



VI-043 - COMPORTAMENTO DE ÍONS MANGANÊS EM ATERRO INDUSTRIAL-CUBATÃO-SP.

Silvia Cremonez Nascimento⁽¹⁾

Bióloga, Mestre em Ciências pela Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, área de concentração Hidrogeologia; Doutoranda da Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, área de concentração Hidrogeologia;

Raphael Hypolito

Prof. Dr. da Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental e Responsável pelo Laboratório de Hidrogeoquímica III do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas – CEPAS/USP;

Claudia Lucia Moura

Química, Mestre em Ciências pela Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, área de concentração Geoquímica; Doutoranda da Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, área de concentração Hidrogeologia;

Marisa Santiago Pugas

Química, Mestranda em Ciências pela Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, área de concentração Hidrogeologia;

Sibele Ezaki

Geóloga, Mestre em Ciências pela Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, área de concentração Hidrogeologia.

Endereço⁽¹⁾: Rua do Lago, 562 – Instituto de Geociências/ Universidade de São Paulo- Cidade Universitária - São Paulo - SP - CEP: 05508-080 - Brasil - Tel: (11) 30914145 - e-mail: scremo@usp.br

RESUMO

Atividades antrópicas, nas últimas décadas, têm gerado quantidades significativas de resíduos, dentre os quais incluem-se elementos metálicos altamente poluentes. Desta maneira torna-se evidente a grande importância do estudo de mecanismo de fixação e mobilidade desses íons nos diferentes ambientes. Para o estudo do comportamento de íons manganês, associados a rejeitos gerados em indústria siderúrgica, selecionou-se uma das áreas de descarte, Aterro Industrial, localizado em Cubatão-São Paulo, que se encontra em atividade a aproximadamente 20 anos. O estudo efetuou o levantamento detalhado da fonte poluidora com coletas de amostras de águas superficiais, subterrâneas, efluentes, resíduos sólidos industriais, sedimentos e solos associados ao Aterro Industrial, que foram destinadas às análises químicas, mineralógicas e granulométricas. Os resultados permitiram a compreensão do comportamento de íons manganês, que, na área, está intimamente ligado aos valores dos parâmetros físico-químicos como pH e Eh. Foram encontradas altas concentrações de manganês, principalmente nas águas subterrâneas, demonstrando grande mobilidade deste íon, indicando sua ação direta no processo poluente. Por tratar-se de área bastante contaminada, recomenda-se monitoramento sistemático dos agentes poluidores, alertando para o risco de bioacumulação deste metal pesado na cadeia trófica.

PALAVRAS-CHAVE: Manganês, resíduos, águas superficiais, águas subterrâneas.

INTRODUÇÃO

Entre as atividades industriais geradoras de resíduos no Pólo Industrial de Cubatão, destacam-se as indústrias siderúrgicas de base, de especial interesse neste trabalho, que produzem resíduos de várias naturezas.

No processo de fabricação do aço há geração de resíduos sólidos e líquidos, que resultam de toda a atividade industrial. A grande quantidade de resíduos somada à grande variedade de produtos poluentes, especialmente metais pesados como o manganês, torna evidente a importância e a necessidade de se conhecer com profundidade o comportamento dos seus constituintes e seu impacto no meio ambiente, especialmente quando são descartados diretamente nos solos, corpos d'água etc.



23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Entre os metais pesados o manganês é o que apresenta comportamento geoquímico semelhante ao do ferro, cuja concentração predomina nos resíduos dispostos no aterro industrial estudado e trata-se de um elemento cuja mobilidade é considerada moderada (Hypolito, 1980).

As preocupações ambientais, em relação à poluição por metais pesados, têm se concentrado na propriedade que estes possuem de se acumularem no ambiente, o que pode ter efeito bastante abrangente, já que possibilita o transporte dos contaminantes para os diversos níveis tróficos da cadeia alimentar.

ÁREA DE ESTUDOS

Para o estudo do comportamento de íons manganês, associados a indústrias siderúrgicas, selecionou-se como área de estudo, um atual aterro industrial, localizado no Município de Cubatão, Estado de São Paulo.

A disposição de resíduos sólidos oriundos dos diferentes processos industriais siderúrgicos vem sendo realizada já há mais de duas décadas no mangue de Cubatão, São Paulo (CETESB, 1980), sendo instalado o aterro industrial somente na década de 90.

Durante muitos anos, portanto, esses resíduos foram descartados no local de estudos sem nenhuma preocupação ou utilização de técnica para prevenir eventual contaminação dos solos e/ou águas subterrâneas e superficiais por metais pesados ou outros compostos.

Apesar do aterro industrial ter sido construído para receber resíduos Classe II (não inertes) e Classe III (inertes), a área está presente no cadastro de áreas contaminadas da CETESB, com a indicação de contaminação por metais e outras substâncias, recebendo 11000t/mês de resíduos (www.cetesb.gov.br, 2004).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para análise do comportamento dos íons manganês, foram amostrados, em pontos escolhidos estrategicamente, materiais das pilhas de resíduos (R1), águas subterrâneas (PM-1, PM-2, PM-3 e PM-4), águas superficiais do Rio Piaçaguera que recebe efluentes provenientes do Aterro (As1 e As2), sedimentos das margens (SD1 e SD2) e efluentes (EF1 e EF2) – Figura 1. As etapas seguintes de caracterização química, física etc. assim como os trabalhos experimentais foram realizados nos Laboratórios de Hidrogeoquímica – CEPAS/USP.

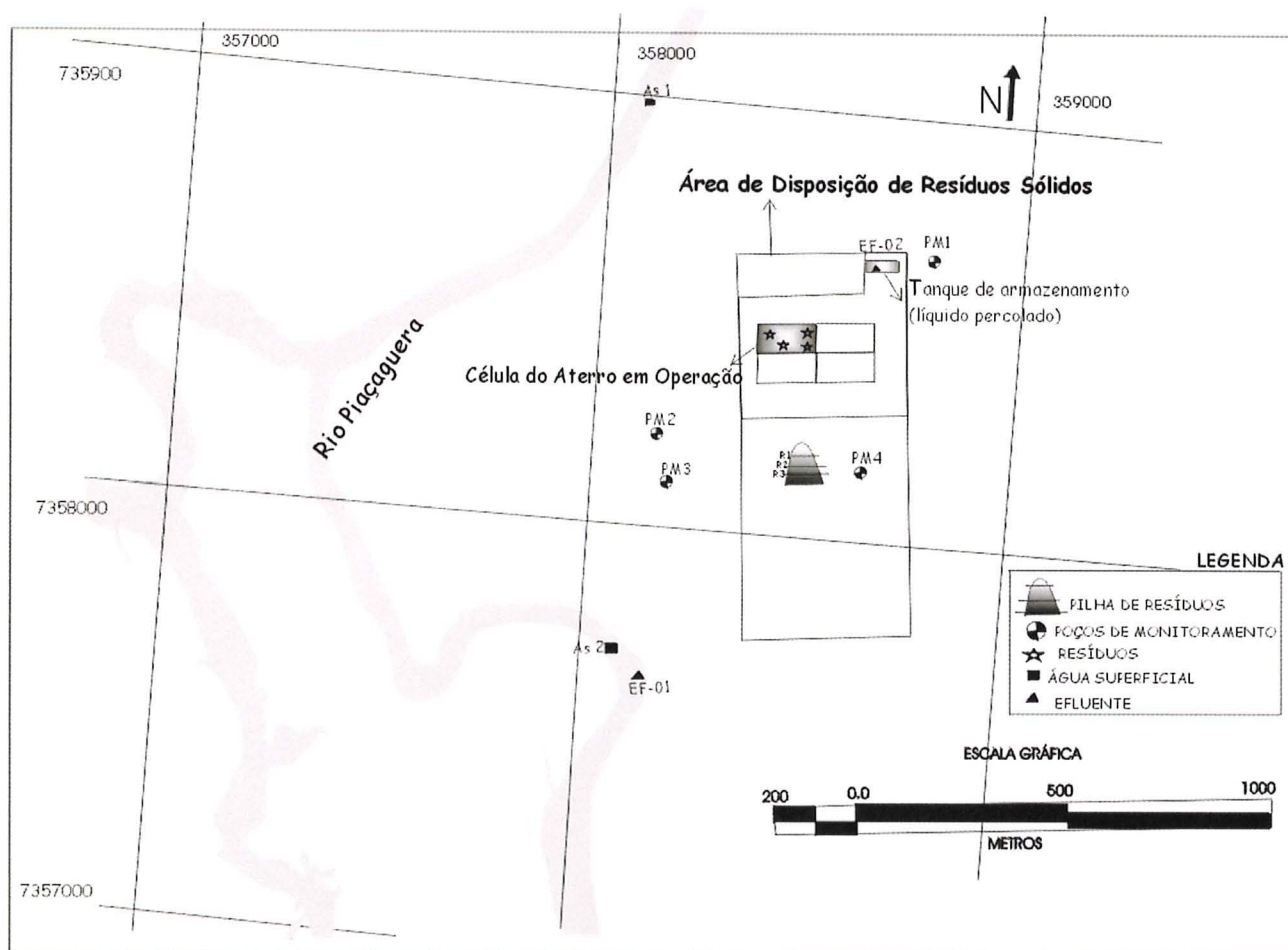


Figura 1: Pontos de amostragem no Aterro Industrial

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Projetando-se os valores dos parâmetros medidos em campo em diagrama $pH=f(Eh)$ (Figura 2), mostram condições tais que no ambiente redutor das águas subterrâneas o manganês encontram-se em solução no estado bivalente (Mn^{+2}).

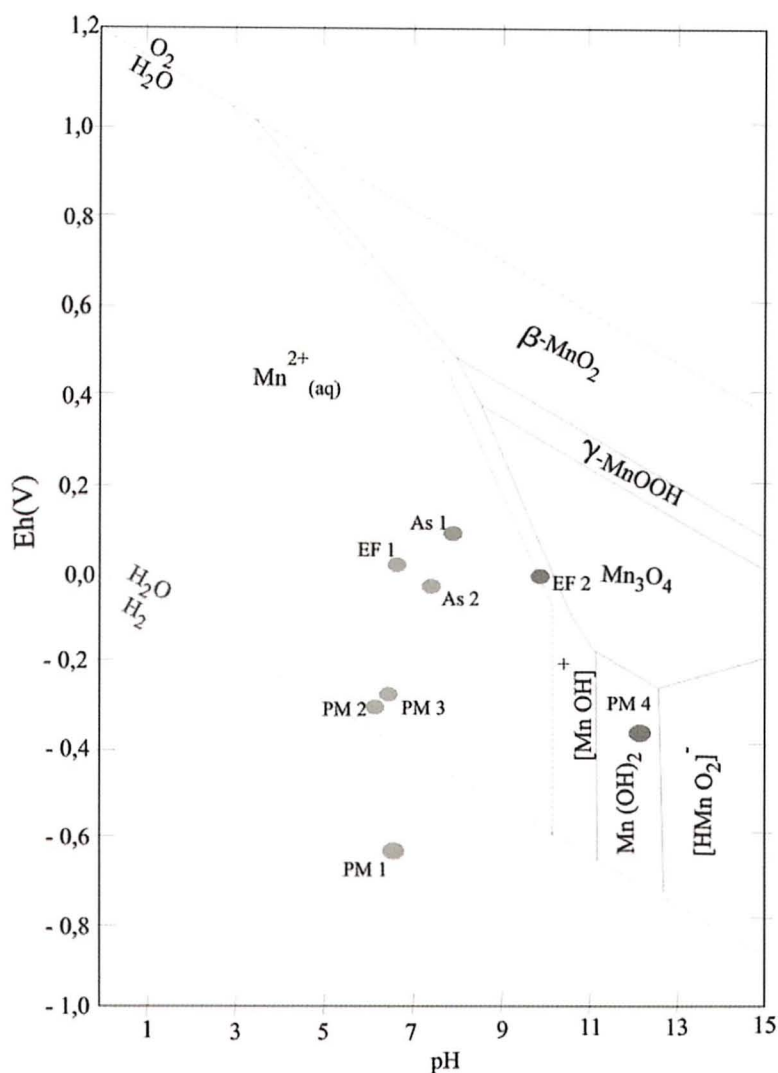


Figura 2: Diagrama $\text{pH} = f(\text{Eh})$ de compostos de manganês à temperatura de 25°C e pressão de 1 atm., com projeção dos valores calculados para águas superficiais (As), subterrâneas (PM) e efluentes (EF). $a_{\text{M}^{2+}} = 0,01 \text{ mgL}^{-1}$ (tracejado) e $a_{\text{M}^{2+}} = 0,1 \text{ mgL}^{-1}$.

As amostras de água subterrânea foram submetidas às análises químicas (Tabela 1) e com exceção do PM 4 as concentrações de manganês se encontram acima do limite de intervenção estabelecido pela CETESB, 2001.

Tabela 1: Parâmetros químicos e físico-químicos, total de sólidos dissolvidos (teórico) e resultados analíticos de manganês e sulfatos das águas de poços de monitoramento.

nd= não detectado

	pH	Eh (mV)	CE (μScm^{-1})	TSD (mgdm^{-3})	Mn ²⁺ (mgdm^{-3})	SO ₄ ²⁺ (mgdm^{-3})
PM1	6,85	-0,062	20 900,00	15 675,00	0,96	1,06
PM2	6,47	-0,382	23500,00	17625,00	0,12	193,11
PM3	6,78	-0,310	26500,00	19875,00	0,60	70,14
PM4	12,44	-0,380	8910,00	6682,50	nd	9,48

No PM 4 não foi detectada presença de manganês na água subterrânea, apresentando-se na forma de hidróxido - Mn(OH)₂, provavelmente devido a natureza dos materiais associados a ele –escórias recém depositadas, apresentando pH fortemente alcalino.



23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

Os efluentes apresentam características distintas. O material descartado no Rio Piaçaguera (EF1), possui pH mais baixo, decorrente do movimento do líquido, portanto, maior contato com o ar atmosférico. O pH ácido favorece maiores concentrações de sais em solução evidenciado pelo maior valor da condutividade elétrica.

Nas águas superficiais coletadas no Rio Piaçaguera, o manganês também encontra-se em solução na forma bivalente. A concentração de manganês na amostra coletada a jusante do aterro industrial é superior, mostrando contribuição do aterro no aumento da concentração de manganês nas águas do Rio Piaçaguera (Tabela 2).

Tabela 2: Dados químicos e físico-químicos de águas coletadas no Rio Piaçaguera a montante (As1) e a jusante (As2) do aterro e efluentes percolados.

	pH	Eh (mV)	CE (μScm^{-1})	TSD (mgdm^{-3})	Mn ²⁺ (mgdm^{-3})
As1	7,97	+ 0,155	27 800,00	20 850,00	0,05
As2	7,31	-0,020	30 300,00	22 850,00	0,17
EF1	6,79	+0,03	82600,00	61950,00	1,17
EF2	9,74	+0,02	220,00	165,00	nd

nd= não detectado

Os teores de manganês apresentaram-se mais concentrados no sedimento a montante do Aterro (SD-1), devido as diferentes valores de pH e Eh. A ocorrência de Mn²⁺ é favorecida em meios com pH baixo e condições redutoras, característico do ponto SD-2. Outro fator que influencia maiores concentrações de manganês em SD-1 é a maior porcentagem de argila conforme pode ser verificado na Tabela 3.

As análises granulométricas das duas amostras de sedimentos do Rio Piaçaguera mostram a predominância da fração silte, podendo ser classificadas, segundo Sheppard, 1968 como: SD1 - Silte argiloso e SD2 - Silte arenoso.

As análises mineralógicas das amostras de sedimento apresentaram a predominância de quartzo e argilominerais (caolinita e illita).

Tabela 3: Comparação entre os parâmetros

Amostras	[Mn] na água (mgdm^{-3})	[Mn] nos sedimentos (mgdm^{-3})	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	pH	Eh
SD1 / As-1	0,05	86,90	37,70	55,18	7,12	7,97	+0,15
SD2 / As-2	0,17	11,55	10,44	50,12	39,44	7,31	-0,02

Os resultados das análises químicas das amostras da pilha de resíduos indicam maior acúmulo de manganês na base e maior mobilidade no topo, devido às reações químicas no material do topo, mais exposto aos agentes do intemperismo, que propiciam condições de pH e Eh tal que o manganês se mobiliza (Figura 3). O manganês mobilizado tende a se acumular na base da pilha formando óxidos e hidróxidos.

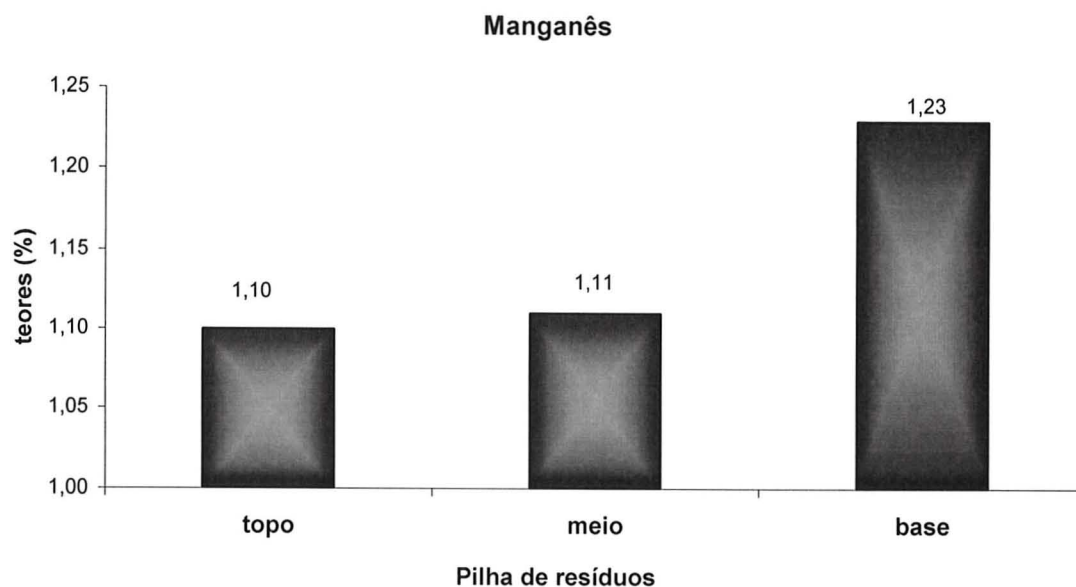


Figura 3: Concentração de Manganês nas amostras de pilha de resíduos

CONCLUSÕES

Conclui-se que o comportamento do manganês está intimamente ligado aos parâmetros físico-químicos, principalmente pH e Eh indicando que suas variações podem levar a maior disponibilidade deste elemento para o meio ambiente.

Trata-se de uma área bastante contaminada e recomenda-se, portanto monitoramento sistemático dos agentes poluidores, alertando para o risco de bioacumulação que culmina com a ocorrência das maiores taxas de contaminação nos níveis mais altos da teia trófica, como os consumidores secundários e terciários, que residem às margens do Estuário de Santos-Cubatão, pois utilizam frutos do mar poluídos por metais pesados, como meio de sua subsistência.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS), Departamento de Mineralogia e Geotectônica - Laboratórios de Fluorescência e Difração de Raios X, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e ao CNPq pelo auxílio bolsa, processo 141391/2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB – Companhia De Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2003. (20/11/2003) [www.documento.cetesb.gov.br. URL <http://www.cetesb.gov.br>.
2. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. 2001. Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas na Estado de São Paulo. Relatório Final. São Paulo. 246p.
3. CETESB – Companhia De Tecnologia de Saneamento Ambiental. 1980. Resíduos Sólidos Industriais na Bacia do Rio Cubatão. Relatório Técnico – Separata 22.
4. Hypolito, R. 1980. Criptomelana – Síntese e Estabilidade. Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 160p.



**23º CONGRESSO BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

De 18 a 23 de setembro de 2005 - Campo Grande - Mato Grosso do Sul



**"Saneamento Ambiental Brasileiro:
Utopia ou Realidade?"**