

ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS EM ÁREA DE ATERRO ASSOCIADO A MANGUEZAL NO MUNICÍPIO DE SANTOS (SP).

Janaina Mara Fortunato¹; Raphael Hypolito²; Cláudia Lúcia Moura³, Sibebe Ezaki⁴; Marisa Santiago Pugas⁵; Silvia Cremonez Nascimento⁶; Daniela Gamito⁷;

RESUMO

Este trabalho consiste em uma caracterização preliminar dos impactos ambientais ocasionados disposição de resíduos sólidos provenientes de diversas atividades relacionadas à operação do Porto de Santos, Estado de São Paulo, numa área utilizada como aterro industrial e doméstico. Trata-se de um manguezal que possui aproximadamente 500 000 m² que foi utilizada, por mais de 80 anos, e que foi totalmente modificada com remoção de grande parte da cobertura vegetal original, alteração da geologia e drenagem natural da área. O objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação por metais pesados em solos e águas, tendo sido detectadas elevadas concentrações de Pb, Ni, Cu e Zn.

As caracterizações efetuadas neste trabalho, como análises químicas de materiais sólidos e líquidos, análises granulométricas, texturais e mineralógicas, permitirão definir mecanismos de mobilidade iônica associados pela degradação do manguezal. Estes estudos poderão ser estendidos para compreensão destes fenômenos em outras áreas com características semelhantes.

ABSTRACT

This study is a preliminary characterization of environmental impacts occasioned by solid waste disposition, derived from activities in the Santos Harbour, São Paulo State. This area was used as industrial and domestic landfill. It is a mangrove of about 500.000 m² that has been occupied for more than 80 years; therefore, this area was totally modified, its original vegetation was removed and its geology and natural drainage were altered. The aim of this work was the assessment of soil and groundwater contamination by heavy metals, due to detection of high concentration of Pb, Ni, Cu and Zn.

¹ Instituto de Geociências – USP; Rua do Lago 562, Cidade Universitária, São Paulo-SP: CEP:05508-080; (11) 3091-4145; janafortunato@globocom

² Instituto de Geociências – USP; rhypo@igc.usp.br

³ Instituto de Geociências – USP; clau_clau@uol.com.br;

⁴ Instituto de Geociências – USP; sibebe@usp.br.

⁵ Instituto de Geociências – USP; mspugas@yahoo.com.br

⁶ Instituto de Geociências – USP; scremo@usp.br

⁷ Instituto de Geociências – USP; dgamito@yahoo.com.br

Characterizations that have been executed by this work, like chemical analysis of solid and liquid materials, granulometric, textural and mineralogical analysis will conduct to the definition of ionic mobility, mechanisms associated to mangrove degradation. These studies can be extended to the comprehension of phenomena that occur at similar areas.

PALAVRAS-CHAVE: Manguezais; metais pesados; aterro;

1. INTRODUÇÃO

Localizada na região central do litoral paulista, a Baixada Santista faz parte do principal pólo industrial e consumidor do país (SILVA et al., 1994).

As zonas costeiras apresentam ambientes frágeis que, em função do crescimento econômico e populacional são, parcial ou totalmente degradados (FERREIRA, 2002). No caso específico dos manguezais, estes ambientes têm sido por muito tempo vistos como áreas residuárias, sendo empregados como lixões e destino final de esgotos urbanos e também como depósitos ilegais de lixo causando perda de grandes e significativas áreas de florestas de mangue (FIRME, 2003).

Este estudo foi desenvolvido em uma área de manguezal de 500 000 m² localizada no Município de Santos, dentro dos limites do Porto Organizado.

Nos últimos 50 anos, a área de foi utilizada como local de disposição de resíduos sólidos oriundos de atividades relacionadas às operações do Porto de Santos implicando na remoção de grande parte da cobertura vegetal original (mangue, restinga e floresta de planície litorânea). Trabalhos prévios relacionados com amostras de solo e água subterrânea, detectaram a presença de íons contaminantes, especialmente metais pesados que se encontram amplamente distribuídos na área.

Desta forma esta pesquisa tem como principais objetivos caracterizar os níveis de contaminação de solos e águas por metais pesados, na área impactada por disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais, e estudar mecanismos de fixação e migração destes íons. Os resultados obtidos nortearão trabalhos futuros de mitigação e/ou remediação da área.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho consistiu fundamentalmente no desenvolvimento de duas etapas, a coleta de amostras de solo e água subterrânea e o tratamento destas amostras para sua caracterização físico química, química e mineralógica.

Trabalho de Campo

Na área de estudo o material sólido que cobre o antigo lixão é formado em quase toda sua totalidade por material de construção, o que dificultou a perfuração de novos poços de monitoramento para coleta de solo e amostragem de água.

Dos 15 poços de monitoramento previamente instalados na área por uma empresa de consultoria, praticamente todos foram encobertos pela vegetação local e outros encontravam-se lacrados, restando apenas dois em condições adequadas de amostragem de águas (P1 e P3). Amostras de solo foram coletadas ao redor destes poços (S1 e S3).

Em toda a área de estudo foi possível a construção de apenas um poço (P2) e a coleta de água subterrânea e solo associado (S2). Somente neste local foi encontrado solo original, livre do material aterrado.

Outras tentativas de amostragem de solo não alcançaram profundidades superiores a 30 cm devido à presença de material de construção aterrado, exceto no caso da amostra S4 coletada até o limite de 60 cm, também dificultada pela presença de materiais sólidos rígidos.

Objetivando estabelecer correlações entre o material sólido impactado e aquele sem influência do antigo lixão, perfurou-se o poço PB. O nível freático foi alcançado aos 110 cm e permitiu a coleta de água e amostras em três regiões do perfil com diferentes características (SBa, SBb e SBc).

Para amostragem de águas subterrâneas os poços foram esgotados, extraíndo-se 3 vezes o volume de água após o restabelecimento do nível d'água. A amostra foi coleta com amostrador tipo *bailer*.

Durante as coletas de águas foram lidos parâmetros como temperatura, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido (Eletrodo P3-oxi/cond /WTW), pH, Eh (eletrodos Multiline P3 da marca WTW,), alcalinidade.

Foram também coletadas amostras de lodo da lagoa de chorume e sedimento presente na canaleta de escoamento, bem como amostras de chorume. As amostras sólidas foram coletadas com pá e as líquidas em frasco de plástico acoplado a um suporte metálico.

As amostras foram filtradas (milipore 0,45 µm), transferidas para frascos plásticos e separadas em três alíquotas: uma sem preservante e mantida a 4° C, outra tendo como preservante HNO₃, e outra ainda H₂SO₄.

Trabalhos Laboratoriais

As amostras sólidas foram secas a temperatura ambiente, ao ar, livre de poeira, destorroadas, homogeneizadas, peneiradas a fim de separar as frações menores que 2 mm, pesadas e quarteadas. Foram realizadas análises químicas (elementos maiores e traços), mineralógicas (Difratometria de Raios X), granulométricas, determinação de pH (H₂O e KCl), capacidade de troca catiônica (CTC) e extrações sequenciais.

Amostras líquidas aciduladas com HNO₃ foram submetidas à leitura de cátions por Espectrofotômetro de Absorção Atômica (GBC 932B Plus), enquanto que nas amostras contendo H₂SO₄ foram determinados Na⁺ e K⁺ por Fotometria de Chama (B262/Micronal). A determinação de ânions foi realizada utilizando-se cromatógrafo de íons _Dionex ICS 90.

3. RESULTADOS PRELIMINARES

Análise granulométrica

As amostras foram analisadas granulometricamente no Laboratório de Geoquímica – IGc/USP pelo Método da Pipeta de Robson (dispersão total). Os resultados foram projetados em diagrama triangular de classificação textural de SHEPPARD (1965).

As amostras são predominantemente de areia siltosa (S1, S3 , S4, SB) e areia argilosa (S2) e areia argilosa.

pH de solo e CTC

As medidas de pH do solo foram realizadas de acordo com o método do Instituto Agrônomo de Campinas (1986), pela medição potenciométrica da atividade hidrogeniônica no sobrenadante das misturas de solo/KCl (1N) e solo/ H₂O na proporção 10 mL : 25 mL (solo:solução). A determinação de ΔpH foi obtida por $\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Tan, 1982; Mekarú & Uehara, 1972).

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi calculada pela soma dos cátions trocáveis (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) com acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) no Laboratório de Fertilidades dos Solos da ESALQ-USP. As bases foram determinadas a partir de extração dos teores disponíveis de K, Ca, Mg das amostras por resina trocadora, quantificando-se K por fotometria de chama e Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica. Os cátions H⁺+Al³⁺ foram extraídos com solução de acetato de cálcio (1N, pH 7,0), que foi titulada com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹.

Resultados preliminares (Tabela 1) demonstram que os valores de ΔpH positivos demonstram presença predominante de cargas negativas livres dos colóides do solo, aptas a adsorverem metais.

Os valores de CTC são variáveis, normalmente baixos em função do predomínio de minerais como caulinita e ilita nos solos, determinados por difração de raios X com radiação Cu K α (X/D5000-Siemens).

Tabela 1. Valores de pH e de CTC de solos da área do aterro.

Amostra	pH H ₂ O	pH KCl	ΔpH (pH KCl-pH _{H₂O})	M.O. (g kg ⁻¹)	CTC (mmolc kg ⁻¹)
S1	4,40	3,70	0,70	32	81,00
S2a	3,60	3,10	0,50	76	45,4
S3	7,10	6,00	1,10	17	89,20
S4	7,20	7,00	0,20	32	225,00
Sba	7,50	7,30	0,20	20	208,90

Composição química total

A composição química total dos solos foi determinada por fluorescência de Raios X. A tabela 2 apresenta apenas resultados de alguns elementos-traço como os metais pesados Pb, Zn Ni, Cu e Cr relevantes neste trabalho.

Todas as amostras ultrapassam os valores orientadores de referência de qualidade estabelecidos pela CETESB (2005). Algumas amostras atingem os limites de prevenção para a maioria dos parâmetros analisados. A amostra S2a é a mais crítica devido aos teores de Pb que ultrapassam até mesmo os valores de intervenção industrial (900 mg/kg). Vale destacar que a amostra tomada como referência também apresenta teores de metais elevados. Isso indica que mesmo o entorno da área sofre interferência das atividades locais.

Tabela 2. Resultados parciais da composição química do solo.

Elemento	Amostras de solo					Valores Orientadores	
	Sba	S1	S2a	S3	S4	Referência de qualidade	Prevenção
Pb	84	340	1746	44	175	17	72
Zn	215	112	146	138	267	60	300
Ni	14	16	25	14	18	13	30
Cu	67	59	613	16	25	35	60
Cr	59	115	220	12	62	40	75

Extrações totais e seletivas

A disponibilidade iônica foi investigada através de tratamentos com água destilada para determinação da concentração de íons intersticiais do solo e com HNO₃ (8M), para extração total

dos íons disponíveis associados aos solos frações menores que 2 mm (MARQUES, 2003; Hypolito,2006). (Tabelas3 e 4)

Tabela 3. Resultado das extrações de metais de solo em água mg/kg.

Amostra	Cd (II)	Cr (total)	Cu(II)	Fe(total)	Mn (II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
S1	2,91	n.d.	4,85	21,36	6,79	1,94	n.d.	5,82
S2a	n.d.	n.d.	11,89	38,63	9,91	4,95	n.d.	7,92
S3	n.d.	n.d.	1,98	6,95	30,76	n.d.	50,61	1,98
S4	1,92	n.d.	2,88	14,39	9,59	n.d.	n.d.	5,76
SBa	n.d.	n.d.	4,96	n.d.	21,83	57,55	27,78	n.d.

Tabela 4. Resultado das extrações de metais de solo em HNO₃ (8M) mg/kg.

Amostra	Cd (II)	Cr (total)	Cu(II)	Fe(total)	Mn (II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
S1	8,96	13,94	46,79	15350,46	105,54	50,78	341,50	38,83
S2a	10,94	46,73	470,32	45146,66	133,24	67,61	1832,55	48,72
S3	15,87	3,97	12,89	3222,26	107,11	33,72	n.d.	34,71
S4	11,89	25,77	40,63	13436,08	2081,27	49,55	114,97	109,02
SBa	12,95	25,91	64,77	9688,09	739,41	23,92	55,80	107,62

Os resultados analíticos demonstram elevadas concentrações de íons de metais pesados nas águas intersticiais dos solos do aterro, embora em algumas amostras não tenha sido detectada o íon Cr.

A extrações nítricas (totais), mostraram enriquecimento ainda maior de metais pesados em relação à extração seletiva com água, demonstrando elevados valores de íons adsorvidos e disponíveis ao meio.

Águas

As amostras de água dos poços de monitoramento sofrem nítida influência da cunha salina do mar, uma vez que a área encontra-se em manguezal aterrado por resíduos e entulhos. Isso pode ser observado pelos valores de condutividade elétrica e elevadas concentrações de Na⁺ e K⁺ (Tabelas 5 e 6). Estas águas podem ser classificadas como salinas, conforme a Resolução CONAMA 357 (2005) apresentando salinidade igual ou superior a ‰.

A temperatura média das águas subterrâneas foi de 33,8° C. Os valores de Eh apresentaram-se variáveis, e no caso das condições redutoras há influência da presença de matéria orgânica proveniente do mangue.

Tabela 5. Parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas.

PONTOS DE AMOSTRAGEM				
PARÂMETROS	P1 (c)	P2	P3	PB
pH	6,83	6,97	6,47	6,72
Eh (V)	-0,090	+0,036	+0,126	-0,066
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	10230	14230	9730	2440
Alcalinidade CaCO ₃ (mg dm^{-3})	149,9393	187,4241	240,9739	139,2294

As águas dos poços apresentaram elevadas concentrações do íon Pb, que ultrapassam os valores de potabilidade da Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, na ordem de 200 vezes. Isso demonstra que embora o Pb se encontre adsorvido ao solo o aporte de resíduos é tão elevado que já está atingindo a água subterrânea.

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos das águas subterrâneas.

Íons	Limite de detecção	Valor de Intervenção*	P1(c)	P2	P3	PB
Na ⁺	0,10		3178,5	273,0	3007,8	341,3
K ⁺	0,10		195,7	23,6	110,8	16,0
Pb ²⁺	0,01	0,01	2,71	1,97	2,44	0,51
Zn ²⁺	0,002	5	0,48	0,46	0,59	0,32
Cr	0,004	0,05	0,03	n.d	n.d	n.d
Ni	0,005	0,02	n.d	n.d.	0,22	n.d

* CETESB (2005) Valores orientadores

4. CONCLUSÃO

Os trabalhos realizados até o momento produziram resultados preliminares referentes aos níveis de contaminação por metais pesados nos solos e águas.

As determinações da composição química total dos solos indicaram, na área de influência dos pontos onde foram coletadas as amostras, que a disposição de resíduos ocasionou a elevação nos teores de metais, atingindo níveis que ultrapassam limites de prevenção e inclusive de intervenção estabelecidos nos Valores Orientadores para solo no Estado de São Paulo, conforme CETESB (2005).

Os metais pesados encontram-se disponíveis no ambiente em concentrações excessivamente elevadas, como foi constatado pelas extrações seletivas em água e totais em meio nítrico. Estes

elevados teores também foram observados nos resultados analíticos de águas subterrâneas, tendo como principal contaminante o íon metálico chumbo.

Trabalhos futuros conduzirão à determinação dos mecanismos que regem a mobilidade destes metais no meio, associados à influência marinha e à composição dos efluentes que deverão ser caracterizados ao longo do trabalho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB (2005) COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL.

Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. www.cetesb.sp.gov.br

FERREIRA, T. O. (2002) Solos de mangue do Rio Crumahú (Guarujá - SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico. Dissertação de mestrado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

FIRME, L.P.(2003) Caracterização Físico-Química de Solos de Mangue e Avaliação de sua Contaminação por Esgoto Doméstico Via Traçadores Fecais. Dissertação de mestrado - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz- Universidade de São Paulo.

HYPOLITO, R. Geoquímica da interação solo/rocha/água. (GSE-5817)- Curso de Pós Graduação- Programa de recursos Minerais e hidrogeologia. CEPAS- IGc/USP. Texto didático, São Paulo, 2006.

MARQUES, J. F. Comportamento de íons Pb, Zn e Cu em área impactada por escória, produto da reciclagem de baterias chumbo-ácido. São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Hidrogeologia), IGc/USP.

SILVA, I.X, MORAES R. P.; SANTOS, R. P.; MARTINS, S.E.; POMPÉIA, S, L. A (1994) De gradação dos ecossistemas da baixada Santista, São Paulo In: SIMPÓSIO DE ECOSISTEMAS DA COSTA BRASILEIRA, 3., Serra Negra, 1993. Anais. Serra Negra. ACIESP, p. 30-38.