante / Não irritante	Não irritante	Não irritante	Não irritante
	Irritação Ocular	OECD 405	Efeitos irritantes / corrosivos sobre olhos de coelhos. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 1 a 24 horas Observação: 21 dias 	Corrosivo / Irritante leve / Irritante / Não irritante	Irritante	Irritante	Irritante Leve
	Sensibilização Dérmica	OECD 406	Efeitos sensibilizantes sobre pele de cobaias. <ul style="list-style-type: none"> Indução: 3 semanas Desafio 6 horas Observação: 48 horas 	Potencialmente sensibilizante / Não sensibilizante	Potencialmente não sensibilizante	Potencialmente não sensibilizante	Potencialmente não sensibilizante
	Toxicidade Cutânea	OECD 402	Letalidade a 50% dos organismos expostos por via cutânea. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 24 horas Observação: 14 dias 	Dose cutânea letal mediana (DL50) até a dose máxima de 4000 mg/kg	DL50 > 4000 mg/kg	DL50 > 4000 mg/kg	DL50 > 4000 mg/kg
	Toxicidade Oral	OECD 423	Letalidade a 50% dos organismos expostos por via oral <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 14 dias 	Dose oral letal mediana (DL50) até a dose máxima de 2000 mg/kg	DL50 > 2000 mg/kg	DL50 > 2000 mg/kg	DL50 > 2000 mg/kg
	Ames	OECD 471	Efeito mutagênico sobre Salmonella typhimurium. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 3 dias 	Positivo / Negativo	Negativo	Negativo	Negativo
	Micronúcleo	OECD 474	Efeito mutagênico sobre células eucarióticas de camundongos. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 3 dias 	Positivo / Negativo	Negativo	Negativo	Negativo
Risco ao Meio Ambiente	Toxicidade com Algas	OECD 201	Inibição do crescimento de 50% das células expostas. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 4 dias 	Concentração efetiva mediana (CE 50)	< 6,25 % elutriato	< 6,25 % elutriato	27,51 % elutriato
	Toxicidade com Microcrustáceos	OECD 202	Imobilidade de 50% dos organismos expostos. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 2 dias 	Concentração efetiva mediana (CE 50)	3,16% elutriato	3,16% elutriato	> 100% elutriato
	Toxicidade com Peixes	OECD 203	Mortalidade de 50% dos organismos expostos. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 4 dias 	Concentração letal mediana (CL 50)	4,42% elutriato	4,42% elutriato	> 100%
	Toxicidade com Minhocas	OECD 207	Mortalidade de 50% dos organismos expostos. <ul style="list-style-type: none"> Exposição: 14 dias 	Concentração letal mediana (CL 50)	Aprox. 33,33% elutriato/kg de solo	> Aprox. 33,33% elutriato/kg de solo	Aprox. 33,33% elutriato/kg de solo
Caracterização Físico-Química		NBR 10.004	Classificação com base nos extratos lixiviados e solubilizados (Normas: NBR 10.005 e 10.006)	Resíduo Classe I (Perigoso) Resíduo Classe II (Não Inerte) Resíduo Classe III (Inerte)	Resíduo Classe II Não Inerte (Dureza-Solubilizado)	Resíduo Classe II Não Inerte (Dureza/Fluoreto-Solubilizado)	Resíduo Classe II Não Inerte (Ferro/Fluoreto-Solubilizado)

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O grande estímulo para realização deste estudo foi tentar verificar se algum dos usos atuais de escória LD e escória NP apresentavam algum risco significativo para o ambiente e/ou a saúde humana. Esta informação ajudaria a determinar a possibilidade de comercialização da escória para diversas aplicações, e a entender melhor os efeitos potenciais adversos, se houver, associados a novas aplicações. Em segundo lugar, o estudo foi realizado para fornecer aos órgãos ambientais municipais, estaduais e federais dados para avaliar a necessidade de estabelecimento de controles ambientais relativos a determinadas aplicações, bem como facilitar o entendimento de populações potencialmente expostas, os aspectos ambientais e de saúde relacionados aos produtos estudados. Os resultados dos testes efetuados definem a escória de aciaria LD e escória NP como:

- Não perigoso
- Não corrosivo
- Não tóxico (análises físico-químicas do lixiviado)
- Não tóxico para mamíferos
- Irritante
- Não sensibilizante
- Não mutagênico
- Alguma ecotoxicidade

Esta análise descobriu que as escórias de aciaria não apresentam risco potencialmente significativo para a saúde humana ou ameaça ao meio ambiente. Dentre as análises relativas ao meio ambiente, somente para microcrustáceos e peixes, alguma ecotoxicidade foi encontrada, o que do ponto de vista de aplicações em ambientes aquáticos considerações devem ser dadas para que se garanta uma diluição mínima de pelo menos 1.000 vezes o volume aplicado. Pode ser verificado em ambos os testes com escórias, o aumento do pH e a redução do oxigênio dissolvido na água de diluição, à medida que a concentração nominal do produto foi aplicada. Tal variação não foi evidenciada de forma significativa em relação ao produto pó de pedra.

Segundo Proctor et al. (2000), em pesquisa realizada com escórias siderúrgicas americanas e canadenses no ano de 2000, com base nos resultados de uma análise de nível *screening* dos riscos potenciais ecológicos, os três tipos de escória (BF, BOF e EAF) apresentam o potencial de impactos à vida aquática devido a pH alto nas situações em que a diluição do lixiviado da escória é de menos de 100 vezes, com uma relação escória para o lixiviado de 20:1 (ou seja, cenários com relações de escória para a água de menos de 2000). Assim, pode ser aconselhável uma avaliação de risco ecológico específica para o local em situações em que a diluição do lixiviado da escória para a água da superfície seja limitada.

Entretanto, estudo técnicos e de monitoramento realizados pela CST pelo uso de escórias em ambiente aquáticos internos a usina (bacias de acumulação de águas e construção de retro áreas portuárias), não tem demonstrado impactos significativos a biota, principalmente no que se refere a bioacumulação de metais.

Aplicações operacionais realizadas na Nova Zelândia (BOURKE, 2004), vêm demonstrando o grande potencial da escória para tratamento de efluentes. Há mais de 11 anos, a Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Waiuku, que utiliza cerca de 30.000 t de escória de aciaria como meio final de filtragem da água, e cujos efluentes são posteriormente lançados no estuário de Waiuku após tratamento por UV, vem demonstrando grande potencial na remoção de fósforo e zinco. Segundo Bourke, o tratamento com escória de aciaria chega a remover 55% do fósforo e 80% dos sólidos em suspensão, e concentrações de entrada de zinco da ordem de 0,5 mg/L Zn, para pouco menos de 0,5 mg/L Zn.

Estudos realizados pela Escola Politécnica de Montreal em Biodome com escória EAF, vêm demonstrando o grande potencial da escória para remoção de fósforo em sistemas marinhos fechados onde a produção de algas é significativa devido ao acúmulo de fósforo solúvel. A unidade piloto construída para remoção de fósforo possui 10 m³ e utilizou 9,5t de Escória de Aciaria EAF na granulometria de 2 a 5 mm. Os resultados demonstram que a escória EAF conseguiu remover 50% do fósforo gerado anualmente, sem que fossem detectados efeitos adversos sob peixes e invertebrados. O Biodome de Montreal é um ambiente marinho fechado de 3.000 m³ que abriga 600 peixes e 2.000 invertebrados do Golfo de St. Lawrence.

Dessa forma estudos adicionais devem ser conduzidos para se analisar com maior acuidade os efeitos da escória em ambientes aquáticos.

Reconhece-se também, segundo Proctor et al. (2000), que certos organismos, tais como invertebrados (ou seja, minhocas), têm alcance limitado e podem passar toda a sua vida em uma área de aplicação de escória (desde que as condições de nutrientes e de pH o permitam).

Atualmente uma revisão do estudo realizado por Proctor et al. (2000), encontra-se em execução nos Estados Unidos, onde a CST é uma das empresas patrocinadoras.

REFERÊNCIAS

- 1 BOURKE, Bill. Water Improvement Initiatives Utilising New Zealand Steel Melter Slag. In: 87th NATIONAL SLAG ASSOCIATION ANNUAL MEETING, 2004, Florida, USA. **Anais eletrônicos...** Florida: NSA, 2004. NSA_2004_Index.pdf.
- 2 BOURKE, Bill. MELTER Slag for Artificial Wetlands. Produção: SteelServ. New Zealand: SteelServ, 2004. Multiserv.mpg.
- 3 HUNDERTMARK, G. Human Health and Ecological Risk Assessment Update. In: 87th NATIONAL SLAG ASSOCIATION ANNUAL MEETING, 2004, Florida, USA. **Anais eletrônicos...** Florida: NSA, 2004. NSA_2004_Index.pdf.
- 4 MARON, D.M. & AMES, B.N. Revised methods for the *Salmonella* mutagenicity test. **Mutation Research**, 113: 173-215, 1983.
- 5 NBR 10.004:1987-ABNT; **Resíduos sólidos: coletânea de normas**; Rio de Janeiro-RJ; ABNT; 1987.
- 6 NBR 10.004:2004-ABNT; **Resíduos sólidos: coletânea de normas**; 2 ed; Rio de Janeiro-RJ; ABNT; 2004.
- 7 NBR 10.005:1987-ABNT; **Resíduos sólidos: coletânea de normas**; Rio de Janeiro-RJ; ABNT; 1987.
- 8 NBR 10.006:1987-ABNT; **Resíduos sólidos: coletânea de normas**; 1 ed; Rio de Janeiro-RJ; ABNT; 1987.
- 9 NBR 10.006:2004-ABNT; **Resíduos sólidos: coletânea de normas**; 2 ed; Rio de Janeiro-RJ; ABNT; 2004.
- 10 NBR 10.007;2004-ABNT; **Resíduos sólidos: coletânea de normas**; 2 ed; Rio de Janeiro-RJ; ABNT; 2004.
- 11 NBR 12.648-ABNT, **Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade Crônica-Metodologia de Ensaio com Algas (*Chlorophyceae*)**; 1 ed; Rio de Janeiro-RJ; ABNT; 1992.
- 12 OECD **Guidelines for the testing of chemicals**. Alga, Growth Inhibition Test. 201,14p., 1984.
- 13 OECD **Guidelines for the testing of chemicals**. *Daphnia* sp., Acute Immobilisation, Test and Reproduction Test. 202, 16p., 1984.
- 14 OECD **Guidelines for the testing of chemicals**. Fish, Acute Toxicity Test. 203, 12p.,1992.
- 15 OECD. **Guideline for Testing of Chemicals-** Earthworms, Acute Toxicity Tests,207, (1984).
- 16 OECD **Guideline for testing of chemicals**. Acute Dermal Toxicity - 402, 7p.,1987.
- 17 OECD **Guidelines for testing of chemicals**. Acute Dermal Irritation/Corrosion, 404, 13p., 2002.

- 18 OECD **Guidelines for testing of chemicals**. Acute Eye Irritation/Corrosion. 405 14p, 2002.
- 19 OECD **Guidelines for Testing Chemicals**. Skin sensitisation - 406, 9p., 1992.
- 20 OECD **Guideline for testing of chemicals**. Acute Oral Toxicity - 423, 14p., 2001.
- 21 OECD **Guideline for testing of chemicals**. Bacterial Reverse Mutation Test. 471, 11p., 1997.
- 22 OECD **Guideline for testing of chemicals**. Mammalian Erythrocyte Micronucleus Test - 474, 10p., 1997.
- 23 Pereira, C.A.B. **Teste do micronúcleo em medula óssea**. In: Rabello-Gay, M.N.; Rodrigues, M.A.; Monteleone-Neto, R. (Eds). Mutagênese, teratogênese e carcinogênese- métodos e critérios de avaliação. Soc. Brás. Genética, Brasil. Pp. 83-90, 1991.
- 24 PROCTOR, D.M, SHAY E.S, FEHLING, K.A, FINLEY, B.L. **Assessment of Human Health and Ecological Risks Posed by the Uses of Steel-Industry Slags in the Environment**. Exponent, Santa Rosa, CA.
- 25 Stephan, C.E., Methods for calculating an LC50. In: MAYER, F.L.; HAMELINK, J.L. eds. **Aquatic Toxicology and Hazard Evaluation: First Symposium**. ASTM – STP 634. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1977.
- 26 TECAM, **Relatórios de Análise de Risco Ambiental e a Saúde Humana**: São Paulo, 2004.
- 27 ZAR, J.H. **Biostatistical Analysis**. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc. 1999.