

Resumo do seminário

Contaminações Industriais

Alunos:

Caio Caciporé Ferreira
Danilo Rodrigues Vieira
Marcus Vinícius Talamini Júnior
Renan Kuwana

5653297
5653262
5653370
5653168

os Copépodes

1. Sumário

1. SUMÁRIO	2
2. INTRODUÇÃO	3
3. CONTAMINAÇÃO X POLUIÇÃO	3
4. EFEITOS DE CONTAMINAÇÕES	3
4.1 - EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS NA FAUNA E FLORA	3
4.2 - METAIS PESADOS	4
4.2.1 - <i>Conceito de metal pesado</i>	4
4.2.2 - <i>Metais pesados no ambiente aquático</i>	4
4.3 - MAIS SOBRE METAIS PESADOS: EFEITOS DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO	5
4.3.1 - <i>Circulação e Transformação</i>	5
4.3.3 - <i>Acumulação em peixes</i>	5
5. PREVENÇÃO E SOLUÇÃO	6
5.1 - PREVENÇÃO DE CONTAMINAÇÕES	6
5.2 - SOLUÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS	6
5.2.1 - <i>Verificar a extensão</i>	6
5.2.2 - <i>Análise de poluentes</i>	6
6. ESTUDO DE CASO	7
6.1 - CASO ESCOLHIDO.....	7
6.2 - HISTÓRICO	7
6.3 - O PROBLEMA E A SOLUÇÃO	7
7. REFERÊNCIAS	8
7.1 - LIVROS	8
7.2 - DOCUMENTOS ELETRÔNICOS E HOMEPAGES	8

2. Introdução

Este resumo tem como finalidade apresentar o conteúdo do seminário sobre contaminações industriais apresentado por quatro alunos da turma V do curso Bacharelado em Oceanografia, na disciplina Fundamentos de Ecologia Aquática.

O seminário contém informações sobre as diferenças e semelhanças entre contaminação e poluição; principais contaminantes; efeitos dos contaminantes no ambiente; formas de prevenção e tratamento para contaminações e, por fim, um breve estudo de caso de uma área afetada pela contaminação industrial, o canal da Piaçagüera, em Cubatão, que recebe resíduos de indústrias como a COSIPA e a Ultrafertil.

3. Contaminação x Poluição

Muitas vezes usam-se os termos “contaminação” e “poluição” como sendo sinônimos, porém, há diferenças entre eles. Primeiramente, vejamos esta definição de “poluição marinha”:

“ (...) sendo que poluição marinha pode ser definida como a ‘introdução, pelo homem, de substâncias ou energia no ambiente marinho (incluindo estuários), acarretando efeitos deletérios, como danos aos recursos vivos, doenças à saúde humana e obstáculo às atividades marinhas, incluindo pesca e lazer, ocasionando redução na qualidade de vida’.”

JÚNIOR, A., et al. Poluição Marinha. In: PEREIRA, R. (Org); GOMES, A. (Org). *Biologia Marinha*. Ed. Interciência, 2002.

No texto da definição, pode-se considerar que os “efeitos deletérios” como sendo a contaminação. Simplificando, podemos dizer que contaminações são alguns dos efeitos causados pela poluição.

4. Efeitos de contaminações

4.1 - Efeitos da contaminação por hidrocarbonetos na fauna e flora

Hidrocarbonetos são tóxicos para o fitoplâncton, sendo que a sensibilidade para os hidrocarbonetos é diferente entre as espécies.

Para o zooplâncton, concentrações de hidrocarbonetos de 0,001ml/l aceleram a mortalidade, mas no geral a redução do tempo de vida é de apenas 20%. Geralmente, nessa concentração, o zooplâncton aparentemente não é sensível, mas na concentração de 0,1ml/l eles morrem nas primeiras 24h de exposição, ver Tabela 4.1.1.

	Derivado de petróleo					
	Óleo		Mazout		Óleo Diesel	
	50	100	50	100	50	100
<i>Arcatia clausi</i>	69	89	79	89	78	78
<i>Paracalanus parvus</i>	64	70	64	70	72	70
<i>Panilia averostris</i>	80	67	80	67	80	67
<i>Centropages ponticus</i>	83	87	83	84	83	95
<i>Oithona nana</i>	—	57	—	42	—	71

Tabela 4.1.1: porcentagem de mortalidade, comparada com controle, em 0,001ml de óleo por litro de água do mar

Estudos de organismos bentônicos são contraditórios, em especial com moluscos. Esses estudos mostram a retirada dos efeitos tóxicos de derivados do petróleo e que varia a sensibilidade, para a poluição por petróleo entre as espécies. A maioria dos moluscos, e de outras espécies, continua ativa por 10 a 15 dias numa concentração de 1mL/L. Devido às correntes marítimas e aos ventos que ocorrem no mar, os organismos marinhos podem ficar pouco tempo em contato com as manchas de petróleo ou de seus derivados, não querendo dizer que este curto período de tempo em contato com hidrocarbonetos não seja prejudicial ao organismo. Por exemplo: O contato de apenas 5 minutos com a água contaminada com concentração de 1mL/L de mazout causa um atraso significativo no desenvolvimento do *Ditylum brightwellii*. Se o contato for de 1h ele morre 3 dias depois de a mancha sumir.

O zooplâncton, exposto por 60 minutos, em considerações de 1mL/L de óleo diesel, tem seu tempo de vida encurtado e o mesmo ocorre com a fase planctônica dos bênticos. No caso dos ovos dos peixes, seu desenvolvimento é profundamente afetado pelos hidrocarbonetos, e acabam morrendo em determinadas concentrações ou muitas vezes as larvas nascem deformadas. Em concentrações de 0,001 mL/L, de 23% a 40% dos indivíduos nascem defeituosos, permitindo assim que sejam predados mais facilmente, diminuindo, assim o índice de peixes que chegam a se reproduzir, ou não conseguem se reproduzir devido às deformidades e conseqüentemente diminuindo sua população. Contudo, peixes adultos conseguem fugir da região que foi contaminada por petróleo e não se contaminam muito, já que muitos compostos de petróleo são facilmente eliminados pelo fígado dos peixes.

4.2 - Metais pesados

4.2.1 - Conceito de metal pesado

Metais pesados são elementos que têm densidade maior que 5g/ml, são considerados poluentes conservativos e nos organismos a faixa de concentração observada varia entre micrograma/kg e micrograma/g. Eles podem ser não-críticos, como Fe, Al, Sr e Rb; Tóxicos, mas muito insolúveis ou raros, como Ti, Ga, Hf e La; Muito tóxicos e relativamente disponíveis, como Co, Au, Hg, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd.

4.2.2 - Metais pesados no ambiente aquático

No ambiente aquático os metais podem apresentar-se associados ao material particulado de tamanho maior que 0,22 micrômetros ou dissolvido de tamanho menor que 0,22 micrômetros.

A absorção dos minerais aquáticos, pelos organismos, ocorre de forma pouco seletiva, por isso os metais pesados também são absorvidos. As concentrações de metais pesados são maiores na costa perto de desembocaduras de rios, e tende a ser menor quanto mais afastada certa área estiver da costa.

A disponibilidade biológica e potencial de toxicidade de metais pesados são influenciados pela forma físico-química na qual o metal se encontra. Contudo, os metais pesados são passíveis de mudar de fase ou de forma físico-química no ambiente aquático. Essas mudanças são controladas por parâmetros físico-químicos e biológicos, por exemplo: pH, potencial redox, raio iônico, salinidade, presença de matéria orgânica, atividade biológica etc.

A incorporação de metais pesados pelos organismos aquáticos ocorre de duas maneiras, a passiva e a ativa. Na forma passiva, eles podem absorver através da absorção na parede celular e através da criação de gradientes intracelulares ou eletroquímicos. Os metais pesados, em muitos casos formam complexos com grupos funcionais de enzimas (a forma catiônica dos metais pesados tem grande afinidade com os grupos sulfidrina, -SH, bastante comuns nas enzimas) bloqueando suas funções ou a combinação com membranas celulares acarretando mudanças em sua estrutura interferindo o transporte de sódio, potássio e cálcio. O excesso de metais pesados tem causado a redução do crescimento e fecundidade, destruição celular, alteração do desenvolvimento sexual de jovens e inibição de fotossíntese.

Os principais metais pesados são: o Chumbo, Cádmiio, Mercúrio, Cromo e Zinco.

Ordem decrescente de periculosidade: Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be, Li.

Metal	Fonte											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cobre	+	+	+	-	+	-	+	+	-	+	-	+
Cádmiio	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+	+
Chumbo	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+
Cobalto	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Cromo	+	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+
Manganês	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Mercúrio	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	+
Níquel	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	-	+
Zinco	+	+	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+

Tabela 4.2.2.1: Fontes de metais pesados. 1: indústria metalúrgica; 2: indústria química; 3: agroindústria; 4: indústria de plásticos; 5: indústria de eletroeletrônicos; 6: indústria têxtil; 7: indústria de papel e papelão; 8: indústria gráfica; 9: cortumes; 10: indústria de bebidas; 11: cerâmica; 12: mineração.

4.3 - Mais sobre metais pesados: efeitos da contaminação por mercúrio

4.3.1 - Circulação e Transformação

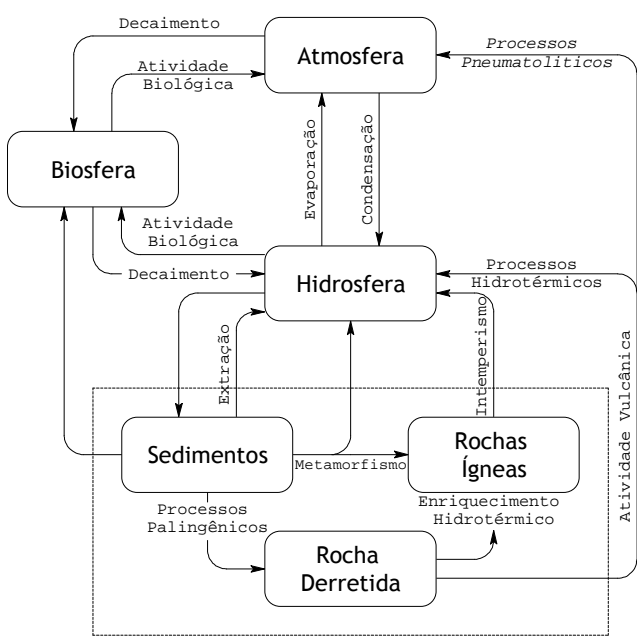


Figura 4.3.1.1: O ciclo do mercúrio

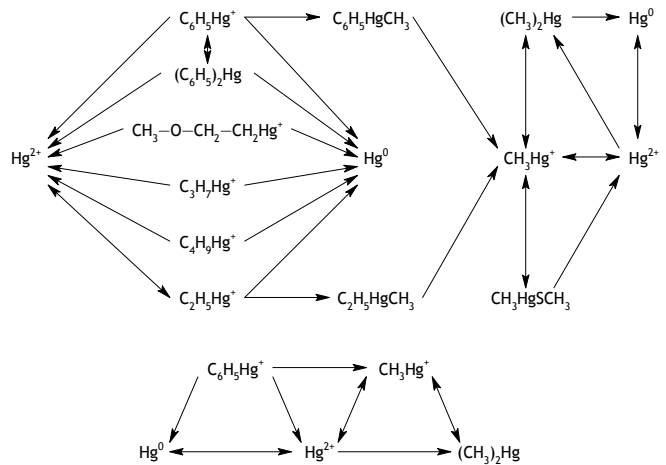


Figura 4.3.1.2: Transformações dos compostos de mercúrio

4.3.2 - Propriedades do Mercúrio

1. O mercúrio é naturalmente encontrado em 7 isótopos estáveis e alguns radioisótopos artificiais com diferentes períodos de meia-vida, sendo o mais comum o mercúrio-203 (Período de meia-vida = 47 dias), emitindo radiação beta e raios gama.
2. Mercúrio é praticamente insolúvel em água, sua solubilidade é de apenas 0,02 ppm
3. Os mais importantes compostos de mercúrio inorgânico são o Hg_2Cl_2 e $HgCl_2$

4.3.3 - Acumulação em peixes

Os peixes aparentemente acumulam mais mercúrio em seu organismo do que qualquer outro animal marinho, através do mercúrio dissolvido (Forma direta) e pela cadeia alimentar (Forma Indireta). Os peixes absorvem pelas brânquias quando absorvem diretamente, no caso da *Anguilla japonica* a razão é de 0,3 a 3,2 x 0,01 micrograma/hora de mercúrio na forma de $Hg(NO_3)_2$. Razão da acumulação de mercúrio no organismo depende do seu tamanho. Registrou-se que através da alimentação, o metil-mercúrio é absorvido em maior quantidade que os outros compostos de mercúrio.

O metil-mercúrio é a forma mais tóxica do mercúrio, ele aparece no ambiente pela transformação do mercúrio por microorganismo aquáticos. Tanto o mercúrio inorgânico como o fenil-mercúrio têm uma distribuição e taxa de eliminação similares, já o metil-mercúrio devido à sua alta solubilidade em lipídeos e por ser mais lentamente quebrado é muito lentamente eliminado e com o tempo, se acumula nas hemáceas e no sistema nervoso. Dentre 3 compostos de mercúrio, apenas o metil-mercúrio passa através da placenta contaminando o feto.

Alguns microorganismos transferem para o mais alto nível da cadeia alimentar e outros transformam mercúrio em metil-mercúrio CH_3-Hg^+ .

5. Prevenção e solução

5.1 - Prevenção de contaminações

Evitar qualquer tipo de dano, qualquer exposição é a melhor estratégia. Mas já que isso aparentemente não é possível, então um dano mínimo deve ser causado, mas satisfazendo a condição de que a natureza consiga regenerar a destruição.

Filtros devem ser colocados não só em chaminés, para reter partículas indesejáveis, mas também em tubulações que despejam nos oceanos, de forma a fazer uma cadeia de retenção da seguinte maneira: primeiramente, as partículas vão sendo retidas, e cada seção deve ser devidamente tratada e ao término o produto final deve ser o mais limpo possível; estratégias como esta são denominadas soluções de controle final do processo, e têm a desvantagem de não destruir o contaminante, mas apenas convertê-lo em uma forma menos prejudicial.

Um grande problema que acontece com os oceanos é que o material despejado não está na forma particulada, mas sim dissolvido, o que dificulta seu aprisionamento, logo, um tratamento pré-lançamento deveria ser feito ou o material poderia mesmo ser armazenado, porém essa segunda hipótese parece ser muito inviável.

Outra estratégia consiste em alterar o processo industrial de forma a não produzir resíduos nocivos. Exemplos desta estratégia incluem substituição de solventes orgânicos por água (quando possível); substituição de catalisadores a base de metais pesados, entre outros.

5.2 - Solução e recuperação de áreas contaminadas

Ao longo da história, acreditava-se que produtos químicos lançados no ambiente seriam assimilados pela natureza, ou seja, o ambiente decomporia o material ou ocorreria a diluição do produto até que concentrações tão baixas que seriam inofensivas. Porém, nos anos 60 e 70, percebeu-se que isto não era válido para todos os compostos e que seriam necessárias outras formas de tratamento, e destas formas que trataremos nesta seção.

Primeiro é necessário analisar o impacto em suas diversas formas. Analisar sua máxima extensão, analisar quais são os poluentes, analisar sua forma de entrada no ambiente e como se dá sua entrada nos seres vivos. Abaixo, encontram-se breves descrições e exemplos de cada etapa da recuperação de uma área contaminada.

5.2.1 - Verificar a extensão

Verificar a extensão pode determinar o método usado para coletar o material. Vejamos um exemplo com petróleo:

Um vazamento de 1000L de petróleo é combatido de forma diferente de um vazamento de milhões de litros de um transportador.

O petróleo pode causar danos mesmo em quantidades não tão grandes (1000L) e por isso deve ser retirado. Claro que se uma quantidade pequena (1ml) de óleo for derramada, isso estará dentro da capacidade de regeneração do ambiente local.

No caso de quantidades “pequenas”, *skimmers* podem ser utilizados para separar o óleo da água, ou mesmo papéis especiais que se grudam ao óleo, formando verdadeiras “pelotas” que podem então ser retiradas. *Skimmer* é um aparelho que bombeia líquidos e separa-os de acordo com sua densidade. O que foi separado pode, momentaneamente, ser armazenado em bolsas flutuantes e recolhido depois do término do trabalho do *skimmer*.

Em grandes vazamentos, são necessárias bóias de contenção, várias bombas, um grande deslocamento de pessoal e tempo considerável até o problema ser solucionado. Também será necessário um tempo para recuperação já que até todo o contaminante ser removido, uma grande destruição já terá sido feita.

5.2.2 - Análise de poluentes

Dependendo de características do material, usa-se certo tipo de tratamento. Enquanto para o petróleo, já citado, usam-se bombas, não é possível utilizar o mesmo processo para o mercúrio e outros metais pesados. Metais pesados são extremamente difíceis de serem tratados, e mesmo com tratamento o período de recuperação local será enorme. Geralmente usam-se outros compostos para combatê-los (tratamento com EDTA por exemplo, que atua como “seqüestrante” dos metais pesados).

6. Estudo de caso

6.1 - Caso escolhido

Contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados no canal da Piaçagüera (Cubatão - SP), cuja localização encontra-se na Figura 6.1.1.



Figura 6.1.1: Localização do canal da Piaçagüera no estado de São Paulo

6.2 - Histórico

A Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) instalou-se no Pólo Industrial de Cubatão em 1953. Já nesta época, verificou-se a necessidade de um canal para facilitar a importação de matérias-primas e exportação da produção. Então, efetuou-se a dragagem e retificação do canal dos rios Mogi e Piaçagüera, abrindo uma calha de 10 metros de profundidade, 60 metros de largura e mais de 8 quilômetros de extensão. Para a abertura da calha, foram removidos 12,5 milhões de metros cúbicos, que foram despejados nos mangues da região. Em 1965 o canal foi inaugurado e passou a ser utilizado também pela Ultrafertil. O canal liga o estuário de Santos aos terminais das duas indústrias.

Desde a inauguração, eram feitas dragagens periódicas no canal, para evitar que embarcações encalhassem, o material dragado era levado tanto para áreas terrestres como para áreas aquáticas.

Em 1979, o canal foi ampliado (passou a ter 100 metros de largura e 12 metros de profundidade) para propiciar o crescimento da COSIPA.

6.3 - O Problema e a Solução

Em 1997, um levantamento efetuado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) mostrou que os sedimentos existentes no Canal de Piaçagüera encontram-se contaminados com altas concentrações de metais pesados e hidrocarbonetos, principalmente o benzo[a]pireno.

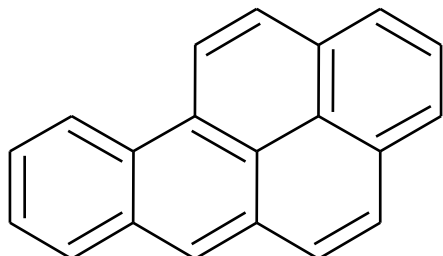


Figura 6.3.1: estrutura do benzo[a]pireno

O benzo[a]pireno (Figura 6.3.1) é um hidrocarboneto policíclico aromático reconhecido como cancerígeno, mesmo em pequenas quantidades. Este composto, resultante de combustões incompletas de combustíveis fósseis e matéria orgânica, é produzido no processo industrial da COSIPA e era descartado no canal de Piaçagüera, o que causou a contaminação dos sedimentos, pois o composto é mais denso que a água e afunda. Como a maioria dos contaminantes, o benzo[a]pireno é acumulado ao longo da cadeia alimentar.

Esta contaminação impede que o canal seja dragado, o que leva a uma diminuição da profundidade do canal e, conseqüentemente, força os navios a carregarem cargas inferiores ao máximo que comportam (pois correm o risco de encalhar) e a aguardarem boas condições de maré para entrar no canal. Isto provoca um aumento no custo do transporte.

Para poder fazer a dragagem de maneira apropriada, a COSIPA foi obrigada a construir um grande dique para armazenar o material dragado e terá que fazer o tratamento da água (que acompanha os sedimentos) antes de retorná-la ao mar. Essas medidas fazem com que a dragagem tenha um custo de três a

cinco vezes maior que uma dragagem convencional. Além disso, a COSIPA catalogou a fauna da região e passará a fazer o monitoramento das espécies.

Benzopireno	
Informações Gerais	
Massa molecular	252,3g/mol
Fórmula	$C_{20}H_{12}$
Solúvel em água	não
Densidade relativa à água	1,4

7. Referências

7.1 - Livros

1. BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.
2. JÚNIOR, Aguinaldo; MORAES, Rosane; MAURAT, Maria. Poluição Marinha. In: PEREIRA, Renato (Org); GOMES, Abílio (Org). **Biologia Marinha**. Ed. Interciência, 2002.
3. MIRONOV, O. G.. Effect of Oil Pollution on Flora and Fauna of the Black Sea. In: RUIVO, Mário (Edt.). **Marine Pollution and Sea Life**. Londres: Fishing News (Books) LTD, 1972.

7.2 - Documentos eletrônicos e *homepages*

4. BRASIL. Ministério dos Transportes. Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes. Diretoria de Infra-Estrutura Aquaviária. **Clipping Aquaviário**, 2 setembro 2004. Disponível em: <<http://www1.dnit.gov.br/download/clipping/2004/clipping%20aquaviario/Clipping%20Aquavi%C3%A1rio%20020904.pdf>>. Acesso em: 15 novembro 2006.
5. ESPANHA. Ministerio de Trabajo y Assuntos Sociales.. **Fichas Internacionales de Seguridad Química: Benzopireno**. Disponível em <<http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0104.htm>>. Acesso em: 15 novembro 2006.
6. PAGLIA, Ernesto. A relação delicada entre os portos e o meio-ambiente. **Jornal Nacional**, 8 novembro 2006. Disponível em: <<http://jornalnacional.globo.com/Jornalismo/JN/0,,AA1343688-3586-576022,00.html>>. Acesso em: 15 novembro 2006.
7. SENAGA, Mário. CONSEMA aprova dragagem de canal de acesso a terminal da COSIPA, em Cubatão. **Notícias - CETESB**, 9 agosto 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/noticentro/2005/08/09_consema.htm>. Acesso em: 15 novembro 2006.