

## Gestão para o controle de efluentes líquidos provenientes de indústria siderúrgica do estado do Rio de Janeiro, Brasil

Wilma de Carvalho Pereira<sup>1</sup>  
Dalton Marcondes Silva<sup>1</sup>  
Juremi de Oliveira Carvalho<sup>1</sup>  
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho<sup>2</sup>  
Roberto Cerrini Villas Boas<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental, ENSP, Instituto Oswaldo Cruz –  
FIOCRUZ, Rio de Janeiro, Brazil  
[carvalho@ensp.fiocruz.br](mailto:carvalho@ensp.fiocruz.br)

<sup>2</sup>Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
[nelmoura@ufrj.gov.br](mailto:nelmoura@ufrj.gov.br)

<sup>3</sup>Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro, Brasil  
[villasboas@cetem.gov.br](mailto:villasboas@cetem.gov.br)

### RESUMO

### ABSTRACT

#### ABSTRACT

The purpose of this work is to study the potentially contaminating trace elements present in industrial waste that is discharged into the environment. The aim was to assess the parameters needed for it to be used in controlling the mobility of the potentially contaminating trace elements present in the residues. In this way were studied a refuse slag from Cia Siderúrgica Nacional – CSN). Even though this waste is considered relatively stable within the established standards set by current legislation due to its characteristics (Cd<0.5 mg/Kg, Pb<10 mg/Kg, Co<5 mg/Kg, Cu=61 mg/Kg, Cr=280 mg/Kg, Ni<1.5 mg/Kg, Zn=75 mg/Kg), there is so far no feasible alternative for its total reutilization. Bench-scale tests were performed whereby an acidified liquid to simulate the rainfall typical in highly industrialized regions was introduced in the cells that contained layers of the steelworks slag and clay minerals.

**Palavras-chave:** Gestão ambiental, resíduos industriais, disposição, argila.

**Key words:** Industrial residues; disposal; clays minerals.

### 1. Introdução

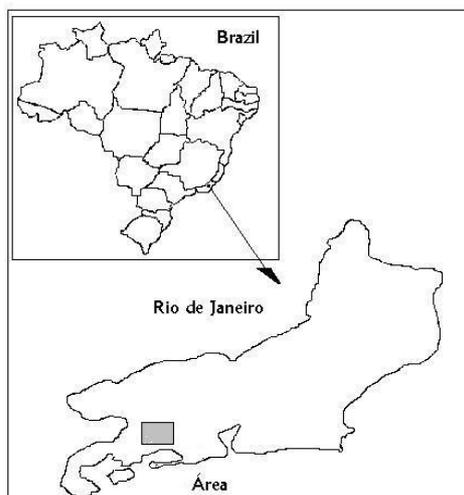
A poluição do solo e da água por metais pesados é um importante problema ambiental e tem atraído considerável atenção pública durante as últimas décadas, devido aos potenciais danos causados à saúde. Desta forma, a disposição de resíduos é um tema que demanda também crescente atenção. O presente trabalho enfoca um processo de recuperação de uma área impactada pela disposição inadequada de resíduos sólidos industriais. Estes resíduos, inadequadamente dispostos, através da percolação de águas pluviais, são lixiviados e

provocam a contaminação dos corpos hídricos adjacentes, ou seja, águas subterrâneas e rios próximos. Este estudo pretende ser uma ferramenta importante a ser utilizada como suporte na preservação dos mananciais subterrâneos, bem como no planejamento do uso e ocupação do solo. A remediação ambiental, objeto desse estudo, consiste em minimizar a migração de contaminantes para a subsuperfície do solo, de onde se incorporariam ao lençol freático.

Algumas formas de remediação *in situ* têm tido destaque na literatura, entre elas podemos encontrar: Óxido, hidróxidos e óxi-hidróxidos de Fe e Mn que são importantes adsorventes de metais nos solos. Os aluminossilicatos também têm sido empregados com essa finalidade. Os aluminossilicatos representam as uniões de Si, Al e dos radicais aniônicos com cátion. A argila esmectítica vem sendo muito estudada devido às suas diversas propriedades, tais como: a) versatilidade de troca catiônica, possibilitando a introdução de uma variedade de íons entre as suas camadas, b) capacidade de inchamento, acomodando um grande número de moléculas de diversos tamanhos entre as camadas 2:1 e c) capacidade de ser exfoliada e depois reagrupada sem ocorrer mudanças na estrutura cristalina das camadas (Santos P.S,1989).

Este trabalho se baseou no estudo das características, propriedades e disponibilidade dos materiais citados, a fim de elucidar os parâmetros necessários à sua utilização no controle de efluentes líquidos, provenientes da percolação de resíduos potencialmente contaminantes.

Com relação aos materiais estudados, trata-se de resíduos produzidos pelo conversor no processo de aciaria da Cia Siderúrgica Nacional – CSN e os argilominerais, a serem utilizados como sorventes. A figura 1 e 2 mostram a área de localização do projeto. Na figura 3 é mostrado o parque de resíduos da indústria siderúrgica situada na cidade de Volta Redonda perto das margens do rio Paraíba do sul.



**Figura 1. Área de localização do projeto.**



**Figura 2. Área do projeto. FOTO GOOGLE**



**Figura 3. Área do projeto em detalhe.**

## **2. Parte Experimental**

### **2.1. Materiais e métodos**

As amostras foram submetidas a etapas de preparação que envolveu a cominuição, homogeneização e quarteamento. Na figura 4 é mostrado o parque de resíduos onde foram coletadas as amostras.

A determinação da área superficial e o estudo da porosidade do material foram realizados utilizando o ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), Micromeritics, 2010, utilizando a técnica de adsorção / desorção de nitrogênio.

A análises mineralógicas foram efetuadas no laboratório de Difração de Raios X – LARE, da Universidade Federal Fluminense, no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e no departamento de Ciências dos Materiais da Coordenação dos Programas de Engenharia COPPE – UFRJ, empregando um SEM/XDS (Scanning Electron Microscopy/X-ray Dispersive Spectroscopy) LEO S440, equipado com um sistema de microanálise por dispersão de energia Link ISIS L300 com detetor SiLi Pentafet, janela ultra fina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9 keV. As análises foram efetuadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons. Foram utilizados para as determinações das composições mineralógicas das amostras, um difratômetro de Raios X (DRX), Siemens AXS, D505 e a fluorescência de Raios X (Phillips, modelo TW2400).



**Figura 4. Foto do parque de disposição de resíduos.**

## **2.2 Aparato Experimental**

Os testes estão sendo realizados em um aparato experimental em escala de bancada, mostrado na figura 5, que consiste em célula de acrílico transparente recheada com os resíduos a serem estudados e o argilomineral, a ser utilizado como adsorvente e ainda material composto de grãos de quartzo, inerte ao processo, filtro e frascos para captação do efluente líquido. Além de recipientes para armazenagem de água acidificada a pH 4 a 4,5. O afluente líquido acidificado, (que simula água de precipitação pluviométrica acidificada), é bombeado através de mangueiras para as células, passando então pelo material em estudo, em um processo de lixiviação, e é coletada em frascos para posterior análise. O pH foi definido em função da média apresentada em precipitações pluviométricas em regiões de industrialização pesada (siderurgia, termoelétrica, etc.) no estado do Rio de Janeiro.



Figura 5. Esquema do aparato experimental

### 3. Resultados e discussão

Os resultados das técnicas empregadas para a caracterização dos materiais são apresentados nas figuras 5, 6. Os valores obtidos com relação a composição química da esmectita foi obtida empregando a técnica de fluorescência de raios X, para a determinação dos compostos maiores. A tabela 2 apresenta os resultados obtidos. A esmectita estudada é policatiônica, apresentando um pequeno inchamento. Os resultados da difração de raios X na amostra apresentaram linhas de interferência basais no grupo da montmorilonita, e do grupo da caulinita. Apresentou também bandas que indicam a presença de argilomineirais de camadas mistas illita-montmorilonita, irregularmente interestratificadas, conforme podemos observar nos difratogramas apresentados na figura 6. O quartzo está presente em pequenas proporções.

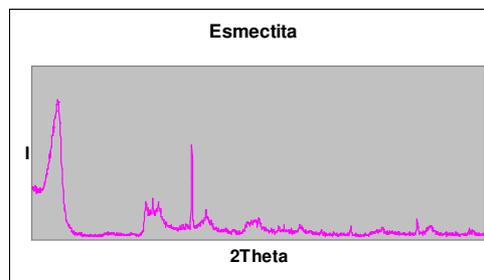


Figura 5. Difratograma do argilomineral do grupo das esmectitas.

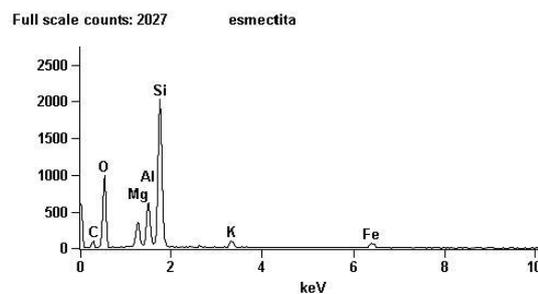


Figura 6. Resultado de EDS do argilomineral.

**Tabela 1. Resultados obtidos em fluorescência de Raios X**

	Esmectita (%)
CaO	0,79
MgO	2,2
Na <sub>2</sub> O	0,4
SiO <sub>2</sub>	60,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4
K <sub>2</sub> O	3,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,1

Os resultados de difração de raios X apresentados pela escória de aciaria podem ser observados na figura 7. As fases identificadas são picos correspondentes ao FeO (wuesita) e a Fe Ni (kamacita) para a escória de aciaria.

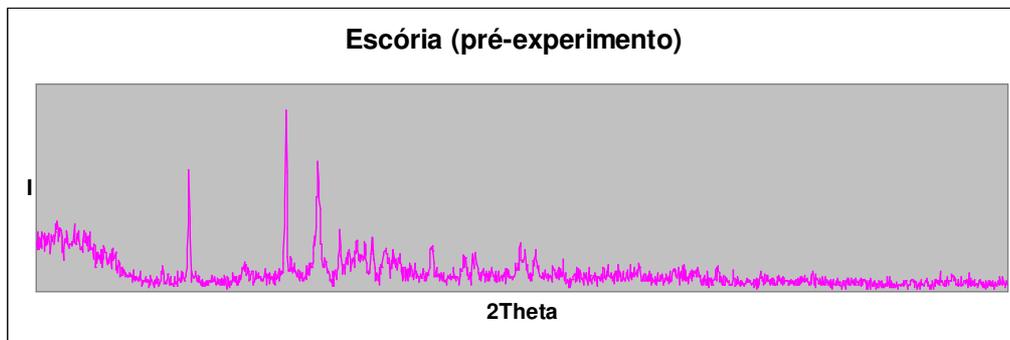


Figura 7. Difratograma do resíduo produzido no processo de aciaria.

A partir do início do experimento foi observado o começo de gotejamento seis dias após, mantendo-se uma lâmina de água de 5cm, sendo que no decorrer do experimento houve uma cimentação, tendo cessado o escoamento aproximadamente 62 dias após. A figura 5 mostra a montagem experimental simulando, em escala de laboratório, um aterro industrial.

**Tabela 2. Concentração de elementos metálicos no líquido coletado no teste experimental**

Coleta	Metal					
	Cu (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Zn (mg/l)
<b>A</b>	nd	nd	0,6	0,65	0,28	16,73
<b>B</b>	nd	nd	0,54	0,3	7,31	5,73
<b>CONAMA 357/05</b>	1	1	15	0,5	0,2	5

nd – não detectado

Modelo de identificação, onde:

a = 1a corrida

b = 2a corrida



**Figura 6. Célula de acrílico apresentando cimentação (camada clara) entre duas camadas.**

#### **4. Conclusão**

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, além de haver retenção de alguns elementos potencialmente contaminantes, foi observada uma cimentação acima do acamamento da escória de aciaria. Esta cimentação ocorre quando a argila esmectítica está acamada imediatamente abaixo da camada da escória. Também de acordo com os resultados, pôde ser observada ainda mobilidade de elementos potencialmente contaminantes antes que a cimentação ocorresse. O dimensionamento das camadas será uma etapa importante no futuro desenvolvimento do trabalho. Os argilominerais estudados, por sua baixa permeabilidade, contribui ao processo, retardando o escoamento e, desta forma, permitindo que a camada impermeável se forme. A princípio, o resultado esperado seria um processo de atenuação, com a contribuição do solo natural da região. No entanto, com o surgimento da camada de aspecto cristalino, impermeável, a disposição apresentaria fatores mais favoráveis.

#### **Agradecimentos**

Esse trabalho teve o apoio do PED/FIOCRUZ (Programa de Desenvolvimento Estratégico) e da FAPERJ. Os autores agradecem a Companhia Siderúrgica Nacional - CSN o envio do material para o estudo, agradecem também a colaboração dos alunos de estágio curricular CEI (Cooperação Escola-Empresa), Maíra Mattos, e de Iniciação Científica, Wallace Rodrigues da Silva.

#### **Referências bibliográficas**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10004 (1987). Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR10005 (1987). Lixiviação de Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR10006 (1987). Solubilização de Resíduos. Rio de Janeiro.

Bergaya F.e Lagaly G. (2001). Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science. 19, 1-3.

Fitch A., Song J. e Stein J. (1996). Molecular structure effects on diffusion of cations in clays. 1996. *Clays and Clays Minerals*. 44, 3: 370-380.

GOOGLE EARTH. 2007. Fotos da area de estudo extraídas.

Griffin R. A., Frost R. R., Robinson G.D. e Shimp, N.F. (1997). Attenuation of pollutants in municipal landfill leachate by clay minerals: Heavy metal adsorption. *Environmental Geology Notes*, 79, 1 – 47.

Khalil C.M., Teixeira L.C.F.L. (1992). Método analítico de determinação da capacidade de troca catiônica de argilominerais. II seminário de Química Analítica. CENPES.

Santos P. S. (1989) *Ciência e Tecnologia de Argilas Vol 1*. Editora: Edgard Blücher Ltda.,

Yong R.N. e Mulligan C.N. 2004. *Natural attenuation of contaminants in soil*. Lewis Publishers, CRC Press. London.

Correspondência para/Correspondence to:

Wilma de Carvalho Pereira

Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental – DSSA

Escola Nacional de Saúde Pública – ENSP

Fundação Oswaldo Cruz

Av. Leopoldo Bulhões, 1480, 5º andar, Manguinhos

21041-210 Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail: carvalho@ensp.fiocruz.br