

CONTAMINAÇÕES DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR DISPOSIÇÕES DE RESÍDUOS DE CURTUME EM SUPERFÍCIE SÃO PAULO - BRASIL*

Surita, C. A.¹; Ellert, N.¹; Saito, M. M.¹; Martins, L.¹

¹ - Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo - SP

* - Projeto Financiado pela FAPESP e Curtume Monte Aprazível

ABSTRACT

This paper presents partial results of a field study dealing with the evaluation of the geochemical behaviour of some metallic and non metallic ions in the vadose zone. The ions are part of tanning wastes which are being disposed at the ground's surface in areas of natural of medium to high vulnerability.

The inadequate form of deposition of hazardous wastes is expanding in several regions of the São Paulo State-Brazil. The study of the transport mechanisms controlling the migration of contaminants from the surface to the groundwater is contributing to the obtain the necessary evidences to indicate the pollution risks that groundwater is submitted in an area where 100% of the population uses groundwater and where the soil is mostly used for agriculture

RESUMO

Este trabalho apresenta resultados parciais de um estudo realizado em campo, para avaliar o comportamento hidrogeoquímico de alguns íons metálicos e não metálicos, em zona vadosa. Os íons compõem resíduos de curtimento que vem sendo descartados em regiões com vulnerabilidade natural média a alta.

As formas inadequadas de deposições de resíduos perigosos vem se expandindo em muitas regiões. O estudo sobre os mecanismos que permitem o transporte de contaminantes em subsuperfície vem contribuir para obter evidências dos riscos potenciais de poluição de águas subterrâneas, que abastecem cerca de 100 % da população, e onde o solo é utilizado essencialmente para produção agrícola.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de beneficiamento de couro geram anualmente grande volume de resíduos sólidos e líquidos, tóxicos e nocivos ao meio ambiente. No período entre 1987 e 1992 a quantidade de efluentes gerada foi estimada entre 15 e 30 milhões de m³/ano, e cerca de 400.000 toneladas de lodo/ano (Guia Brasileiro do Couro, 1995), considerando a utilização de 20 a 40 m³ de água por tonelada de pele processada.

As formas de deposições e estocagens de resíduos industriais são, em geral, inadequadas. De acordo com IG/CETESB/DAEE (1997), de 534 cidades do estado de São Paulo, apenas 37 cidades (6,93%) possuem aterros controlados e 2 cidades (0,37 %) com aterros sanitários. Portanto, os resíduos que não são estocados em plantas são descartados em corpos receptores superficiais.

Os resíduos de curtumes são fontes potenciais de poluição que põem em risco a qualidade do solo e das águas subterrâneas. A região em estudo (figura 1) está inserida em domínios da Formação Adamantina do Grupo Bauru (Cretáceo Superior). Os sedimentos são formados essencialmente por arenitos finos a muito finos, lamitos siltosos com intercalação de argilitos em extratos maciços ou plano-paralelos, alternados com extratos cruzados de médio a pequeno porte. Localmente podem aparecer com cimento carbonático (Fernandes e Coimbra, 1996; Boian, 1995; Neto, 1984). O solo é constituído essencialmente por areias finas quartzosas, subordinadamente por siltes. Na fração argila ocorrem os óxidos de ferro, dando ao material coloração avermelhada. O sistema aquífero formado (Bauru) apresenta extensão regional, granular livre a semi-confinado, heterogêneo, contínuo e anisotrópico. Na área considerada a profundidade do aquífero freático tem média aproximada de 10 m, caracterizando-se com vulnerabilidade média a alta (IG/CETESB/DAEE, 1997).

Os resíduos de curtume são potencialmente poluidores por constituírem-se de substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente e ao homem, como por exemplo formaldeído, 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, sulfeto de hidrogênio, sulfeto, crômio, e fenol; clorofórmio, 1,2-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno, etilbenzeno, diclorometano, naftaleno, tolueno, cobre, cianeto, chumbo, níquel, e zinco (Barros et al, 1993). A constituição e concentração dos resíduos podem variar em função da capacidade e produção diária de cada indústria.

Na indústria onde foi desenvolvido o estudo, os resíduos provenientes da etapa de tratamento chamada caleiro, são dispersados em solos agricultáveis. Os resíduos de curtimento recebem tratamentos químicos e aeração, para posterior descarga em rede de drenagem local. Em cada local de tratamento (tanque, lagoas) são formados lodos por decantação de material particulado, sendo descartados em superfície.

Os resíduos são compostos de vários íons metálicos, principalmente crômio, ferro e alumínio. Outros íons como sódio, cálcio, cloreto, sulfato, estão em altas concentrações, além de grande quantidade de matéria orgânica. Os gráficos da figura 2 a, 2c, e 2e, mostram resultados de análises químicas de duas amostras de lodo retiradas de um tanque de tratamento de efluentes, em diferentes épocas do ano. Os gráficos das figuras 2b, 2d, e 2f, mostram as composições químicas de águas residuárias do tanque de tratamento primário. As amostras compostas foram coletadas em três épocas do ano, durante um dia de produção.

Muitas das substâncias constituintes dos resíduos não são tóxicas, como por exemplo o sódio, que é móvel em meio poroso, e estando em altas

concentrações nos efluentes tem implicações nas mobilidades de metais pesados (Fetter, 1993). O cloreto e nitrato também migram para as águas dos aquíferos degradando sua qualidade em tempo relativamente curto. Este tempo dependerá da quantidade e frequência com que os resíduos são descartados em determinada área, além da condutividade hidráulica do meio poroso, e das chuvas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento realizado em campo constituiu-se de disposições de águas residuárias em superfície, em escala pontual. A partir das quais procedeu-se a monitorização de parâmetros físico-químicos e químicos de águas intersticiais em diferentes profundidades até o aquífero freático. Após este período de monitorização, foram executadas amostragens de solo impactado para avaliação da sorção de metais.

Para dispor os efluentes uma área com 9 m² próxima à indústria, foi aplainada e cercada por muro de concreto de 0,80 m de altura (0,40 m abaixo da superfície e 0,40 m acima), para evitar perdas de resíduos por escoamento horizontal. Nestes locais foram instalados os equipamentos necessários para o estudo: lisímetros de sucção para coletar águas da zona vadosa, tensiômetros para medir o potencial matricial e avaliar o sentido de fluxo das águas intersticiais, piezômetro para coletar águas da zona saturada, e um pluviômetro para medir a precipitação local. O conjunto de equipamentos constituiu uma estação de monitorização. Os lisímetros de sucção e tensiômetros foram instalados a cada 0,50 m de profundidade e equiespaçados de 0,50 m e 0,30 m, respectivamente. O lisímetro mais profundo foi instalado a 6,50 m e o tensiômetro a 3,00 m de profundidade.

Os lisímetros de sucção utilizados neste experimento consistem de uma cápsula porosa de cerâmica (diâmetro interno de 5 cm) conectada a um tubo de PVC, que se estende da superfície até a profundidade onde a água foi amostrada (figura 3). O tubo é fechado com uma rolha de borracha com dois cilindros de aço inóx (0,5 cm). Um deles é usado para a conexão com a bomba de vácuo, e o outro para ligar a mangueira interna de silicone que se estende desde a cápsula porosa até a superfície, ligada a um erlenmeyer para coletar água. A pressão de sucção foi exercida em todos os lisímetros simultaneamente por períodos de 12 h. Após a execução de vácuo, procediam-se as amostragens.

O modelo de tensiômetro utilizado consiste de uma cápsula porosa de cerâmica com 6,0 cm de comprimento, diâmetro externo de 1,5 cm, acoplada a um tubo de PVC, preenchido com água deaerada, conectado a um manômetro de mercúrio (figura 4). Após as calibrações foram feitas leituras diárias (mesmo horário) da altura da coluna de Hg.

A fase preliminar do trabalho consistiu do levantamento de parâmetros físico-químicos naturais das águas subterrâneas e solo. Posteriormente foram realizadas 3 disposições de águas residuárias, completando cerca de 3100 L, em março/96, setembro/96, e março/97, seguidas de amostragens periódicas de

águas intersticiais e da zona saturada. As composições químicas destes efluentes podem ser observadas nos gráficos da figura 2b, 2d, e 2f. Após o período de monitorização de material líquido, foram executadas amostragens de solo impactado, em perfil vertical, para avaliação de sorção de metais, e obtenção o grau de impactação do meio em relação às cargas dispostas.

Em campo foram determinados os parâmetros: pH, Eh, CE, temperatura, com equipamentos portáteis, HCO_3^- (Titulometria), OD, Cr^{6+} , Fe^{2+} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} (Colorimetria). Em laboratório foram analisados os íons metálicos (Espectrofotometria de absorção atômica e de chama); F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CN^- , N-NH_3 (Colorimetria). As amostras foram preservadas segundo método padrão (Eaton, et al., 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Algumas das substâncias que apresentaram maiores disponibilidades foram o sódio, cloreto, nitrato e manganês. O Mn, com pouca concentração nos resíduos, mostrou que pode sofrer desorção do meio sob determinadas condições de pH, provocadas por aumento de cargas residuais. O sódio cujo valor de ocorrência natural nas águas é em torno de 10 ppm passou a 2000 ppm (figura 5), no mesmo período em que o manganês apresentou-se disponível com concentrações acima de 5 ppm (figura 6), e o cloreto acima de 3500 ppm (figura 7). O nitrato também apresentou-se em concentrações elevadas, com mais de 2300 ppm (figura 8), formado a partir de altas concentrações de amônia nos resíduos. O crômio na forma reduzida (Cr(III)), é sorvido pela matéria orgânica, argilo-minerais, e principalmente pelos óxidos de ferro (figura 9). Já o crômio oxidado (Cr(VI)), começou a ser detectado a partir da disposição com maior volume de efluentes. Com o tempo houve atenuação da concentração de ferro em solução (figura 10), indicando a possibilidade de estar sendo precipitado com o crômio. A disponibilidade do alumínio (figura 11), assim como os demais íons metálicos dependerá do volume de efluentes disposto, com conseqüente variação de pH (figura 12). Se houver disposição freqüente de resíduos, a condição de baixo pH poderá ser mantida, permitindo a percolação de íons metálicos, que a princípio seriam sorvidos pela matriz porosa, migrando para as águas dos aquíferos.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, R. C. M.; QUEIROZ, I. R.; FERNÍCOLA M. A G. G.; KUNO, R. 1993. Aspectos Toxicológicos das Substâncias Químicas Contaminantes Ambientais na Indústria de Curtume. CETESB, SP.

BOIAN, C. 1995. Aplicação Geofísica a Estudos Geoambientais em Sedimentos do Grupo Bauru: Aterro Sanitário de São José do Rio Preto (SP). UNESP. Dissertação de Mestrado. 173 p.

BRAND NETO, M. 1984. O Grupo Bauru na Região Centro-Norte do Estado de São Paulo. IG/USP. Tese de Doutorado. 106 p.

EATON, A.D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A.E. (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Baltimore, United Book Press, Inc., 19th edition.

FERNANDES, L. A.; COIMBRA, A.M. 1996. A Bacia Bauru (Cretáceo Superior do Brasil). Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 68 (2). p. 195 - 205.

FETTER, C. W. (1993) Contaminant Hydrogeology. New York, Macmillan Publishing Company, 457p.

INSTITUTO GEOLÓGICO, COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 1997. Mapa de Vulnerabilidade e Risco de Poluição das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. 129 p.

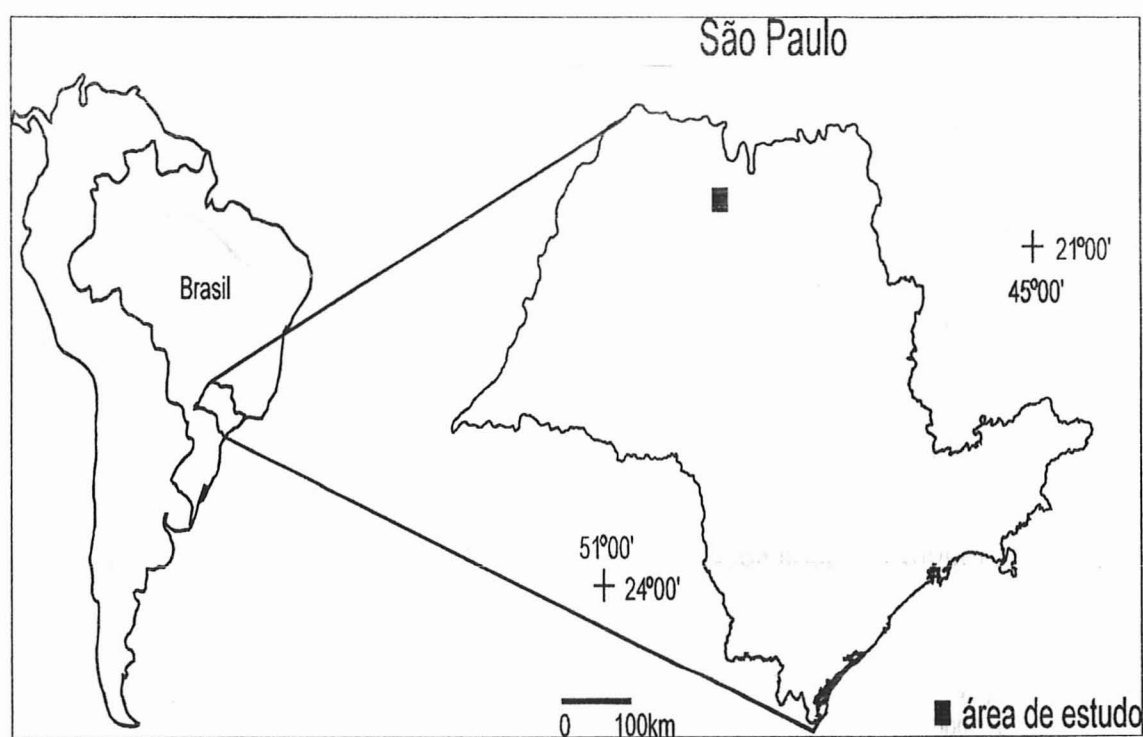


Figura 1 – Localização da área de estudo

Figura 2 - Composição química de lodo e efluentes de curtume

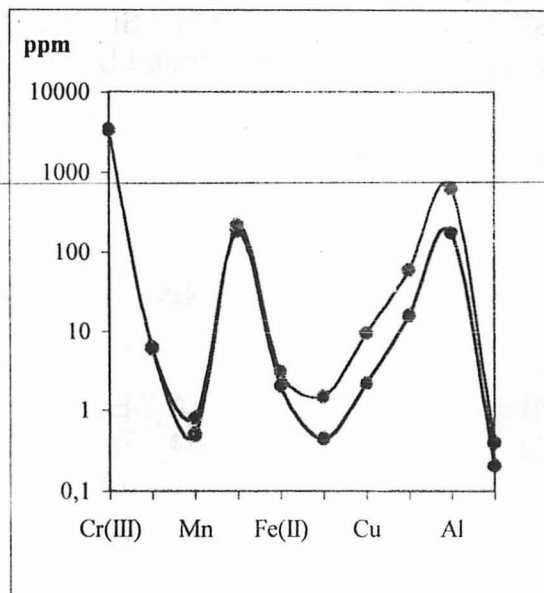


Figura 2a - Íons metálicos em Lodo

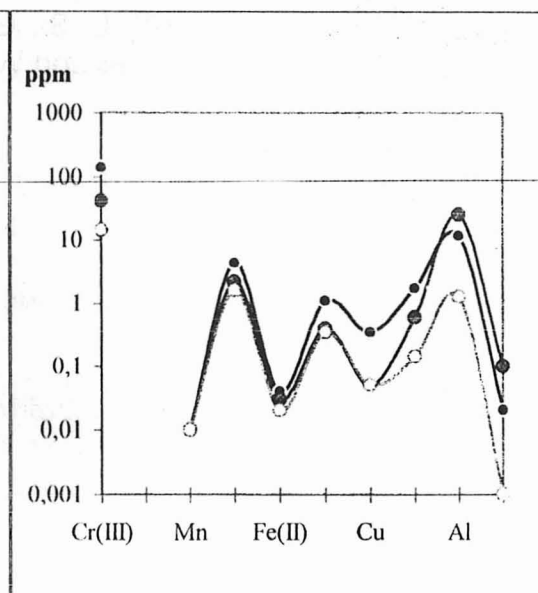


Figura 2b - Íons metálicos em Efluentes

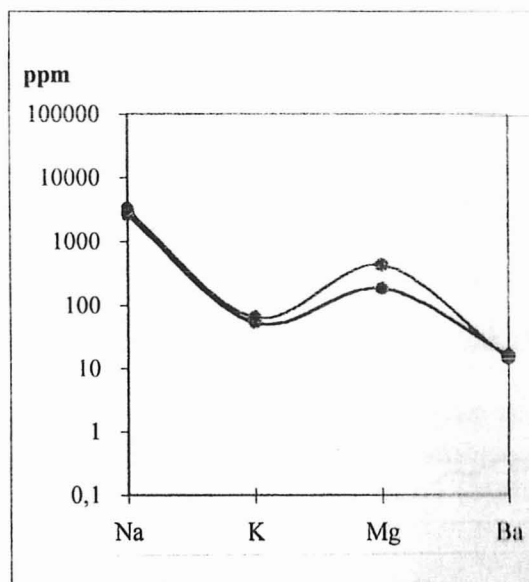


Figura 2c - Íons solúveis em Lodo

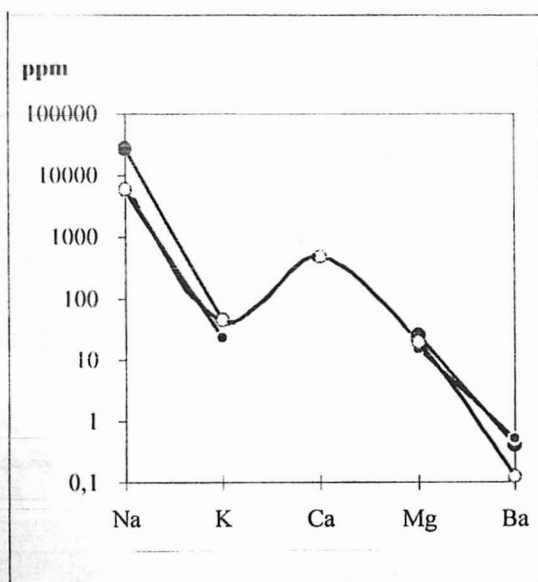


Figura 2d - Íons solúveis em Efluentes

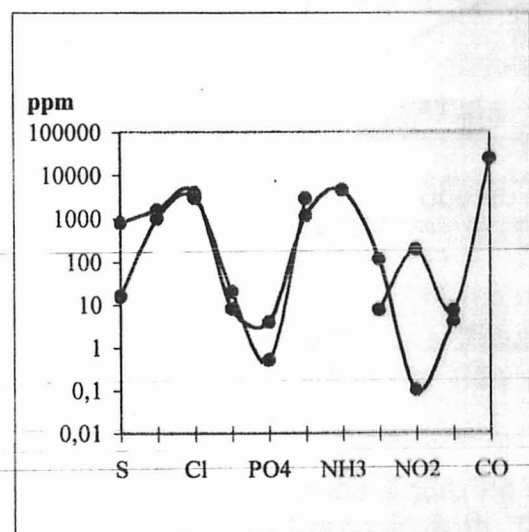


Figura 2e - Ânions, NH3, e CO em Lodo

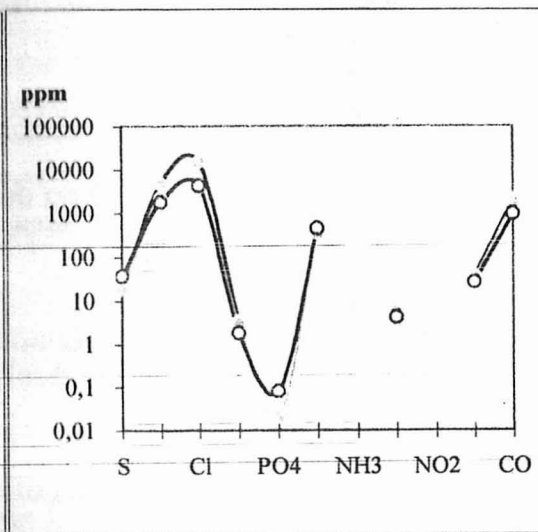


Figura 2f - Ânions, NH3 e CO em Efluentes

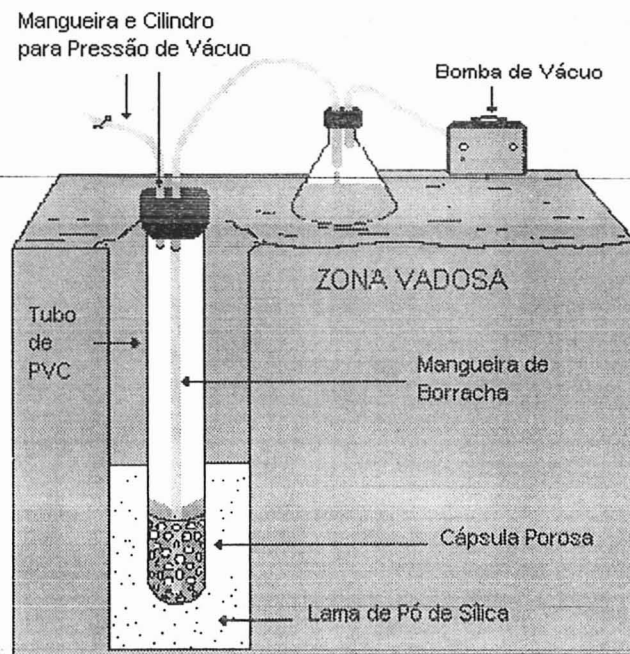


Figura 3 - Esquema de um lisímetro de sucção (modificado de Fetter, 1993)

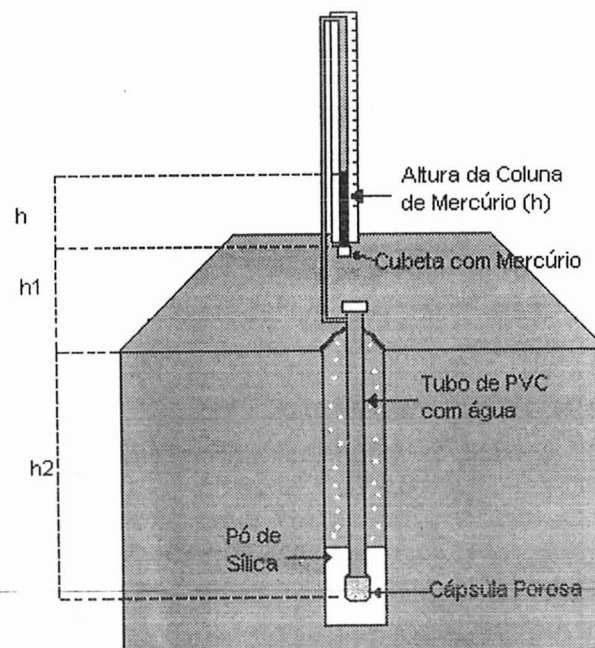


Figura 4 - Esquema de um tensiômetro (modificado de Fetter, 1993)

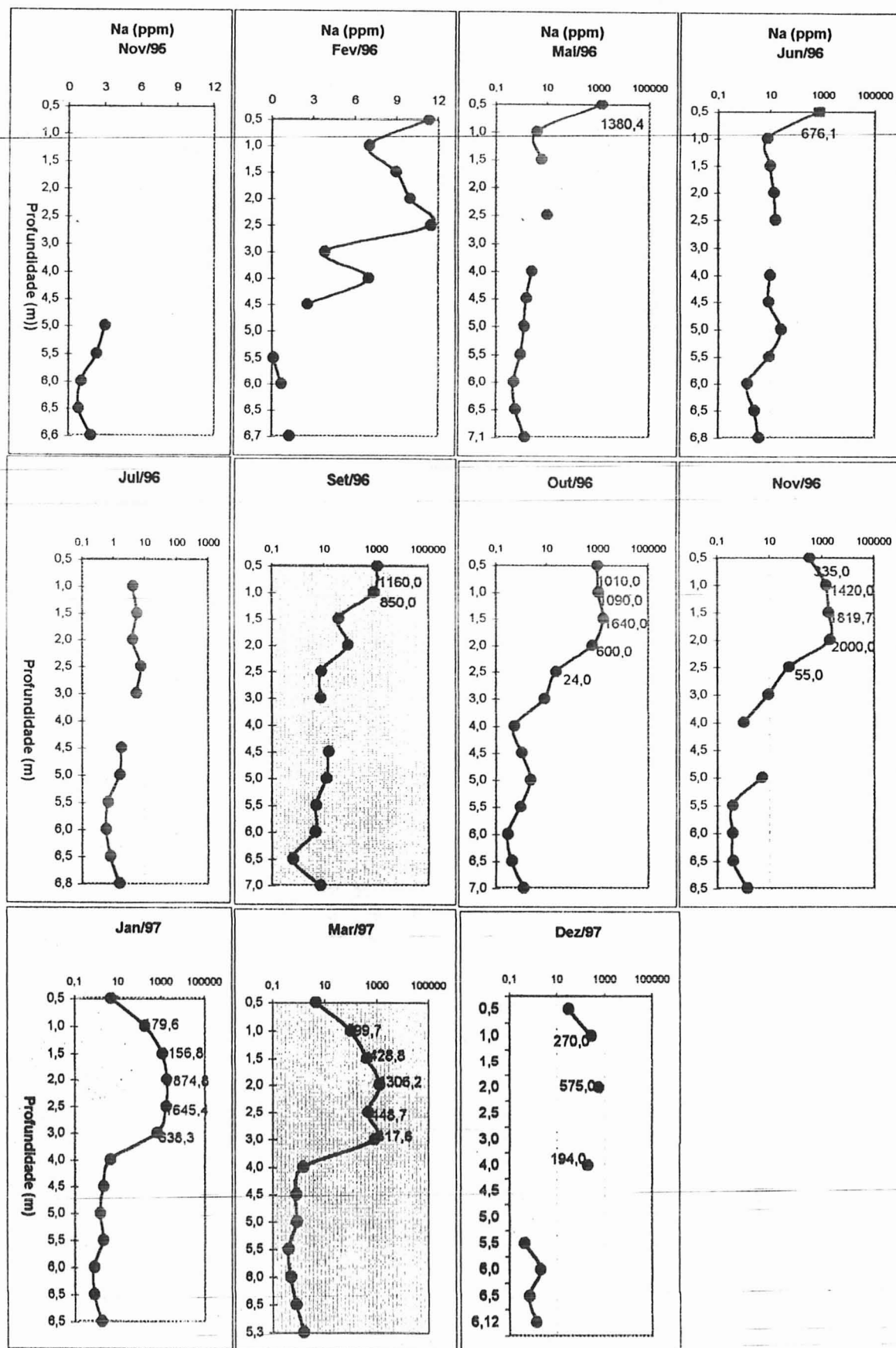


Figura 5 - Variação da concentração de íon sódio em profundidade. As áreas hachuradas correspondem aos meses de disposição.

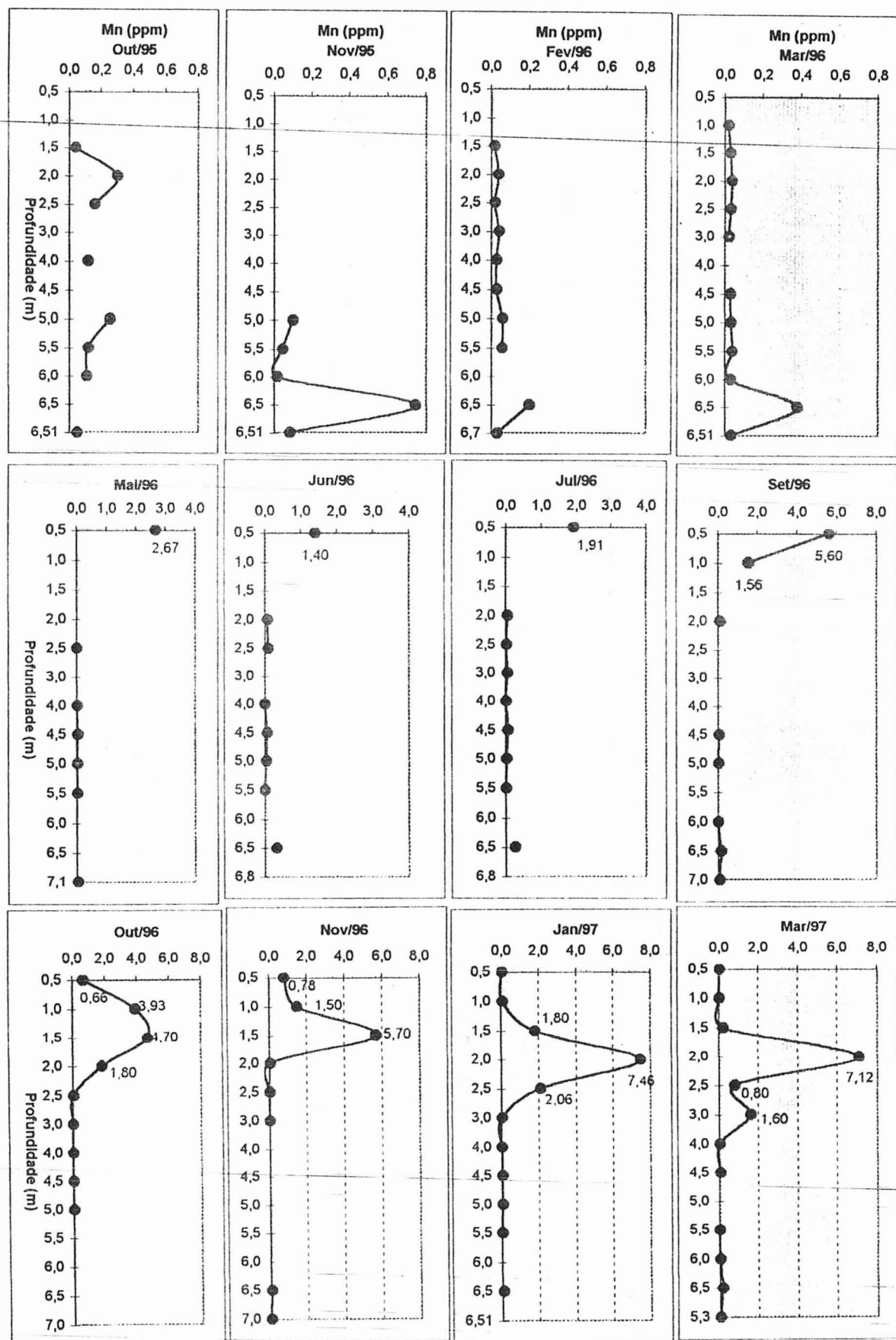


Figura 6 - Variação da concentração de íon manganês em profundidade. As áreas hachuradas correspondem aos meses de disposição.

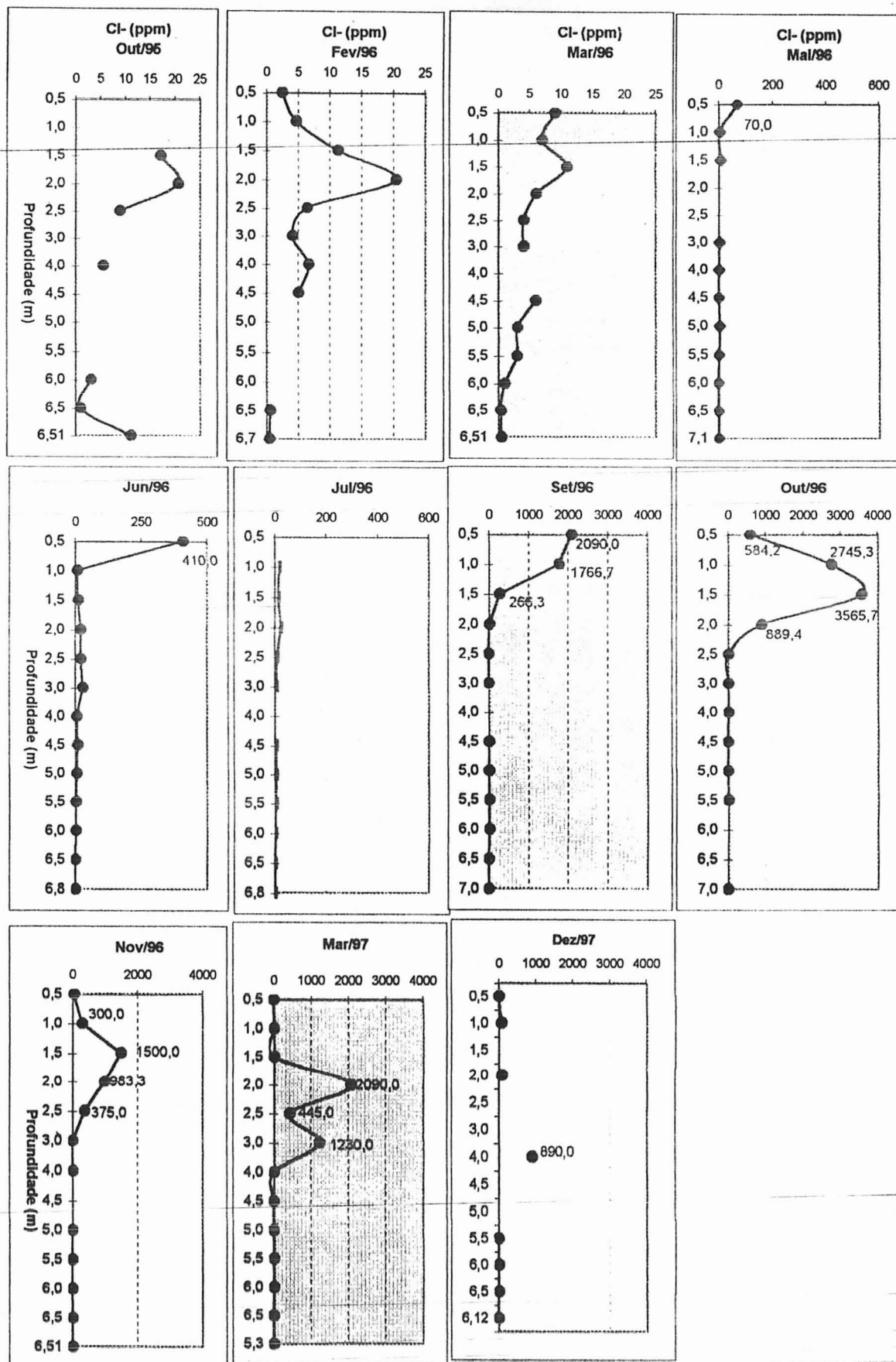


Figura 7 - Variação da concentração de íon cloreto em profundidade. As áreas hachuradas correspondem aos meses de disposição.

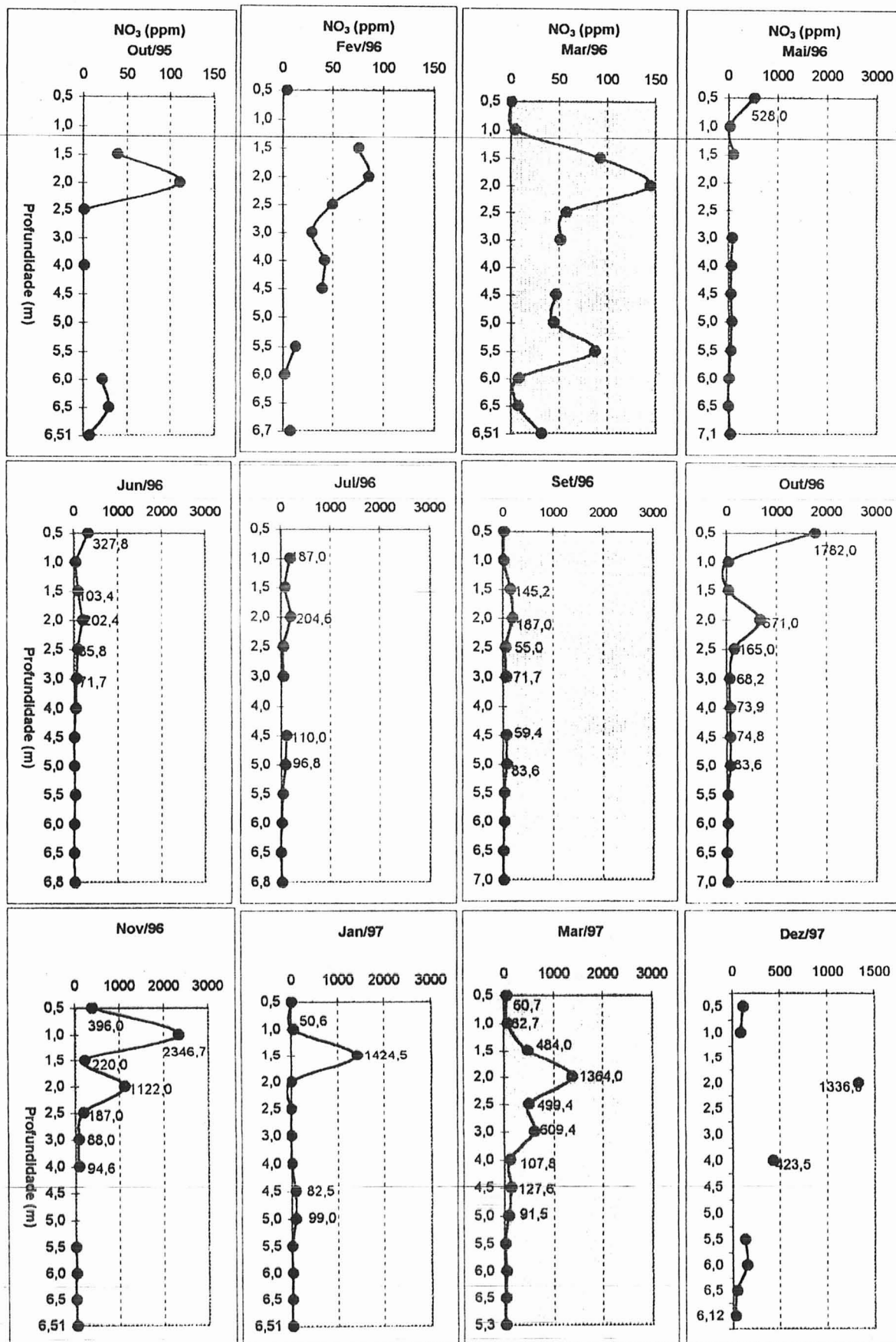


Figura 8 - Variação da concentração de íon nitrato em profundidade. As áreas hachuradas correspondem aos meses de disposição.

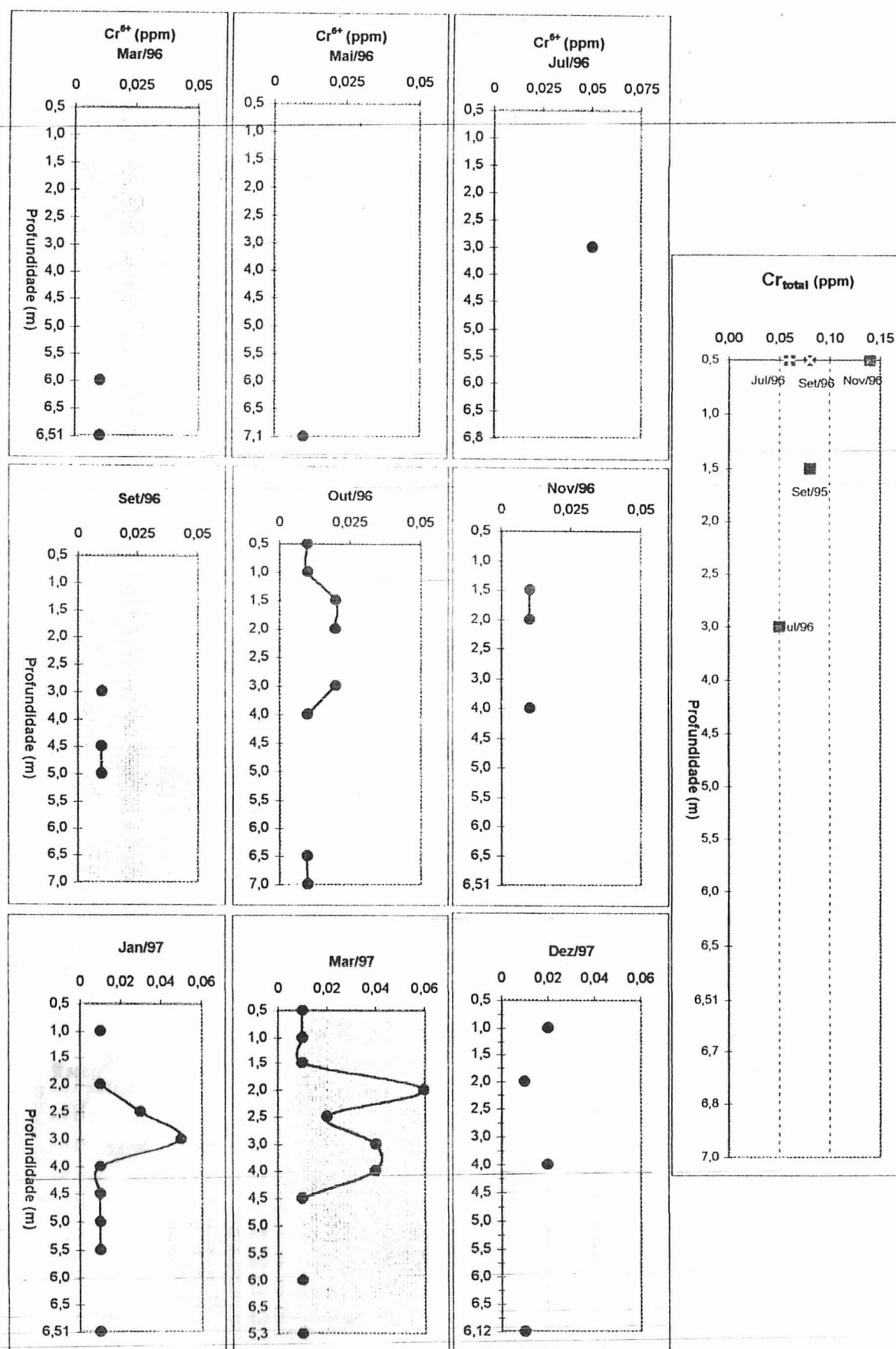


Figura 9 - Variação da concentração de íon crômio (III) e (VI) em profundidade. As áreas hachuradas correspondem aos meses de disposição.

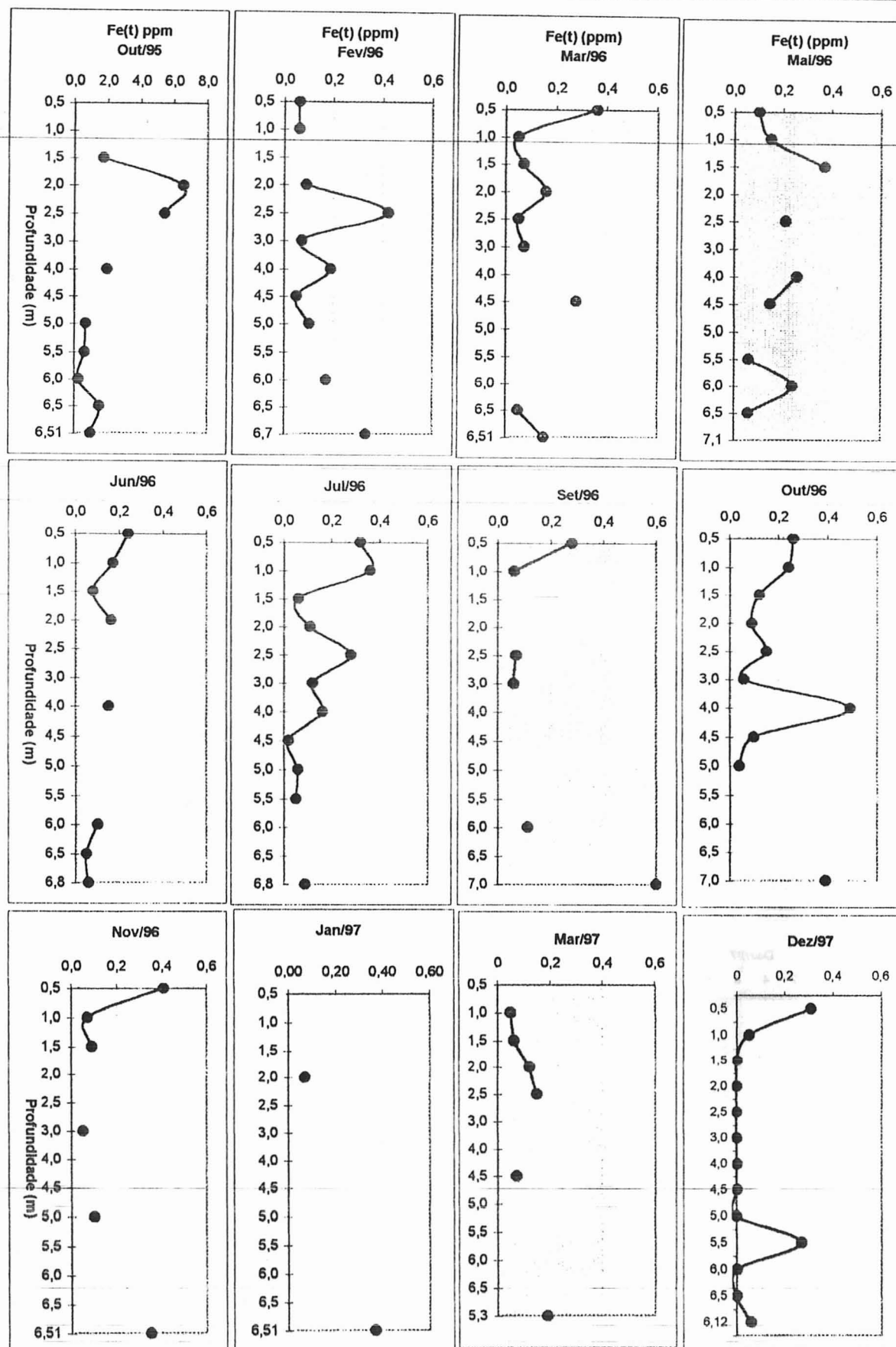


Figura 10 - Variação da concentração de íon ferro em profundidade. As áreas hachuradas correspondem aos meses de disposição.

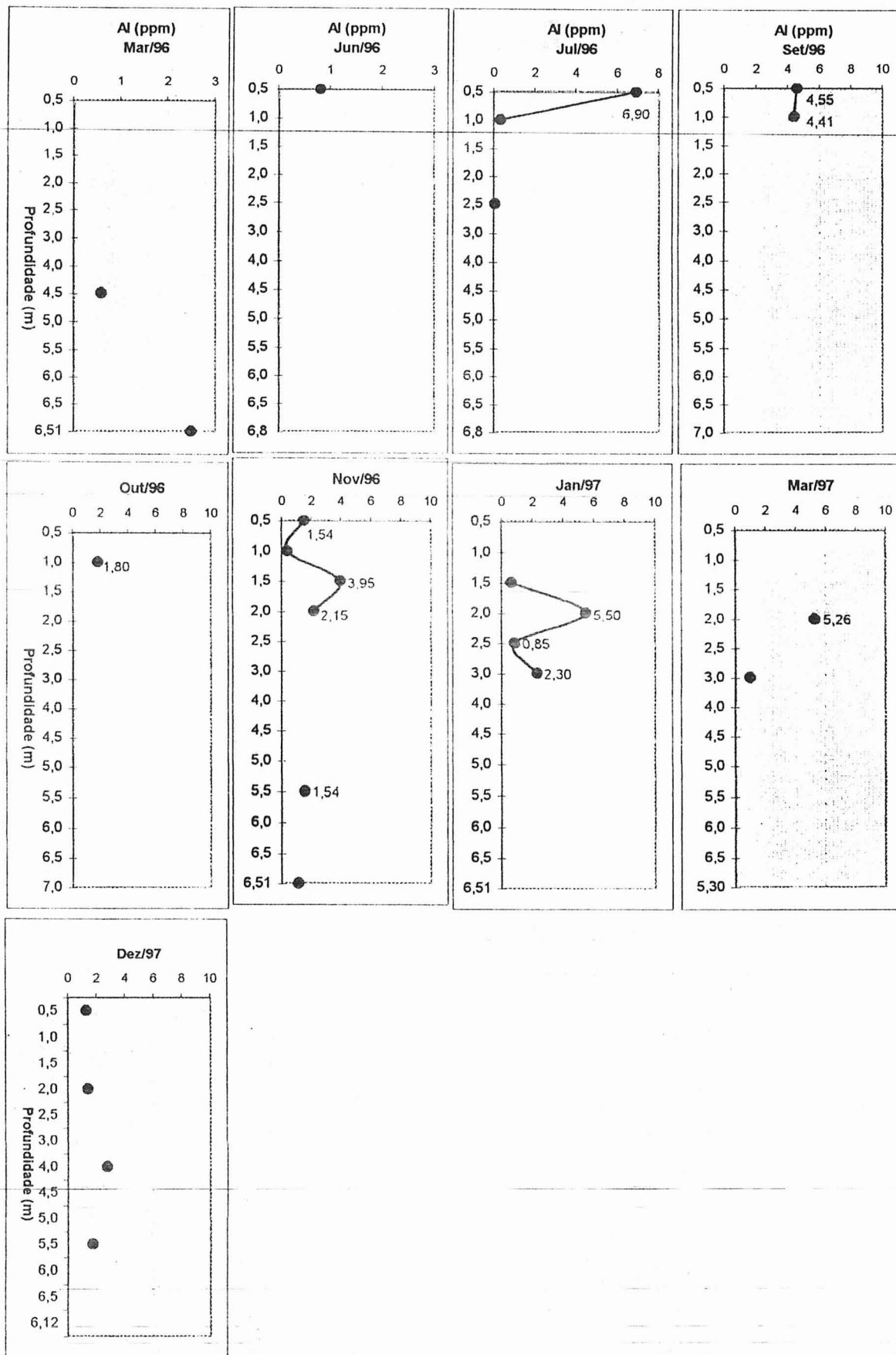


Figura 11 - Variação da concentração de íon alumínio em profundidade. As áreas hachuradas correspondem aos meses de disposição.

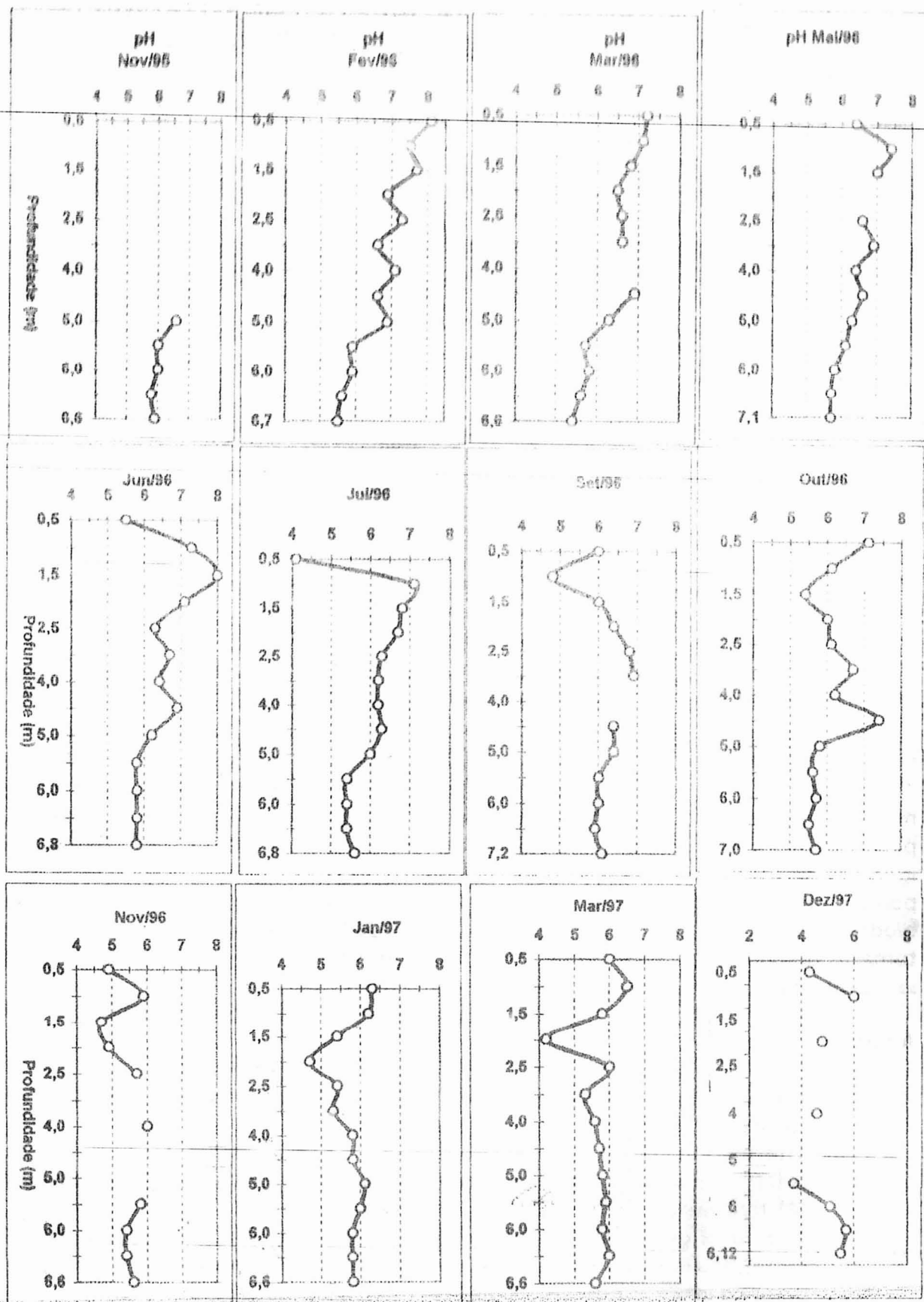


Figura 12 - Variação de pH em profundidade. Áreas hachuradas correspondem aos níveis de disposição