



III-168 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ÍONS DE METAIS PESADOS Pb, Cu E Zn EM ÁREA IMPACTADA POR RESÍDUOS DE GALVANOPLASTIA

Marisa Santiago Pugas⁽¹⁾

Química Bacharel pela Faculdade de Ciências e Letras Oswaldo Cruz. Mestre em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Doutoranda em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Raphael Hypolito⁽²⁾

Professor Titular do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Coordenador dos Laboratórios do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Sibele Ezaki⁽³⁾

Geóloga pela Universidade de São Paulo. Mestre em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Doutoranda em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Claudia Lucia Moura⁽⁴⁾

Química. Mestre em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Doutoranda em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Silvia Cremonez Nascimento⁽⁵⁾

Bióloga pela Universidade Estadual Paulista. Mestre em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Doutoranda em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo – Laboratório de Hidrogeoquímica III - Rua do Lago, 562 – Cidade Universitária – CEP: 05508-080 – São Paulo – Brasil. Fone/Fax: (11) 3091 4145/ (11) 30914207 - E-mail: mspugas@yahoo.com.br

RESUMO

Na Região Metropolitana de São Paulo, em uma área impactada por resíduos de galvanoplastia estudaram-se fenômenos de fixação e mobilidade dos íons Pb, Cu e Zn associados ao solo e águas subterrâneas e superficiais.

No solo próximo à área de descarte do resíduo detectou-se, preocupante enriquecimento em íons metálicos na forma precipitada/adsorvida, disponíveis ao meio ambiente em função das condições ambientais. Os resíduos galvânicos, embora sejam diferenciados quanto a composição química, em geral, mesmo em condições ambientais e características diversas dos solos, liberam elevadas concentrações de íons de metais pesados para o meio ambiente excedendo os limites estabelecidos pela CETESB.

PALAVRAS-CHAVE: Metais pesados, galvanoplastia, resíduos perigosos.

INTRODUÇÃO

O Estado de São Paulo produz, de acordo com o Inventário de Resíduos Sólidos Industriais CETESB (1999), 2,4 % de Resíduos Classe I, 92,7 % de Classe IIA - não inertes e 4,9 % de Classe IIB – inertes.

Nas indústrias, com o desenvolvimento da atividade econômica, tem-se maior geração de rejeitos que, devido à legislação brasileira não estipular limites de tempo para armazenamentos, aumenta a possibilidade de se criarem passivos ambientais de difícil solução, tanto nas fábricas geradoras ativas quanto naquelas que encerraram suas atividades.

Em apenas quatro anos (2002-2006) o número de áreas contaminadas aumentou de 255 para 1822, sendo 6,5 % impactadas por metais (CETESB, 2006a).

Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE, 2005), mais de 70% do lixo industrial são dispostos de modo incorreto, misturados a lixões domésticos, descartados a céu aberto ou armazenados em tambores. Geralmente os danos causados somente são constatados após longo tempo de disposição quando não se pode identificar o rejeito e o gerador responsável.



Dentre as empresas geradoras de resíduos acham-se os processos galvanoplásticos que se destinam a eletrodeposição de metais em áreas preparadas por processos químicos e eletrolíticos, que conferem maior durabilidade à peça devido à proteção contra agentes corrosivos, aumento da espessura, melhoria da resistência mecânica, preparação para operações de soldagem, isolamento elétrico e aspectos decorativos.

O tratamento de efluentes oriundos das lavagens das peças recobertas gera o lodo galvânico que é classificado, segundo a NBR 10 004, como resíduo classe I – Perigoso (ABNT, 2004); devido o alto custo e também aos riscos ambientais de sua destinação, ele representa grandes problemas para empresas e órgãos ambientais, uma vez que disposto de modo inadequado, os metais podem ser disponibilizados contaminando o meio ambiente e comprometendo a saúde da população no entorno.

MATERIAIS E MÉTODOS

O Projeto foi desenvolvido, através de trabalhos de campo e laboratoriais, em área impactada, próxima de uma galvanoplastia.

A detecção de agentes poluidores foi efetuada através de trabalhos de campo e laboratoriais, com análises químicas do resíduo coletado, solos e águas subterrâneas.

A área de descarte do resíduo apresenta declividade de cerca de 2,0 m até a margem direita do Rio Aricanduva, assim, para coleta de amostras de solo e de água, em pontos estratégicos foram perfurados poços de monitoramento (2" de diâmetro). Foram utilizados tubos de PVC de 6 polegadas providos, em suas bases, de ranhuras, enleado com bidim e/ou telas de nylon e assentado, até a altura dos furos, em camadas de areia lavada com granulação grossa (pré-filtro).

Foram coletadas sub-amostras a cada 30 cm de profundidade até atingir o nível d'água, as sub-amostras que apresentaram uniformidade foram misturadas (amostra composta), caracterizadas textural, química e mineralógicamente. Aquelas com características distintas, foram também analisadas individualmente.

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica – GSA/IGc – USP pelo método de pipetagem; as carcerizações químicas, efetuadas por Fluorescência de Raios X, com equipamento Philips modelo PW 2400 do Laboratório de Fluorescência e a composição mineralógica do solo foi determinada por Difração de Raios X com equipamento D5000/SIEMENS, no Instituto de Geociências – USP.

As amostras de águas da zona saturada foram coletadas em dois períodos – seco e chuvoso – e analisadas quimicamente.

As medidas de pH e Eh das fases líquidas foram efetuadas potenciometricamente, respectivamente com eletrodo de vidro e combinado de platina (multiline P3- marca WTW); as leituras foram realizadas após calibração com tampões 4,00 e 7,00 para pH e 97 mV e 263 mV para Eh; os valores de condutividade elétrica das águas foram determinados com eletrodos multiline P3/oxi/cond, marca WTW.

Para determinação da alcalinidade dos efluentes foi utilizada metodologia desenvolvida por Hypolito (2003). Às amostras destinadas às análises químicas foram adicionadas – soluções ácidas como agentes preservantes e aquelas tomadas como testemunho foram mantidas resfriadas a temperatura menor que 4°C.

Os materiais sólidos foram colocados separadamente em caixas de madeira para secagem à temperatura ambiente. Após secagem, as amostras foram destoroadas, homogeneizadas, pesadas, quarteadas e peneiradas para separação em frações menores e superiores a 2,0 mm. A fração mais grosseira (>2 mm) foi armazenada para sua eventual descrição macroscópica e/ou microscópica.

Quanto à fração menor que 2 mm, parte foi moída e peneirada a 200 mesh para obtenção de porções entre 30 e 50 g de fração fina, destinada à análises químicas e experimentos.

Para determinação de pH de solos em solução de CaCl_2 e KCl , foi utilizada metodologia do Instituto Agronômico de Campinas.

O procedimento de Extrações Totais adotado foi realizado conforme MARQUES (2003).



A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada pelo Laboratório de Fertilidade dos Solos da Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz (ESALQ).

RESULTADOS

Lodo Galvanoplástico

O resíduo galvânico foi totalmente dissolvido em solução nítrica 8M e analisado por espectrofotometria de Absorção Atômica cujos teores encontrados são: Pb 867,81 mg kg⁻¹; Cu 14 720,44 mg kg⁻¹ e Zn 3570,33 mg kg⁻¹.

Águas subterrâneas

Os valores de pH, Eh, alcalinidade, condutividade elétrica e temperatura bem como os resultados das análises químicas das águas subterrâneas coletadas durante os períodos seco e chuvoso encontram-se na Tabela 1

Tabela 1. Resultados das determinações realizadas em campo e análises químicas das águas subterrâneas (mg dm⁻³) associadas aos pontos AS1, AS2 e AS3 nos períodos de seca e chuva.

| Parâmetros | Pontos de amostragem | Período chuvoso | | | Período seco | | |
|---|----------------------|-------------------|-------|-------|--------------|--------|-------|
| | | AS1 | AS2 | AS3 | AS1 | AS2 | AS3 |
| pH | | 6,87 | 5,97 | 5,61 | 6,10 | 5,99 | 5,51 |
| Eh (V) | | +0,23 | +0,22 | +0,24 | +0,25 | +0,25 | +0,34 |
| CE (µS cm ⁻¹) | | 253,0 | 513,0 | 78,0 | 267,00 | 515,00 | 67,00 |
| Alcalinidade CaCO ₃ (mg dm ⁻³) | | 62,56 | 12,52 | 12,52 | 15,14 | 7,51 | 5,01 |
| Íons | CETESB* | Análises Químicas | | | | | |
| Pb ²⁺ | 0,01 | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| Zn ²⁺ | 5,00 | 0,17 | 2,91 | 0,12 | 0,26 | 3,61 | 0,17 |
| Cu ²⁺ | 2,00 | 1,03 | 1,13 | 0,49 | 0,08 | 7,74 | 0,08 |

CETESB*: Valores de Intervenção da CETESB para águas subterrâneas.

nd: Não detectado

O Eh apresentou-se oxidante em ambas estações e os valores elevados de condutividade elétrica no ponto AS2 indicam influencia da área contaminada sobre as águas subterrâneas da região.

Solos

As análises mineralógicas indicam que os solos são, essencialmente, constituídas por caulinita, goetita e gibsita. As análises químicas realizadas por Fluorescência de Raios X, apresentam predominância de silício (cerca de 60%), alumínio (cerca de 20%) e ferro (cerca de 10%).

Na tabela 2, são apresentados os valores de Capacidade de Troca Catiônica, pH e matéria orgânica dos solos.

Tabela 2. Determinação de CTC (mmol_c kg⁻¹), pH e matéria orgânica dos solos.

| Pontos de amostragem | Prof. (m) | Matéria Orgânica (g kg ⁻¹) | CTC | pH (H ₂ O) | pH (KCl) | ΔpH |
|-----------------------|-----------|--|-----|-----------------------|----------|-----|
| Solo Referência | S1 | 0,00 – 0,90 | 3 | 30,1 | 6,6 | 6,2 |
| Área Impactada | S2-A | 0,25 – 1,00 | 1 | 11,1 | 5,2 | 5,2 |
| | S2-B | 1,00 – 1,55 | 2 | 18,3 | 5,7 | 5,7 |
| Poço de monitoramento | S3-A | 0,06 – 0,17 | 1 | 11,5 | 5,9 | 5,9 |
| | SP1-A | 0,00 – 0,65 | 53 | 160,7 | 4,7 | 4,5 |
| | SP1-B | 0,65 – 4,20 | 16 | 36,5 | 5,2 | 4,8 |



A tabela 3 apresenta os resultados de extrações totais de íons.

Tabela 3. Resultado das extrações totais de metais dos solos em mg kg⁻¹.

| Parâmetros | CETES* Ref/Prev. | Pontos Amostrados | | | | | |
|------------------|---------------------|-------------------|-------|-------|--------|---------|--------|
| | | S1 | S2-A | S2-B | S3-A | PS1-A | PS1-B |
| Pb ²⁺ | 17/72 | 28,97 | 32,93 | 28,91 | 65,96 | 246,42 | 108,21 |
| Zn ²⁺ | 60/300 | 6,99 | 18,96 | 6,98 | 41,97 | 128,18 | 53,61 |
| Cu ²⁺ | 35/60 | 8,99 | 54,88 | 6,98 | 331,80 | 1313,59 | 355,40 |

CETESB*: Ref. Valores Orientadores de referência da qualidade e Prev. Valores Orientadores de Prevenção dos Solos (CETESB, 2005).

CONCLUSÕES

As propriedades dos resíduos gerados pelas indústrias galvanoplásticas influenciam significativamente a persistência dos contaminantes no meio natural e consequentemente no equilíbrio ambiental que, quando alterado, demanda muito tempo para ser restituído.

O resíduo apresentou elevado teor de metais pesados. Uma vez que os íons metálicos encontram-se precipitados na forma pouco solúvel (baixo produto de solubilidade), o comportamento dos metais foi influenciado pelos atributos do solo associados às condições intempéricas do local. Os baixos teores de argila e matéria orgânica pouco favoreceram as reações de adsorção, assim, Pb, Cu e Zn encontram-se predominantemente precipitados como óxi-hidróxido, de baixa disponibilidade iônica para fase aquosa.

Os resultados analíticos das amostras de solos e águas subterrâneas indicam que a declividade do terreno e a baixa capacidade de permuta de cátions nos solos associados aos pontos de descarte de resíduo colaboraram significativamente para movimentação horizontal dos íons metálicos que se acumularam em área mais plana, próximo ao rio Aricanduva. Neste ponto, o cobre excede 35 vezes os Valores Orientadores de Referência da Qualidade dos Solos (CETESSB, 2005); chumbo, 10 vezes e o Zn apresentou o dobro do teor permitido.

As águas subterrâneas coletadas durante o período chuvoso, embora tenham apresentado elevada concentração iônica, não excederam os limites estipulados pela CETESB, entretanto, no período seco, foram detectados teores preocupantes de Cu e Zn. Devido sua baixa mobilidade, o Pb não foi disponibilizado para as soluções.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABETRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS (2004). (Disponível em: <<http://www.abetre.org.br>> - acesso em 05/07/2005).
2. ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (2004). NBR 10004. Resíduos Sólidos: Classificação. NBR 10 004. São Paulo. 71p.
3. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (2005). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.
4. HYPOLITO, R. (2003). Determinação de pH de Solos. Parte II. (GEE- 800) – Curso de Pós Graduação – Programa de recursos Minerais e Hidrogeologia. CEPAS – IGc-USP. Texto Didático, 67p.
5. MARQUES, J.F. (2003). Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido. São Paulo. Dissertação (mestrado), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 120p.

