

III-214 - AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE Mn, Fe, Ni E Pb EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA NO ATERRO PIRELLI LOCALIZADO NA CIDADE DE CAMPINAS, SP

Bruna Fernanda Faria Oliveira⁽¹⁾

Engenheira Ambiental, Doutora em Engenharia Civil (Área de Saneamento e Ambiente) pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); Professora Adjunto I da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) – Uberlândia (MG), Brasil.

Silvana Moreira⁽²⁾

Física, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – Campinas (SP), Brasil.

Felipe Benavente Canteras⁽³⁾

Doutorando em Engenharia Civil (Área de Saneamento e Ambiente) pela UNICAMP – Campinas (SP), Brasil.

Luciana Carla Ferreira de Souza⁽⁴⁾

Doutora em Engenharia Civil (Área de Saneamento e Ambiente) pela UNICAMP – Campinas (SP), Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Av. Amazonas, S/N, Bloco 2E – Sala 122 – Campus Umuarama - Uberlândia - MG - CEP: 38400-902 - País - Tel: +55 (34) 3218-2225 - Sub-ramal: 245 - e-mail: brunafaria@iciag.ufu.br

RESUMO

A grande geração de resíduos decorrente do acelerado crescimento populacional, da urbanização, do desenvolvimento industrial e de mudanças de hábitos de consumo da população trás como consequência diversos impactos ao ambiente e à saúde da população quando não gerenciados e destinados corretamente. Dentre as inúmeras formas de disposição final dos resíduos, os aterros sanitários são hoje os mais indicados às condições brasileiras, isso porque suas características construtivas permitem minimizar os impactos negativos do biogás e lixiviado produzidos. Entretanto, a realidade brasileira aponta que grande parte dos resíduos produzidos no país tem como destino locais inadequados sem o mínimo de infraestrutura necessária para proteção ambiental e sanitária colocando em risco a qualidade do ar, da água subterrânea e águas superficiais. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração de metais pesados em amostras de água subterrânea advindas do Aterro Pirelli, localizado no município de Campinas, SP, utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron. As amostras de água subterrânea passaram por extração ácida de acordo com a metodologia EPA 200.8 e para quantificação dos metais dissolvidos as mesmas foram filtradas. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os resultados encontrados apontam as maiores concentrações de metais em um dos poços localizados à jusante do aterro (em relação ao fluxo de água subterrâneo) – o poço de monitoramento PM04, extrapolando o valor de intervenção estipulado pela CETESB. Tais resultados demonstram a necessidade de cuidados especiais com tal poço visto que as concentrações detectadas possuem potencial de colocar em risco a saúde da população que possa ter contato com tal água.

PALAVRAS-CHAVE: Aterro sanitário, fluorescência de raios X, radiação síncrotron, metais pesados, água subterrânea.

INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios da sociedade moderna está relacionado à geração excessiva de resíduos, seu correto manejo e disposição final ambientalmente adequada. O mau gerenciamento dos resíduos sólidos são causadores de diversos impactos socioambientais, entre eles, a degradação da qualidade das águas subterrâneas e superficiais, dos solos, poluição do ar, proliferação de vetores, entre outros.

O principal responsável pela contaminação dos corpos hídricos e solo é o líquido resultante da degradação dos resíduos que tem sua composição dependente de fatores como características do lixo e do solo da região e os metais tóxicos que são capazes de acumular no ambiente e possibilitar seu transporte para diversos níveis tróficos da cadeia alimentar.

A fim de proteger os corpos hídricos e solo os resíduos devem ser dispostos obedecendo a critérios de engenharia com sistemas de impermeabilização de base, drenagem de água superficial e de chorume, tratamento de efluentes, entre outros. No entanto, de acordo com o Plano Nacional de Saneamento Básico – PNSB (IBGE, 2008) 50,8% dos resíduos brasileiros são dispostos em Lixões que são locais que não asseguram a proteção do meio ambiente.

Tendo em vista os problemas decorrentes dessa má disposição o presente trabalho teve como objetivo monitorar a concentração de manganês, ferro, níquel e chumbo em amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento do Aterro Pirelli, localizado na cidade de Campinas, SP.

O presente trabalho se justifica uma vez que esse monitoramento fornece informações importantes para o desenvolvimento de projetos eficientes de proteção à população potencialmente afetada e ao solo e corpos hídricos da região.

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

ÁREA DE ESTUDO

A área do antigo local de disposição de resíduos da PIRELLI localizada à Avenida John Boyd Dunlop S/N, Satélite Íris no município de Campinas SP, foi utilizada no período de 1974 a 1984 como depósito de resíduos diversos (industriais, domésticos e hospitalares), sem controle ou técnicas de aterramento. Uma parte dessa área foi utilizada também para infiltração de resíduo líquidos por meio de valas (CONTROLE TÉCNICO, OPERACIONAL E AMBIENTAL ANTIGO ATERRO PIRELLI, 2009).

A Tabela 1 apresenta os principais resíduos encontrados no Aterro Pirelli de acordo com o CONTROLE TÉCNICO, OPERACIONAL E AMBIENTAL ANTIGO ATERRO PIRELLI.

Tabela 1: Principais resíduos encontrados no Aterro Pirelli.

TIPOS DE RESÍDUOS	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	PRINCIPAIS CONTAMINANTES
Resíduos industriais	Odores de natureza orgânica e inorgânica; plásticos de uso industrial; borracha; pano com óleo; resinas; papel; papelão; produtos químicos; areia de fundição; metais; etc.	Cádmio; cianeto; ferro; fenóis; manganês; óleos; corantes; tintas; sabões; enxofre; etc.
Resíduos domésticos	Sacos plásticos; panos; madeira; vidros; prascos; plásticos; metais.	Matéria orgânica, resíduos sólidos.
Resíduos de Serviço de Saúde	Seringas; agulhas descartáveis; radiografias; embalagem de medicamentos; frascos de soro.	Restos de remédios; frascos contaminados; materiais sólidos

METODOLOGIA

Neste item serão apresentadas as datas e metodologias de coleta e preparo das amostras.

AMOSTRAGEM

As amostragens se iniciaram em 2009 e se encerraram em 2011, foram realizadas coletas nos meses de agosto de 2009, março, junho e setembro de 2010 e janeiro de 2011. Para a coleta foi utilizado o método de “Baixa Vazão” ou “Low Flow”. Trata-se de uma metodologia desenvolvida pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), realizada de forma bastante suave e lenta, garantindo máxima representatividade da amostra, qualidade, baixa turbidez e o mínimo de rebaixamento do nível d’água.

Esse método consiste em extrair água de um poço de monitoramento através de bombas específicas, onde sua vazão é controlada (de acordo com a produção do poço) a fim de minimizar a perturbação no lençol freático

durante a amostragem. Durante a extração da água, diversos parâmetros são monitorados (pH, temperatura, oxigênio dissolvido, potencial redox e condutividade). Quando os mesmos são estabilizados, significa que a água que está sendo retirada é representativa do aquífero, indicando então que a água pode ser coletada.

PREPARO DAS AMOSTRAS

Para se determinar a concentração de metais dissolvidos as amostras de água foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo, em filtro de membrana de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, fabricado pela Milipore®.

A análise da concentração de metais totais demandou a digestão prévia da amostra pelo Método USEPA 200.8 (USEPA, 1994), desenvolvido pela *Environment Protection Agency* (EPA). Neste procedimento adiciona-se 2,0 mL de ácido nítrico (HNO₃ – 1:1) e 1,0 mL de ácido clorídrico (HCL – 1:1) a um erlenmeyer contendo 50 mL de amostra previamente acidificada e refrigerada. Em seguida leva-se o erlenmeyer à chapa de aquecimento antecipadamente ajustada a uma temperatura de, aproximadamente, mas não superior a 85 °C, tomando sempre o cuidado de não deixá-lo ferver. É necessário que esta chapa aquecedora esteja localizada em uma capela de exaustão. Aguarda-se, aproximadamente, 2 horas para se reduzir o volume de 50 mL a cerca de 20 mL. Em seguida, a solução é esfriada a temperatura ambiente e transferida para um balão volumétrico de 50 mL, ajustando-se então seu volume final.

DETERMINAÇÃO POR SRTXRF

Para a análise por SRTXRF as amostras previamente preparadas das amostras líquidas o procedimento foi o seguinte: retira-se a alíquota de 1000 µL de cada amostra e transfere-se para tubos Eppendorf®, em seguida adiciona-se 100 µL de uma solução de Ga com concentração igual a 102,5 mg.L⁻¹ usando-o como padrão interno. Após esta etapa, é necessário que se agite os tubos para assegurar a homogeneização. Em seguida, pipeta-se 5 µL desta amostra já digerida e acrescida do padrão interno sobre um suporte de Lucite (Perspex) deixando-o secar sob lâmpada infravermelha de 250 watts.

Para cada amostra foram feitas triplicatas, e estas armazenadas em placas de Petri. As amostras preparadas foram analisadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP, na linha experimental de XRF, em condições de reflexão total.

PADRÕES DE REFERÊNCIA

Os resultados da análise da concentração de metais das amostras de água subterrânea foram comparados aos valores orientadores de intervenção (VI) estabelecidos pela CETESB em 2001 e revisados e atualizados em 2005, conforme Decisão de Diretoria CETESB No. 195–2005-E, de 23 de novembro de 2005, que dispõe sobre a “aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005 em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências”.

O Valor de Intervenção - VI é a concentração de determinada substância na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico

ANÁLISE QUANTITATIVA POR SR-TXRF

As análises das amostras foram realizadas na Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP-Brasil (Figura 1).



Figura 1: Anel de armazenamento de elétrons (CNPEM, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentadas as concentrações de manganês, ferro, níquel e chumbo nos poços de monitoramento localizados à montante e a jusante (em relação ao fluxo subterrâneo) no Aterro Pirelli localizado em Campinas, SP.

LIMITE DE DETECÇÃO

A Figura 2 apresenta os limites de detecção para as amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Pirelli em Campinas, SP.

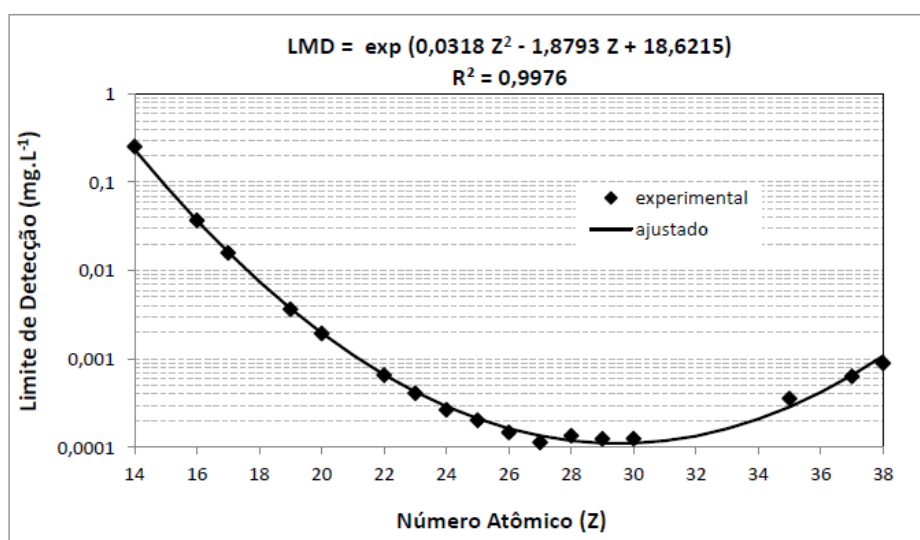


Figura 2: Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série K nas amostras de água subterrânea por SR-TXRF.

VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Com a finalidade de validar a calibração do sistema de SR-TXRF foi analisado um material de referência conhecido como Drinking Water Pollutants (DWP) fornecido pela Aldrich contendo poluentes em água

potável. A tabela 2 apresenta a comparação entre os valores medidos (15 leituras) com o respectivo intervalo de confiança (95%) e os valores certificados dos elementos contidos no padrão DWP.

Tabela 2: Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra de referência poluentes em água potável (Drinking Water Pollutants) medidos por SR-TXRF.

ELEMENTO	VALOR MEDIDO E INTERVALO DE CONFIANÇA (mg. L ⁻¹)	VALOR CERTIFICADO E INTERVALO DE CONFIANÇA (mg. L ⁻¹)
Cr	9,72±0,03	9,09±0,45
As	9,17±0,19	9,09±0,45
Se	4,61±0,16	4,54±0,23
Cd	3,97±0,38	4,54±0,23
Ba	79,69±0,31	90,91±4,55
Pb	9,08±0,35	9,09±0,45

Como pode ser visto pela Tabela 2 os valores medidos das amostras de referência concordam com os valores certificados, indicando adequação da metodologia empregada.

CONCENTRAÇÕES DE METAIS PESADOS NO ATERRO PIRELLI

As concentrações dos elementos Mn, Fe, Ni e Pb determinados nas amostras de água subterrânea pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron são apresentados nas Tabelas 3, Tabela 4, Tabela 5, Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente.

Tabela 3: Concentrações dos metais e intervalos de confiança das amostras de água subterrânea do Aterro Pirelli no mês de agosto de 2009.

CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)				
PONTOS	Mn	Fe	Ni	Pb
*PM50	2,38±0,17	6,90±0,82	0,04±0,01	<LD
PM04	11,37±1,47	13,87±1,15	0,10±0,01	<LD
PM57	0,02±0,01	1,94±0,01	<LD	<LD
PM58	0,08±0,02	1,44±0,46	<LD	<LD
VMP	0,40	0,30	0,02	0,01

LD: Limite de detecção

*Poço de montante

VMP: Valor máximo permitido

Tabela 4: Concentrações dos metais e intervalos de confiança das amostras de água subterrânea do Aterro Pirelli no mês de março de 2010.

CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)				
PONTOS	Mn	Fe	Ni	Pb
*PM50	0,17±0,14	7,01±0,01	0,04±0,01	0,57±0,09
PM04	50,17±2,98	18,20±0,88	0,15±0,02	16,91±2,31
PM58	0,69±0,08	1,30±0,14	<LD	0,10±0,03
VMP	0,40	0,30	0,02	0,01

LD: Limite de detecção

*Poço de montante

VMP: Valor máximo permitido

Tabela 5: Concentrações dos metais e intervalos de confiança das amostras de água subterrânea do Aterro Pirelli no mês de junho de 2010.

CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)				
PONTOS	Mn	Fe	Ni	Pb
*PM50	0,61±0,02	0,29±0,03	<LD	0,08±0,01
PM04	44,50±0,92	9,32±0,10	0,20±0,01	5,00±0,07
PM58	0,14±0,01	4,70±0,02	0,02±0,01	0,07±0,01
VMP	0,40	0,30	0,02	0,01

LD: Limite de detecção

*Poço de montante

VMP: Valor máximo permitido

Tabela 6: Concentrações dos metais e intervalos de confiança das amostras de água subterrânea do Aterro Pirelli no mês de setembro de 2010.

CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)				
PONTOS	Mn	Fe	Ni	Pb
*PM50	0,72±	<LD	0,02±0,01	<LD
PM04	55,29±3,11	5,24±0,21	0,19±0,01	<LD
PM57	0,01±0,01	<LD	<LD	<LD
PM58	0,20±0,01	<LD	<LD	<LD
VMP	0,40	0,30	0,02	0,01

LD: Limite de detecção

*Poço de montante

VMP: Valor máximo permitido

Tabela 7: Concentrações dos metais e intervalos de confiança das amostras de água subterrânea do Aterro Pirelli no mês de janeiro de 2011.

CONCENTRAÇÃO (mg.L ⁻¹)				
PONTOS	Mn	Fe	Ni	Pb
*PM50	0,18±0,01	<LD	<LD	<LD
PM04	37,07±0,19	10,48±0,07	0,14±0,02	<LD
PM57	<LD	0,29±0,02	<LD	<LD
PM58	0,69±0,01	<LD	<LD	<LD
VMP	0,40	0,30	0,02	0,01

LD: Limite de detecção

*Poço de montante

VMP: Valor máximo permitido

SÍNTESE DOS RESULTADOS

As variações das concentrações de níquel nos poços de monitoramento do Aterro Pirelli são apresentadas na Figura 3. Verificou-se que o poço PM04 foi o que apresentou as maiores concentrações durante todo o período de análise, ou seja, de agosto de 2009 a maio de 2011, o poço apresentou concentrações acima do Valor de Intervenção definido pela CETESB (0,02 mg. L⁻¹).

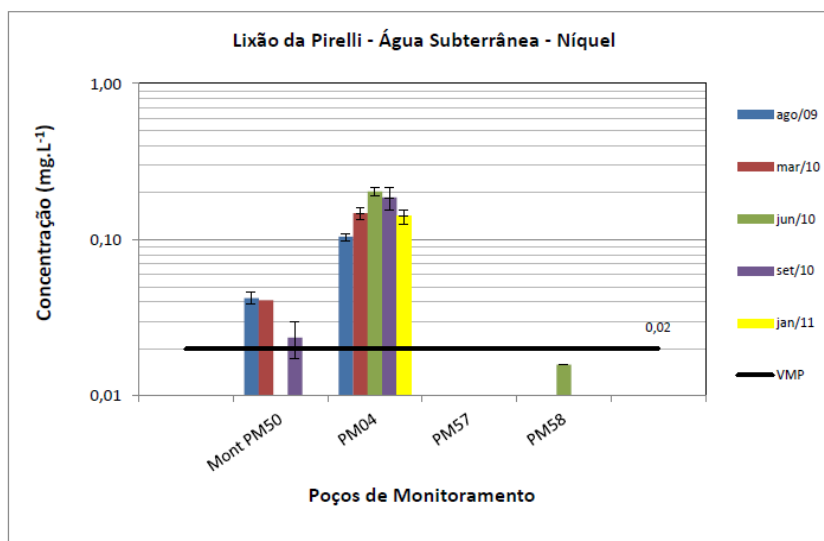


Figura 3: Distribuição da concentração de níquel nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Pirelli.

As concentrações de manganês na água subterrânea do Aterro Pirelli estão apresentadas na Figura 4, e assim como ocorreu com o níquel, o poço PM04 também apresentou as maiores concentrações de manganês.

De acordo com (EZAKI, 2004) as principais fontes de manganês no lixo são as pilhas alcalinas e lâmpadas fluorescentes, e como o Aterro Pirelli recebia resíduos industriais e perigosos durante seu período de atividade era esperado encontrar altas concentrações desses metais.

A concentração de 0,40 mg.L⁻¹ de manganês é definida pela CETESB como o valor limite para que seja preservada a saúde da população, acima da qual existem riscos.

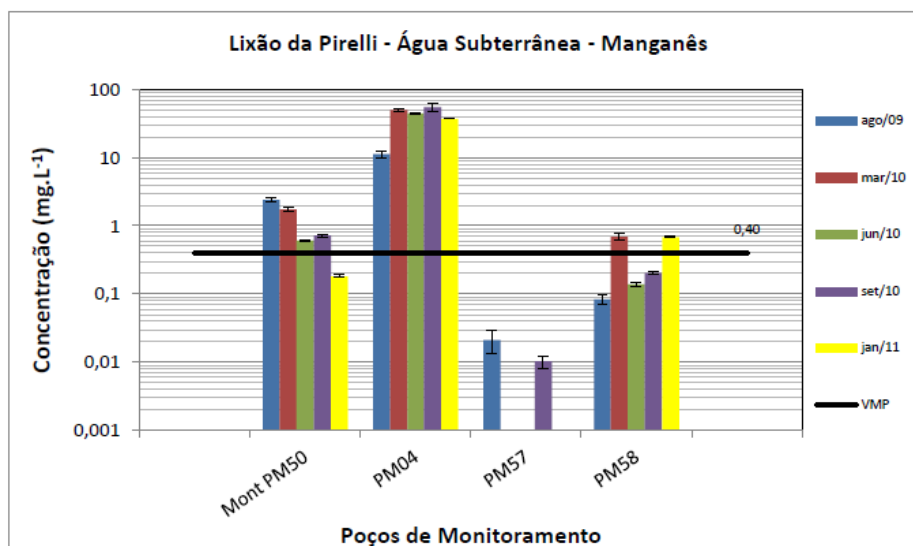


Figura 4: Distribuição da concentração de manganês nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Pirelli.

A Figura 5 apresenta as concentrações médias de chumbo nos poços de monitoramento do Aterro Pirelli. Foram detectadas concentrações de chumbo acima do valor máximo permitido (0,01 mg.L⁻¹) nos meses de março e junho de 2010 em todos os poços analisados, ou seja, PM50, PM04 e PM58. O poço de monitoramento PM04 foi o que apresentou as maiores concentrações de chumbo, 16,91 mg.L⁻¹ em março de 2010 e 5,00 mg.L⁻¹ em junho de 2010, assim como observado para manganês e níquel.

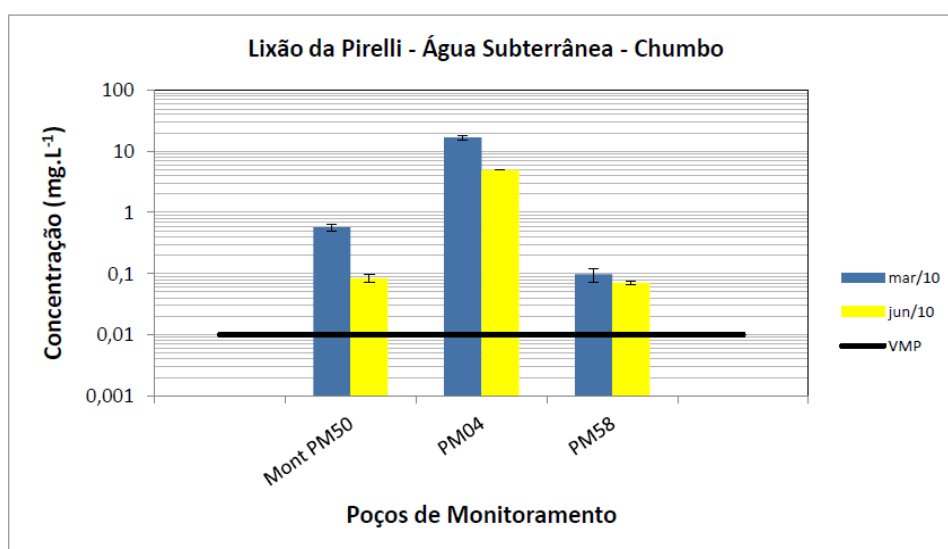


Figura 5: Distribuição da concentração de chumbo nas amostras de água subterrânea coletadas no Aterro Pirelli.

CONCLUSÕES

Com o uso da técnica analítica da fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron foi possível realizar a análise qualitativa e quantitativa das amostras de água subterrânea e compara-los com a legislação vigente.

Concentrações elevadas de manganês, ferro, níquel e chumbo foram observadas no poço de monitoramento PM04 do Aterro Pirelli. Além disso, tanto os poços de montante quanto os poços de jusante, apresentaram contaminação por chumbo, colocando em risco a saúde da população.

Torna-se necessária a adoção de medidas que evitem o contato direto e o consumo pela população das águas, subterrâneas contaminadas por alguns elementos potencialmente tóxicos. Além disso, a adoção de ações para o controle da poluição difusa e da adequação dos sistemas de tratamentos existentes.

AGRADECIMENTO

À FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e ao CNPq pelas bolsas de estudo e auxílios concedidos. E ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo apoio para desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB, Secretaria de Estado do Meio Ambiente; Coord. Dorothy C.P. Casarini, Cláudio L. Dias. São Paulo : CETESB, 2001. Série Relatórios Ambientais. 73 p.
2. ____ Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria CETESB No. 195–2005-E, de 23 de novembro de 2005, que dispõe sobre a “aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005 em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências”.
3. CNPEM. Centro Nacional de Pesquisas em Energias e Materiais. Campinas. Disponível em <http://www.cnpem.org.br/>. Acesso em 10 out. 2012.
4. CSD-GEOKLOCK Geologia e Engenharia Ambiental Ltda. 1994. Caracterização de Risco Ambiental do Antigo Aterro Sanitário "Pirelli" - Volume I - 28 de Dezembro de 1994.
5. EZAKI, S. Íons de metais pesados (Pb, Cu, Cr e Ni) associados a solos de cobertura de resíduos sólidos em dois aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo-SP. Dissertação (Mestrado em Hidrogeologia) – Instituto de Geologia, Universidade de São Paulo, 2004.
6. IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2008. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/default.shtm> > Acesso em: 01 de abril de 2013.
7. U.S. EPA National Exposure Research Laboratory (NERL); Method 200.8. Determination of Trace Elements in Waters by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, 1994.