BALANÇO HIDROQUÍMICO DO RIO MURUCUPI ÁREA IMPACTADA POR VAZAMENTO DE LAMA VERMELHA EM BARCARENA-PA

Simone de Fátima Pinheiro Pereira[1], Cléber Silva e Silva[2], Geiso Rafael Oliveira[1], Davis Castro dos Santos[2], Rafaella Galvão Miranda[3], Juliane da Silva e Silva[3]

Abstract - The present study shows an overview of hydrochemistry balance of the Murucupi river, Barcarena-PA after accident on April 27, 2009 where the red mud originated from the company Alunorte was dumped into river. We analyzed the anions chloride, nitrate, chlorophyll a, ammonia and ammonium and sodium with the aid of a multiparameter probe. Chloride (513 ± 261.52 mg/L) values were not in accordance with CONAMA Resolution 357-05 in 11 of the 14 points measured with a variation range from 132 to 956.40 mg/L. The results of Cl^- to indicate the use of HCl (hydrochloric acid) as a neutralizing agent of caustic soda (NaOH) used in the production of alumina. This is reinforced by the neutral pH (pH around 7) found in the river Murucupi, which normally features acidic (pH around 5) and the studies of correlation and PCA. The other parameters are in accordance with the resolution.

Index Terms - Anions, aluminum, industry, Murucupi river

INTRODUÇÃO

A composição hidroquímica dos rios se alteram continuamente como conseqüência de mudanças naturais e antrópicas que modificam os equilíbrios existentes e que dão sustentação a vida nos ecossistemas hídricos. As atividades antrópicas estão atualmente acelerando estas transformações, aumentando fortemente os problemas ocasionados por alterações significativas que acabam por tornar os rios impróprios para qualquer uso. A aplicação de diagramas hidroquímicos (diagramas de Piper, Stiff, Glover, Durov, etc.) usualmente utilizados para a classificação das características químicas das águas torna-se desajustado quando se quer classificar uma água que se encontra contaminada devido à despejos industriais, este tipo de gráfico, apenas, expressa relações entre íons e não concentrações.

O sistema estudado foi o rio Murucupi localizado no município de Barcarena, cujas coletas foram realizadas no período chuvoso (abril), quando a intrusão das águas da baía de Marajó é menos pronunciada.

[1]Docente da Universidade Federal do Pará - Laboratório de Química Analítica e Ambiental - Cidade Universitária José da Silveira Neto - Rua Augusto Correa S/N CEP: 66075-900 - Belém - Pará - Brasil - Tel: (91) 32018136 Fax: (91) 32017635 - simonefp@ufpa.br
[2]Programa de Pós Graduação em Química - UFPA
[3]Laboratório de Química Analítica e Ambiental - UFPA.

O município de Barcarena (figura 1) situa-se a nordeste do estado do Pará entre os paralelos 1º 30´S a 1º 40´S e entre os meridianos 48º 30´ W a 48º 50´ W.

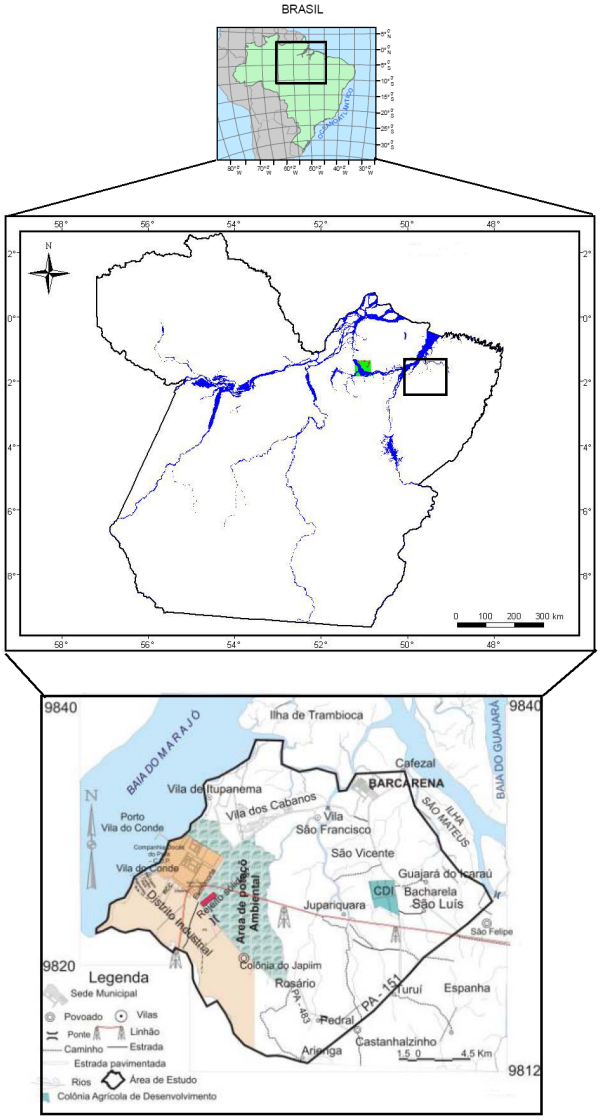

Figura 1 - Mapa da área estudada
Fonte: adaptado de Matta et al. (2007) e outras fontes

A geologia local faz parte da bacia sedimentar da foz do rio Amazonas; os terrenos são representativos do grupo Pará, caracterizado por depósitos de areia, siltes, argilas e concreções lateríticas. Barcarena pertence à mesorregião

metropolitana de Belém, estado do Pará. Limita-se, a Norte, com as Baías do Marajó e do Guajará; ao Sul com os municípios de Moju e Abaetetuba; a Leste a Baía de Guajará e o Município de Acará; a oeste a Baía do Marajó; e, a nordeste, com a cidade de Belém.

O rio Murucupi tem sua nascente em área de preservação ambiental localizada dentro da área industrial da empresa Alunorte que produz alumina produto usado na fabricação eletrolítica do alumínio e sofre com constantes vazamentos de efluentes que acabam por chegar as suas águas principalmente em períodos de maior pluviosidade.

O resíduo da fabricação da alumina conhecido como lama vermelha (*red mud*) é conhecido mundialmente como o mais sério problema ambiental associado à produção do alumínio.

A "lama vermelha" é o nome dado ao resíduo insolúvel que resta após a digestão da bauxita pelas soluções de hidróxido de sódio, na fabricação de alumina pelo processo Bayer. O rejeito contém bauxita original, ferro e titânio sob a forma de óxido e toda a sílica e parte do alumínio combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica. Porém a produção de lama vermelha através de fábricas de alumina constitui um problema ambiental de proporções consideráveis, devido às proporções do volume de lama vermelha gerado em uma fábrica de alumina típica e sua causticidade (Pereira et al., 2007).

Uma fábrica de alumina pode gerar 0,5-2 toneladas de sólidos secos de lama vermelha para cada tonelada de alumina produzida. Além disso, até duas toneladas de licor cáustico de 5-20 g/L (como Na_2CO_3) podem acompanhar cada tonelada de sólidos secos de lama. Sendo assim, é um problema considerável, que atualmente diz respeito a toda fábrica de alumina (Nunn, 1998).

Na área em questão, constantes vazamentos da bacia de sedimentação do resíduo têm causado danos ambientais ao rio Murucupi envolvendo mortandade de peixes e grandes variações nas características hidroquímicas do rio.

As águas do rio Murucupi, de acordo com a resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) podem ser classificadas, na área estudada, como águas de rio de classe 2, já que são destinadas tanto para abastecimento urbano, onde se faz tratamento convencional, quanto para suprir as necessidades de populações ribeirinhas.

Segundo SEICOM (1999), superficialmente a geologia da área estudada é composta por sedimentos aluvionares do quaternário, sedimentos Pós-Barreira e Barreiras. O Grupo Barreiras ocupa a maior parte da geologia do município de Barcarena, contendo argilas, silte e areia fina podendo apresentar leitos de areias e conglomerados.

Ocorrem ainda arenitos ferruginosos "Grés do Pará" e níveis conglomeráticos quartzosos. Os sedimentos Pós-Barreiras são argilo-arenosos, de cor geralmente amarela e avermelhada nas porções inferiores, com pouca ou nenhuma estrutura primária. Ocorrem na porção norte e nordeste de Barcarena, nas Ilhas Trambioca, das Onças e do Arapari. Os sedimentos aluvionares estão distribuídos nas zonas de praias e estirâncios, além de domínios das várzeas, igarapés e furos (drenagem de ligação entre dois rios). São caracterizados por sedimentos compostos de argilas brancas e avermelhadas e areia branca inconsolidada de granulação fina a média (Matta et al., 2007).

A proposição deste trabalho envolve um estudo químico baseado no conhecimento de alguns íons e clorofila presentes na água superficial do rio Murucupi, destaca-se que este rio nasce e atravessa uma região onde está localizado um grande pólo industrial de produção de alumina e alumínio, sendo, portanto alvo de despejos tanto industriais como domésticos. A obtenção desses dados deve-se ao fato que na área de estudo houve um grande acidente ambiental pelo vazamento da lixívia sódica contendo resíduos do processamento da bauxita, atingindo os rios Murucupi e Pará, ocorrido por ocasião da coleta de amostras de água deste trabalho em abril de 2009.

METODOLOGIA

As coletas foram realizadas com o auxilio de um barco da polícia fluvial e de um veículo tipo cabine dupla cedido pelo LACEN da Secretaria de Saúde no dia seguinte ao vazamento e pela DEMA no local onde foram feitas as análises da amplitude da maré. Os locais de amostragem foram georeferenciados através de um GPS (global positioning system) (figura 2). Para avaliar os resultados quanto à influência das marés foi utilizada a tábua de maré fornecida pelo DHN - Tábua de Marés ref. Porto Vila do Conde - Latitude: 01º32'0,4S; Longitude: 048º45'0,2W.

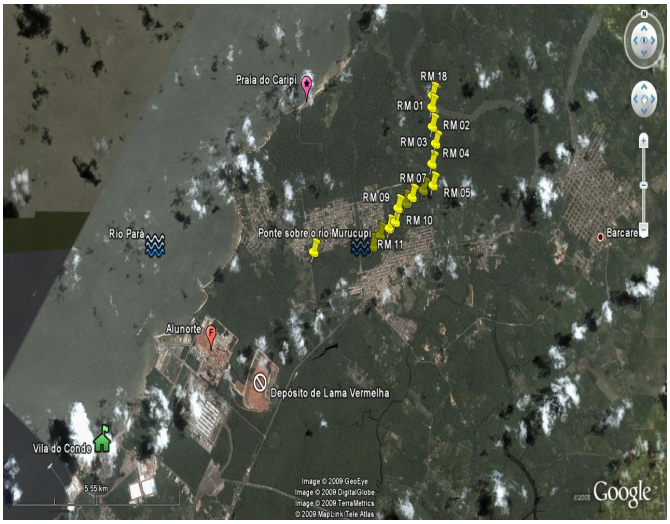

Figura 2 - Imagem de satélite com pontos de coleta no rio Murucupi

As análises dos íons e clorofila foram realizadas no local usando sonda multiparâmetros – Fabricante YSI –

Hexis do Brasil – Modelo 6600 – que avaliou a clorofila, amônio, amônia, cloreto e nitrato. Calibrados com soluções apropriadas antes da viagem de campo. Sódio foi avaliado por ICPAES (espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos íons para o rio Murucupi no dia 29-04-09 estão mostrados na tabela 1. Os valores encontrados na região em estudo estão sujeitos as variações sazonais e a fenômenos de maré. No caso do presente estudo as análises e coletas iniciaram na baixamar e a partir da amostra 5 prosseguiram na preamar.

O cloreto se apresentou em elevadas concentrações (média de 513,19 mg/L). Este valor representa 2,05 vezes o valor limite adotado pelo CONAMA (<250 mg/L) e se encontrou em desacordo em 11 dos 14 pontos avaliados com uma faixa de variação de 132 a 956,40 mg/L (figura 3) (Max. 4 vezes acima do limite máximo do CONAMA), os altos valores encontrados para cloreto e sódio indicam para um possível uso do HCl (ácido clorídrico) como agente neutralizante da soda cáustica (NaOH) usada no processo de produção do alumínio causando a formação de NaCl (cloreto de sódio) dissolvido no rio Murucupi. O cloreto aumenta de forma linear ($y = 61,93x + 48,65$; $R^2 = 0,981$) comprovando a origem do cloreto em direção a nascente do rio Murucupi, ponto tido como de origem do vazamento de lama vermelha.

Tabela 1 - Parâmetros químicos e bioquímicos

Amostra	*Cl^- mg/L*	*NO_3^- mg/L*	*NH_3 mg/L*
CONAMA 357/05 classe 2	<250	<10	-
Média	513,19	0,12	0,002
Mediana	500,05	0,12	0,002
DP	261,52	0,03	0,001
CV (%)	50,96	25,00	50,00
Mínimo	132,00	0,06	0,001
Máximo	956,40	0,21	0,004
Amostra	***NH_4^* mg/L***	***Clorofa µg/L***	***Na^+ mg/L***
CONAMA 357/05 classe 2	-	<30	
Média	0,19	17,63	35,97
Mediana	0,22	18,80	34,74
DP	0,05	2,49	11,94
CV (%)	26,32	14,12	33,19
Mínimo	0,07	10,60	17,07
Máximo	0,24	19,70	50,21

DP = desvio padrão; CV= coeficiente de variação

Ressalta-se também o aumento do cloreto em relação aos níveis de background encontrados na região do rio Pará, que segundo o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA, 1980) da Albrás-Alunorte, antes da implantação da Alunorte era de 2,2 a 6,5 mg/L, valores determinados em Abril de 1980, mês chuvosos, de pouca influência do oceano e no mesmo período do último vazamento. O aumento de 118 vezes, nos níveis de background comprova a prática do uso de neutralizantes e mostra a alteração na qualidade da água não só do rio Murucupi, mas também de toda a área estudada em relação a este parâmetro. Embora o cloreto não seja considerado um contaminante, teores elevados deste ânion podem interferir nos processos de tratamento e conferir sabor salino à água. As águas amazônicas apresentam baixas concentrações de cloreto, exceção de zonas estuarinas na época da estiagem quando ocorre à intrusão da água do oceano. Medidas realizadas no dia 09-05-09 no rio Barcarena (antes da cidade de Barcarena) mostram que os níveis de cloreto são baixos (27,84 a 57,22 mg/L) estes valores aumentam próximos a foz do rio Murucupi (até um máximo de 196 mg/L).

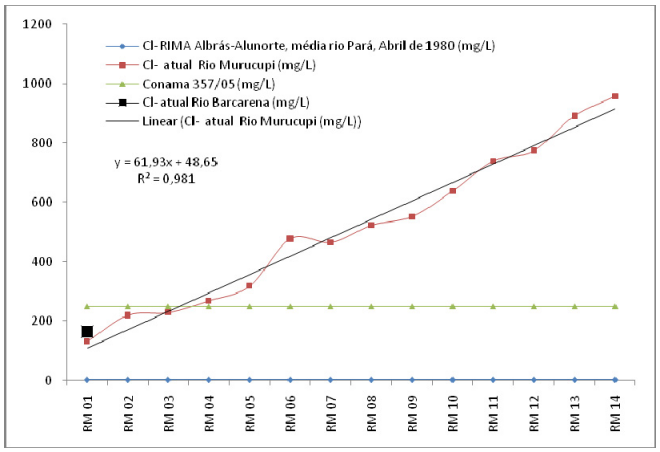

Figura 3. Distribuição do cloreto no rio Murucupi (mg/L)

Cloretos são compostos que, em solução, se dissociam liberando o íon Cl^- (NBR 13797/1997). O íon cloreto é um ânion inorgânico que ocorre, em concentrações variadas, nas águas naturais.

O cloreto nas águas superficiais são fontes importantes as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca de 6 g de cloreto por dia, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam a 15 mg/L. Diversos são os efluentes industriais que apresentam concentrações de cloretos elevadas, como os da indústria do petróleo, algumas indústrias farmacêuticas, curtumes, etc. Nas regiões costeiras, através da chamada intrusão da língua salina, são encontradas águas com níveis altos de cloreto. Nas águas tratadas, a adição de cloro puro ou em solução leva a uma elevação do nível de cloreto, resultante das reações de dissociação do cloro na água.

Para as águas de abastecimento público, a concentração de cloreto constitui-se em padrão de potabilidade. O cloreto provoca sabor "salgado" na água, sendo o cloreto de sódio o mais restritivo por provocar sabor

em concentrações da ordem de 250 mg/L, valor este que é tomado como padrão de potabilidade e limite máximo permitido pela resolução 357/05 do CONAMA em rios.

O cloreto provoca corrosão em estruturas hidráulicas, como por exemplo, em emissários submarinos para a disposição oceânica de esgotos sanitários, que por isso têm sido construídos com polietileno de alta densidade (PEAD).

O cloreto pode ser usado como traçador, para a determinação de vazão em rios em locais de difícil acesso, impossível de se instalar equipamentos de medição direta. Eram lançadas salmouras de conhecida concentração de cloreto e eram retiradas amostras das águas do rio, em pontos estratégicos para que, a partir dos resultados das determinações de cloreto e de estudos de balanço de massa, fosse determinada a vazão.

O cloreto apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocar alterações na pressão osmótica em células de microrganismos. Aumento brusco do teor do íon cloreto é uma indicação de contaminação da água, ou com águas residuárias ou com águas do mar.

Excesso de cloreto pode causar hipercloremia é um transtorno de eletrólitos no qual há um nível anormalmente aumentado de cloro no sangue. A faixa sérica normal de cloro é de 97 a 107 mEq/L. A hipercloremia é definida como uma concentração clorêmica excedendo este nível. O sal faz o corpo reter mais líquidos, e o aumento do volume de líquido faz a pressão subir. Cerca da metade das pessoas é mais afetada pelo cloreto de sódio, o sal de cozinha. Essas pessoas são denominadas "sensíveis ao sal". O nosso corpo precisa de bem pouco sal, muito menos do que uma colher de café por dia (2,5g/dia). Essa quantidade existe nos alimentos. O consumo de em excesso de sal pode causar a hipertensão essencial ou primária. Em geral, na hipertensão essencial ainda sem complicações, não existem sintomas (o que, em si só, é perigoso). Algumas pessoas sentem dores na nuca ou pressão na cabeça, tonturas, fadiga ou sensação de mal estar (um tipo de angústia).

Alta salinidade pode interferir com o crescimento da vegetação aquática. Uma água com altos teores de cloreto e sódio se for utilizada como irrigação em plantações pode diminuir a pressão osmótica, causando fluxo de água para fora da planta para alcançar o equilíbrio. Menos água pode ser absorvida pela planta, causando crescimento atrofiado e uma diminuição do rendimento. Altas concentrações de sal podem causar ponta foliar marginal, queimar folhas, branqueamento, ou desfolhamento.

A excelente correlação entre o cloreto e o sódio (figura 4) comprova que estes dois parâmetros se comportam de forma similar e também é comprovada pelo estudo do PCA (figura 5) sua formação foi provavelmente devido à adição de HCl para neutralizar o NaOH.

A análise de componentes principais (PCA) consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados.

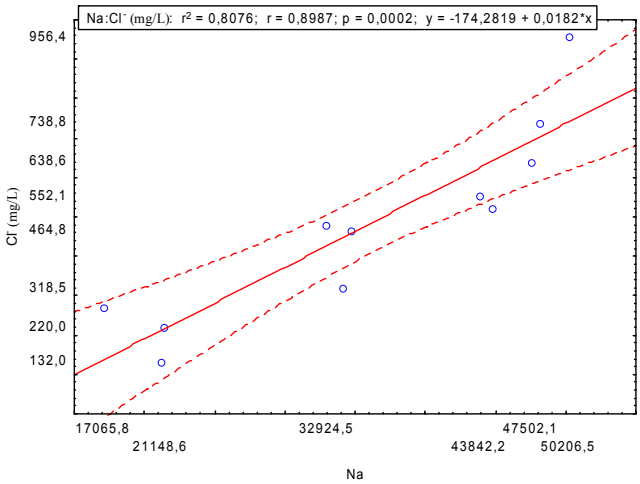

Figura 4. Gráfico de correlação entre o Na e Cl^-

Em outras palavras, o n-variáveis originais gera, através de suas combinações lineares, n-componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a *componente principal 1* detém mais informação estatística que a *componente principal 2*, que por sua vez tem mais informação estatística que a *componente principal 3* e assim por diante (Kroonenberg, 1983). A análise de componentes principais também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico (Moita & Moita, 2006).

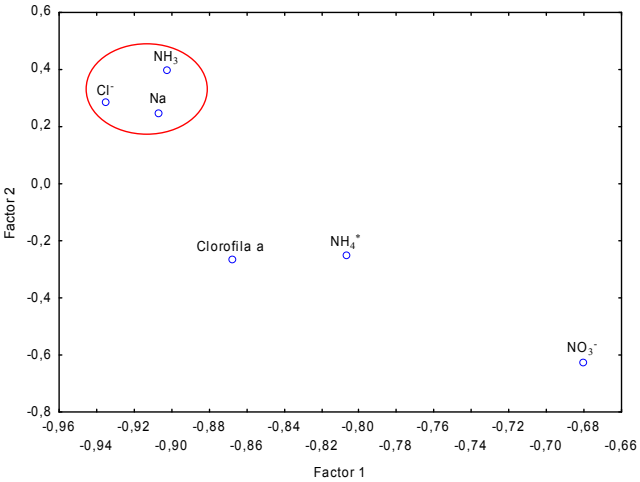

Figura 5 - PCA para as variáveis analisadas, em destaque o grupo formado por Na, Cl e NH_3

O sódio embora não seja considerado um elemento restritivo pela legislação do CONAMA 357/05 esteve em

altas concentrações em todos os pontos avaliados (média de 35,98±11,94 mg/L) variando de 17,07 a 50,21 mg/L (figura 6) está em altas concentrações se comparado a outros rios da área (Lima & Kobayashi, 1988).

Seu aumento em relação à nascente do rio Murucupi de forma linear (R^2=0,896) comprova sua origem. O NaOH é usado amplamente no processamento da lama vermelha sendo esta a principal origem do sódio no rio Murucupi. Nos trabalhos realizados pelo LAQUANAM em outros rios da região o sódio variou de 1,81 a 2,41 mg/L, valores em torno de 17 vezes menores que os valores encontrados no rio Murucupi (Miranda et al., 2009).

Seus principais minerais fonte (feldspatos plagioclásios) são pouco resistentes aos processos intempéricos, principalmente os químicos. Nas águas subterrâneas o teor de sódio varia entre 0,1 e 100 mg/L, sendo que há um enriquecimento gradativo deste metal a partir das zonas de recarga. A quantidade de sódio presente na água é um elemento limitante de seu uso na agricultura. Em aqüíferos litorâneos, a presença de sódio na água poderá estar relacionada à intrusão da água do mar. Associado ao cloreto e outros eletrólitos fortes causa aumento na pressão arterial.

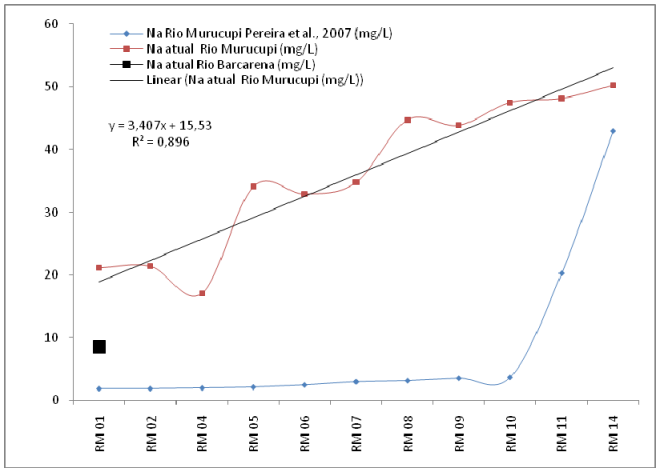

Figura 6. Distribuição do sódio no rio Murucupi (mg/L)

O nitrato se manteve abaixo da resolução do CONAMA 357-05, contudo, mesmo em baixas concentrações sua presença pode indicar contaminação por matéria orgânica em decomposição, sugerindo-se que os índices mais elevados estejam mais associados à contribuição de material oriundo dos sanitários (sem fossa) das residências das populações que ocupam as áreas próximas ao rio Murucupi como a Vila dos Cabanos, Comunidades do Laranjal e São Sebastião. O mesmo aconteceu para NH_3, NH_4^+ e clorofila que se mantiveram em baixas concentrações.

O balanço hidroquímico mostra que o Na^+ e o Cl^- predominaram na composição das águas do rio Murucupi com a seguinte ordem de enriquecimento: $Cl^- > Na^+ > NH_4^+$. A somatória dos cátions não ultrapassou a somatória do cloreto.

CONCLUSÕES

O excesso de sódio e cloreto com correlações e similaridades mostra o uso de neutralizantes no rio Murucupi. O cloreto é o ânion mais abundante no rio Murucupi contrariando os baixos níveis encontrados em outros rios amazônicos. Os resultados atestaram que ocorreu comprometimento da água do rio Murucupi por ocasião de vazamentos de lama vermelha na área industrial de Barcarena.

REFERÊNCIAS

[1]. APHA (American Public Health Association), Standard Methods for the, Examination of Water and Wastewater. American Water Works Association and Water Pollution Control Federation 13th Ed., Washington, p.62-64, 1991.

[2]. CONAMA, 2005. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, nº 357 de 17 de março de 2005. Disponível em: http://www.mma.gov.br/ port/conama/ res/res05/res35705.

[3]. KROONENBERG, P. M.; Three Mode Principal Component Analysis*:* Theory and Applications; DSWO, Leiden, 1983.

[4]. LIMA, W.N. e KOBAYASHI, C.N. Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena, Pa, Geochimica Brasiliensis, V.2, n.1, p.53-71, 1988.

[5]. MATTA, M.A.S.; BANDEIRA, I.C.N.; CAVALCANTE, I.N.; PRADO, J.B.; CRAVEIRO, G.S.; RODRIGUES, R.C.S. Vulnerabilidade e risco de contaminação do sistema aqüífero superior da região de Barcarena/PA**.** XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 1-13, 2007.

[6]. MIRANDA, R.G.; PEREIRA, S. F. P.; OLIVEIRA, Geiso R.; ALVES, D T V. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. Revista Ambiente & Água, 4:75-92, 2009.

[7]. MOITA, J. M., MOITA, G. C. Estudo Multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. Quím. Nova, Vol. 29, No. 3, 429-435, 2006.

[8]. NUNN, R. F. Advances in Red Mud dewatering and disposal technologies. Light Metals, p. 107-113, 1998.

[9]. PEREIRA, S.F.P.; LIMA, M. A.; FREITAS, K. H.; MESCOUTO, C. S.; SARAIVA, A. F. Estudo químico ambiental do rio Murucupi - Barcarena/PA, área impactada pela produção de alumínio. Revista Ambiente e Água - An interdisciplinary Journal of Applied Science, 2(3):62-82, 2007.

[10]. RIMA - Relatório de impacto ambiental Albrás-Alunorte - Diagnóstico ambiental da área de influência direta do complexo industrial Albrás-Alunorte em implantação no município de Barcarena-Pa - Vol 1. Abril de 1980.