

PROMOÇÃO:



REALIZAÇÃO:



APOIO:



PATROCÍNIO:



Fundo Setorial de Recursos Hídricos



PETROBRAS



Secretaria de Geologia,
Mineração e Transformação Mineral

Ministério de
Minas e Energia

Ministério
do Meio Ambiente



ABAS



XV CONGRESSO BRASILEIRO
DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
XVI ENCONTRO NACIONAL DE
PERFURADORES DE POÇOS
11 a 14 novembro de 2008

ANAIAS

Natal-RN

COMPORTAMENTO DE ÍONS DE METAIS PESADOS Pb e Zn EM ÁREA IMPACTADA POR RESÍDUOS DE GALVANOPLASTIA NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO - SP

Marisa Santiago Pugas¹, Raphael Hypolito², Sibebe Ezaki³, Claudia Lucia Moura⁴, Silvia Cremonez Nascimento⁵, Mariana Koziowski⁶, Sandra Andrade⁷, Daniela Gamito⁸, Janaína Mara Fortunato⁹

RESUMO

Dentre os metais pesados existem aqueles classificados como essenciais (macro e micronutrientes), contudo, são considerados tóxicos e perigosos à população e ao meio ambiente quando em concentrações relativamente elevadas.

A destinação de resíduos sólidos gerados pelo tratamento de efluentes das atividades industriais traz, em geral, grandes problemas relacionados ao meio ambiente. De interesse para este trabalho, destacam-se as indústrias galvanoplásticas que geram resíduos tóxicos com elevadas concentrações de metais pesados.

Em uma área industrial, onde foi desenvolvido este projeto, até pouco tempo, os resíduos eram descartados próximo ao Rio Aricanduva, afluente do Rio Tietê na Cidade de São Paulo. Análises de amostras de solos e águas subterrâneas detectaram elevados teores de metais pesados, em especial, Zn e Pb. Foram determinados seus efeitos no meio ambiente, bem como os mecanismos de fixação e mobilidade, cujos resultados, certamente servirão como subsídios para desenvolvimento de metodologia de mitigação e reutilização dos metais em concentrações mais elevadas.

ABSTRACT

Among heavy metals there are those classified like essential (macro and micronutrients) that, however are considered toxic and harmful to the population and to the environment when in relatively high concentration.

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; mspugas@yahoo.com.br

² Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo - rhypo@igc.usp.br;

³ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – sibezeaki@usp.br

⁴ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – claudiamoura@igc.usp.br

⁵ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – scremo@usp.br

⁶ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – mspugas@yahoo.com.br

⁷ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – mspugas@yahoo.com.br

⁸ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – janafortunato@globo.com

⁹ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – dgamito@yahoo.com.br

The destiny of solid residues generated by treatment of effluents from industrial activities bring, as a general rule, too many problems related to the environment. In interest to this work, stand out galvanoplastic industries that generates toxics residues with high concentrations of heavy metals.

In the regarding industry area, where was developed this project, until little time, the waste was deposited next to Aricanduva river, which flows into the Tietê river in the City of São Paulo.

Studies detected pollutant ions especially Zn and Pb in samples of soil and groundwater. It was effected its effects in environment and mechanism of fixation and mobility, which results, certainly, will serve as subsidies to development of mitigation methodology and make reuse of metals in higher concentration.

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

1 - 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 melhora 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 a saúde da população no entorno.

2 - ÁREA DE ESTUDOS

A área de estudo situa-se dentro dos limites administrativos da Região Metropolitana de São Paulo e apresenta aproximadamente 2000 m² (Figura 1) onde está inserido local no qual se encontram dispersos diretamente sobre o solo, resíduos sólidos oriundos do tratamento de efluentes galvânicos. Ela foi escolhida e delimitada baseando-se em trabalhos prévios de análises químicas que detectaram teores elevados de íons metálicos.

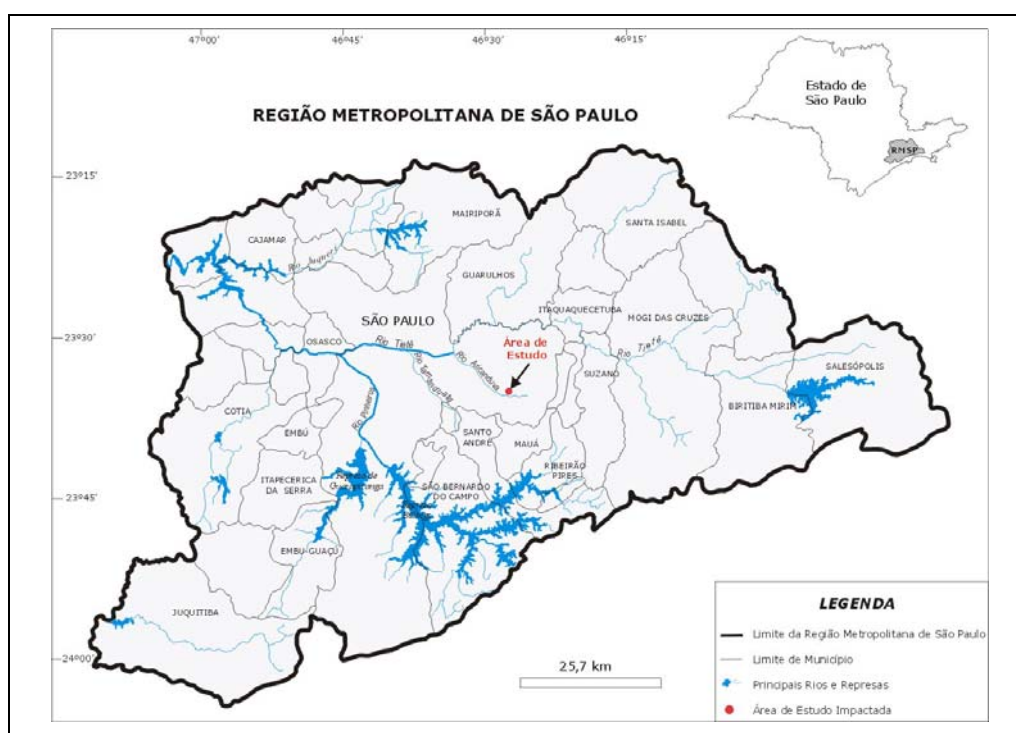


FIGURA 1. Localização da Área de Estudo na Região Metropolitana de São Paulo (Fonte: Adaptado de Mapa Rodoviário do Estado de São Paulo, 2000).

3 - 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 caracterizações 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 destorroadas, 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).

4 - 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.

Pontos de Amostragem Parâmetros		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 ($\mu\text{S cm}^{-1}$)		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

*CETESB: Valores de Intervenção da CETESB (2005) 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 ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$), pH e matéria orgânica dos solos.

Pontos de amostragem		Prof. (m)	Matéria Orgânica (g kg^{-1})	CTC	pH (H_2O)	pH (KCl)	ΔpH
Solo Referência	S1	0,00 – 0,90	3	30,1	6,6	6,2	+0,4
	S2-A	0,25 – 1,00	1	11,1	5,2	5,2	0,0
	S2-B	1,00 – 1,55	2	18,3	5,7	5,7	0,0
	S3-A	0,06 – 0,17	1	11,5	5,9	5,9	0,0
Área Impactada	SP1-A	0,00 – 0,65	53	160,7	4,7	4,5	+0,2
	SP1-B	0,65 – 4,20	16	36,5	5,2	4,8	+0,4
Poço de monitoramento							

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).

5 – CONCLUSÕES

As propriedades dos resíduos gerados pelas indústrias galvanoplásticas influenciam significativamente a persistência dos contaminantes no meio natural e conseqüentemente 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 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 chumbo excede 10 vezes os Valores Orientadores de Referência da Qualidade dos Solos (CETESB, 2005) 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 Zn. Devido sua baixa mobilidade, o Pb não foi disponibilizado para as soluções.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABETRE – Associação Brasileira de Resíduos sólidos (2004). (Disponível em: <<http://www.abetre.org.br>> - acesso em 05/07/2005).
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004). NBR 10004. Resíduos Sólidos: Classificação. NBR 10 004. São Paulo. 71p.
- CETESB – Companhia de Saneamento de Tecnologia Ambiental do estado de São Paulo (2005). Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.
- 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.
- Mapa Rodoviário do Estado de São Paulo. (2000). Editora Abril.

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.