



**VI-146 – ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS  
POLUENTES ASSOCIADOS A RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA  
NOS SISTEMAS ESTUARINOS DE SANTOS E SÃO VICENTE-SP**

**Silvia Cremonez Nascimento<sup>(1)</sup>**

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.

**Raphael Hypolito<sup>(2)</sup>**

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<sup>(3)</sup>**

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<sup>(4)</sup>**

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.

**Marisa Santiago Pugas<sup>(5)</sup>**

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.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua do Lago, 562- Instituto de Geociências - CEP: 05508-000-São Paulo - Brasil - Tel: (11) 30914145 - e-mail: [scremo@usp.br](mailto:scremo@usp.br)

## RESUMO

Os sistemas estuarinos de Santos e São Vicente, inseridos na Região Metropolitana da Baixada Santista, representam um dos mais importantes exemplos brasileiros de degradação ambiental. A região abriga o maior Pólo Industrial do país, situado em Cubatão. O Pólo Industrial de Cubatão é apontado como principal contribuinte no processo de degradação na região; através de aterramento de mangue para ocupação urbana e industrial, lançamento de efluentes tóxicos, disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos, além de freqüentes acidentes com derramamentos de óleo e substâncias tóxicas etc. Entre as atividades industriais, geradoras de resíduos do Pólo Industrial de Cubatão, destaca-se a indústria siderúrgica de base, por utilizar metais diretamente como matéria prima, liberando para o meio ambiente ampla variedade de produtos poluentes, dentre os quais os metais pesados. Torna-se evidente a grande importância e a necessidade de se conhecer, o comportamento dos constituintes desses rejeitos em relação ao impacto ambiental. Este fato motivou o interesse de estudos que levem à compreensão dos mecanismos hidrogeoquímico associados às transformações consequentes da disposição desses resíduos em solos e mananciais adjacentes. Para o estudo do comportamento de íons metálicos poluentes associados a resíduos da indústria siderúrgica, selecionou-se como área de estudo, o atual Aterro Industrial, localizado na Ilha dos Amores, Cubatão, que encontra-se em atividade a aproximadamente 20 anos. O estudo efetuou o levantamento detalhado da fonte poluidora com coletas de amostras de águas superficiais, subterrâneas, efluentes e resíduos sólidos industriais, associados ao Aterro Industrial. Os resultados permitiram a compreensão do comportamento de íons de metais pesados, que, na área, está intimamente ligado aos valores dos parâmetros físico-químicos como pH e Eh. Foram encontradas altas concentrações dos íons ferro, manganês, cobre, chumbo e zinco, principalmente nas águas subterrâneas, demonstrando grande mobilidade destes íons, indicando sua ação direta no processo poluente. A região encontra-se impactada por concentrações elevadas destes metais pesados, apresentando riscos de acumulação dos contaminantes nos organismos, expondo a população ribeirinha ao consumo de pescados comprometidos pela poluição.

**PALAVRAS-CHAVE:** Metais Pesados, Águas Subterrâneas, Resíduos Sólidos, Efluentes.



## INTRODUÇÃO

O Pólo Industrial de Cubatão é apontado como principal contribuinte no processo de degradação na região da Baixada Santista, através de aterramento de mangue para ocupação urbana e industrial, lançamento de efluentes tóxicos, disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos, além de freqüentes acidentes com derramamentos de óleo e substâncias tóxicas etc.

Entre as atividades industriais geradoras de resíduos do Pólo Industrial de Cubatão, destaca-se a industria siderúrgica de base, de especial interesse nesse trabalho, por utilizarem metais diretamente como matéria-prima, liberando para o meio ambiente ampla variedade de produtos poluentes dentre os quais os metais pesados.

A disposição de resíduos sólidos oriundos dos diferentes processos industriais siderúrgicos vem sendo realizadas já há mais de duas décadas no mangue de Cubatão, sendo instalado o Aterro Industrial somente na década de 90.

O estudo efetuou o levantamento detalhado da fonte poluidora com coletas de amostras de águas superficiais, subterrâneas, efluentes e resíduos sólidos industriais, associados ao Aterro Industrial. Os resultados permitiram a compreensão do comportamento de íons de metais pesados, que, na área, está intimamente ligado aos valores dos parâmetros físico-químicos como pH e Eh. Foram encontradas altas concentrações dos íons chumbo e manganês, principalmente nas águas subterrâneas, demonstrando grande mobilidade destes íons, indicando sua ação direta no processo poluente.

A região encontra-se impactada por concentrações elevadas destes metais pesados, apresentando riscos de acumulação dos contaminantes nos organismos, expondo a população ribeirinha ao consumo de pescados comprometidos pela poluição.

Para o estudo da disponibilidade de íons metálicos poluentes associados a resíduos industriais siderúrgicos, selecionou-se como área de estudo, o atual Aterro Industrial que possui área útil retangular aproximadamente 6000 m<sup>2</sup> (200 m X 300m) localizado na Ilha dos Amores próximo à Rodovia SP 55, que interliga os Municípios de Cubatão e Guarujá.-SP.

Na área de estudos, região de manguezal, vem ocorrendo, há mais de duas décadas, disposição de resíduos sólidos sem nenhuma preocupação ou utilização de técnica para prevenir eventual contaminação do solo e águas.

Apesar do aterro 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 indicação de contaminação por metais e outras substâncias.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para análises do comportamento dos íons de metais pesados no Aterro Industrial, foram amostrados, em pontos escolhidos estrategicamente, materiais das pilhas de resíduos (R), águas subterrâneas (PM1 a PM6), águas superficiais do Rio Piaçaguera (As1 e As2) e efluentes provenientes do Aterro (Ef1 e EF2). No momento das coletas das águas e efluentes foram medidos parâmetros como temperatura, pH, Eh e condutividade elétrica.

As etapas seguintes de caracterização química, física etc. assim como os trabalhos experimentais foram realizados nos Laboratórios do Instituto de Geociências-CEPAS.

## RESULTADOS

A concentração dos metais em águas superficiais e subterrâneas é consequência de: transformações químicas de rochas, solos e materiais antrópicos.

As reações que controlam a disponibilidade de metais em solos compreendem *adsorção* e *dessorção*, *precipitação*, *dissolução* e *complexação*. Esses processos são influenciados por diferentes parâmetros, sendo o pH e o potencial redox (Eh) os mais relevantes (STUMM e MORGAN, 1996).



As medidas de pH e Eh foram efetuadas potenciometricamente com eletrodo de vidro e combinado de platina (multiline P3- marca WTW), respectivamente. As leituras foram efetuadas após calibrações com tampões 4,00 e 7,00 para pH e 97 mV e 263 mV para Eh. Parâmetros como temperatura e condutividade elétrica foram determinados com eletrodos multiline P3/oxi/cond., marca WTW.

Nas Tabelas de 1 a 3 são apresentados os resultados de pH, Eh, temperatura ( $T^\circ$ ) e condutividade elétrica (CE) das amostras de águas superficiais, subterrâneas e efluentes.

**Tabela 1: Resultados dos parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas**

Amostras	pH	Eh (V)	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )
PM 1	6,85	-0,06	26,20	20,90
PM 2	6,47	-0,33	24,30	23,50
PM 3	6,78	-0,31	23,80	26,50
PM 4	12,44	-0,38	26,60	8,91
PM 5	6,89	-0,08	24,40	18,30
PM 6	6,91	-0,24	24,20	8,78

**Tabela 2: Resultados dos parâmetros físico-químicos das águas superficiais**

Amostras	pH	Eh (V)	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )
As 1	7,97	+0,15	21,00	27,80
As 2	7,31	-0,02	22,70	30,30

**Tabela 3: Resultados dos parâmetros físico-químicos dos efluentes**

Amostras	pH	Eh (V)	Temperatura (°C)	Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )
Ef1	9,74	+0,02	22,30	0,22
Ef2	6,79	+0,03	22,60	8,26

#### *Análises Químicas Águas Superficiais, Subterrâneas e Efluentes*

Os resultados analíticos das águas superficiais, subterrâneas e efluentes coletadas na área do Aterro Industrial encontram-se na Tabela 4.

**Tabela 4: Análises químicas parciais (cátions de interesse) (mg dm<sup>-3</sup>) das amostras de águas superficiais, subterrâneas e efluentes da área do Aterro Industrial.**

Amostras	Fe <sup>total</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Limite de detecção	0,05	0,02	0,05	0,01
PM1	nd	0,96	0,18	0,04
PM2	0,13	0,12	0,10	0,02
PM3	0,10	0,60	0,33	0,08
PM4	nd	nd	0,19	0,02
PM5	nd	0,95	0,18	0,02
PM6	0,05	1,19	0,15	0,03
As 1	0,05	0,05	0,33	0,11
As 2	0,06	0,17	0,41	0,09
Ef 1	nd	nd	nd	nd
Ef2	nd	1,17	0,21	0,26

nd – não detectado



## ANÁLISES MINERALÓGICAS

Os dados difratométricos indicam hematita nas amostras, acrescentando-se calcopirita e quartzo no material depositado na célula do Aterro.

## FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Para caracterização da composição química total dos materiais estudados foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios X no Laboratório Actlabs –Canadá.

Foram analisados os subprodutos gerados na fabricação do aço: material depositado na célula do Aterro (CA) e pilha de resíduo disposta na área do Aterro.

As análises químicas dos constituintes maiores e traços acham-se apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

**Tabela 5** Análises químicas dos constituintes maiores (%).

Amostras	Constituintes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
CA		6,68	2,99	10,01	0,08	0,21	0,89	0,08	0,02	0,11	0,04	77,86
R1		11,95	6,40	29,48	3,25	12,26	28,45	0,18	nd	0,61	0,74	5,40
R2		11,74	5,95	27,82	3,35	12,63	30,00	0,14	0,04	0,61	0,74	5,70
R3		12,06	6,05	30,01	3,24	14,13	27,44	0,10	nd	0,58	0,70	4,93

nd: não detectado

**Tabela 6:** Análises químicas dos elementos-traço (mg dm<sup>-3</sup>)

Amostra	Constituinte	Pb	Zn
CA		16,00	19,00
R1		20,00	18,00
R2		11,00	12,00
R3		17,00	17,00

## DISCUSSÃO

Nas amostras de água subterrânea, os resultados de pH apresentaram valores bastante próximos (média de 6,78), com exceção do PM 4 pH 12,44, provavelmente devido a natureza dos materiais associados a ele – escórias recém depositadas.

A presença de sulfetos em altos teores são os principais responsáveis pelas condições redutoras das águas dos poços perfurados.

Os valores teóricos de salinidade (valor médio 8167 mg dm<sup>-3</sup>), calculados através da condutividade elétrica, permitem que se classifiquem as águas subterrâneas do aterro como salgadas (> 3000 mg dm<sup>-3</sup>). Os teores de condutividade elétrica foram bastante elevados indicando altas concentrações de sais dissolvidos, características de ambiente de mangue.

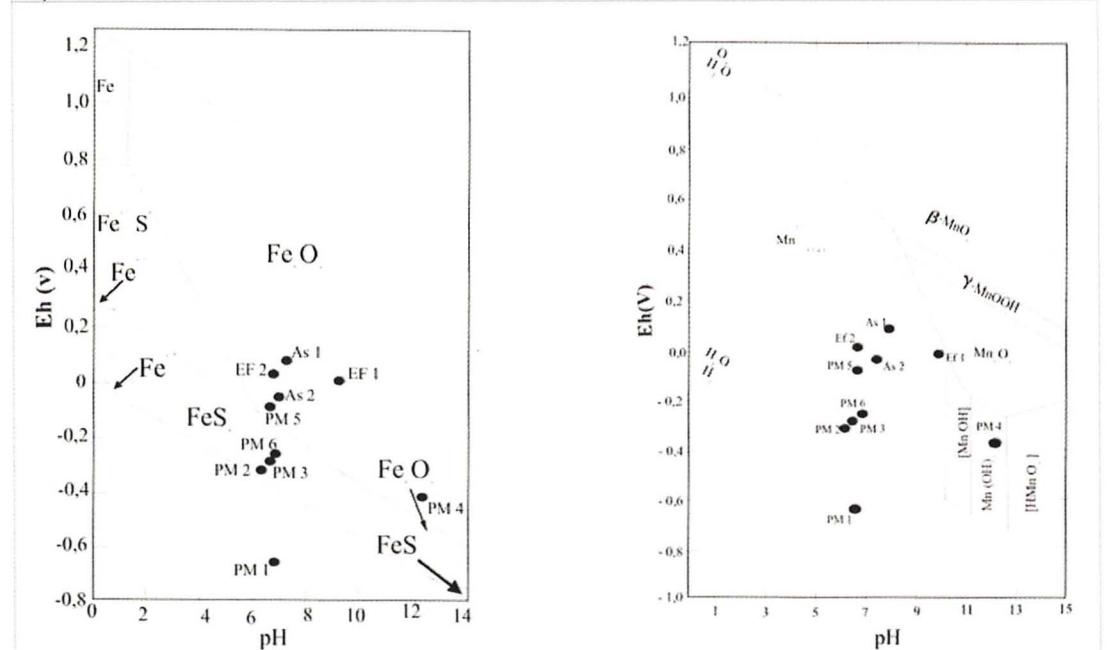
A água do Piaçaguera, no trecho que compreende o Aterro, é salobra pelo fato deste localizar-se em região de mangue e sofrer influência da maré. Os valores de condutividade elétrica e Eh sugerem influência do aterro nas características das águas superficiais, uma vez a jusante da área de estudos a condutividade aumenta e o Eh torna-se negativo.

Os efluentes apresentaram características distintas. O material descartado no Rio Piaçaguera (Ef2), 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.

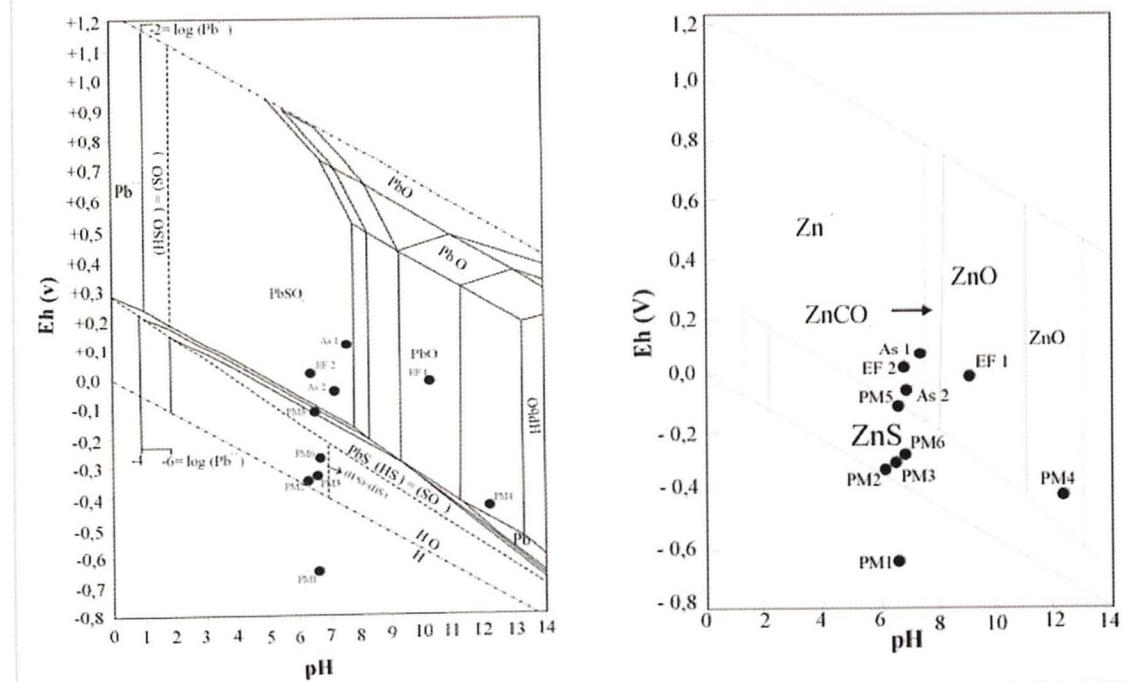
Projetando-se os valores dos parâmetros medidos em campo em pH= f (Eh) (Figuras 4 a - b), mostram condições tais que o ambiente redutor das águas subterrâneas os íons ferro, chumbo e zinco encontram-se em solução na forma de sulfato/ sulfeto nos pontos PM1, PM2, PM3, PM5 e PM6. O manganês encontra-se sob forma bivalente (Mn<sup>+2</sup>) nas amostras de águas superficiais e subterrâneas.

Figuras 4a e b Diagrama pH = f (Eh) de compostos de ferro, manganês, cádmio, cobre, chumbo e zinco à temperatura de 25°C e pressão de 1 atm, com projeção dos valores calculados para águas superficiais (As), subterrâneas (PM) e efluentes (EF).

4 a)



4 b)



Fonte: BROOKINS, 1988; HYPOLITO, 1980.; GARRELS, *et al.* 1965.

A amostra coletada no PM4, que se encontra na célula do Aterro em operação e por localizar-se junto às escórias recém-depositadas, predominam íons na forma pouco solúvel, como óxidos-hidróxidos. Ela



apresentou pH fortemente alcalino (12,44) devido à reação de sulfetos com água que sobrepuja a hidrólise do ferro (III), um dos principais responsáveis pela elevação de  $H_3O^+$  no meio.

O material coletado na saída da tubulação que despeja efluentes no Rio Piaçaguera (Ef 2), indicou íons metálicos dissolvidos, apresentando teor acima do limite máximo de descarga de íons manganês em corpos d'água superficiais preconizados pelo CONAMA, 1986. No tanque contendo efluente (Ef 1), a ausência de ferro, manganês, chumbo e zinco em solução é compatível com as condições de pH e Eh; nessas condições tem-se estabilidade dessas espécies químicas sob a forma de óxi-hidróxido.

Nas águas superficiais, praticamente com ausência de particulados, os íons também estão em solução. As concentrações na amostra a jusante do Aterro apresentaram teores superiores que a montante, favorecida pelos pH baixos e condições redutoras.

Observando os resultados analíticos dos íons metálicos das amostras sólidas obtidas neste trabalho, verifica-se concentrações consideráveis dos íons poluentes Fe, Mn, Pb e Zn, que são liberados continuamente para o meio ambiente.

## CONCLUSÕES

Os resultados analíticos das águas e efluentes percolados do Aterro, bem como os parâmetros físico-químicos medidos em campo, mostram que a disponibilidade de íons metálicos poluentes na área de estudo é resultante de dois fatores antagônicos: um deles acha-se intimamente relacionado às condições de pH e Eh do meio, neste caso há favorecimento da formação de óxido-hidróxidos e sulfetos insolúveis. Por outro lado a liberação destes íons são fortemente influenciados pela força iônica, uma vez que os resíduos acham-se em contato com soluções salinas.

Comprovou-se que na área de estudos, os resíduos dispostos no Aterro Industrial apresentam concentrações consideráveis de íons metálicos poluentes como Fe, Mn, Pb e Zn, que estão sendo liberados continuamente para o meio ambiente.

Trata-se de uma área bastante contaminada e recomenda-se, portanto monitoramento sistemático dos agentes poluidores uma vez que os consumidores secundários e terciários, que residem às margens do Estuário de Santos, podem consumir frutos do mar poluídos por metais pesados como meio de sua subsistência.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido com bolsa de doutorado CNPq e as análises foram realizadas no Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROKINS, D.G. *Eh-ph diagrams for geochemistry*. Berlin : Springer, 176 p, 1988.
2. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Banco de dados. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso 15/02/ 2007.
3. CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONANA nº 20: *Estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade exigidos*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em 30/01/2005.
4. GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row Publishers. New York., 450 p 1965.
5. HYPOLITO, R. *Criptomelana – Síntese e Estabilidade*. 1980. 160 f. Tese (Livre Docência), - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
6. STUMM, W.; MORGAN, J.J. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. New York, John Wiley & Sons, 3<sup>rd</sup> ed., 1022 p. 1996.

