

CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILOSA DO SOLO SUPERFICIAL NA REGIÃO DA FUNDIÇÃO DE CHUMBO EM SANTO AMARO, BAHIA

DE ANDRADE LIMA, L.R.P.¹, SOUZA, R.C.², BERNARDEZ, L.A.³

¹Universidade Federal da Bahia. lelo@ufba.br

²Universidade Federal da Bahia. rcs_mario@hotmail.com

³Universidade Federal da Bahia. leticiab@ufba.br

RESUMO

O solo da região da fundição primária de chumbo de Santo Amaro apresenta concentrações anômalas de Pb e Zn e outros elementos potencialmente nocivos como Cu, Cd e As, devido às emissões atmosféricas da usina que operou por 33 anos. Visando compreender o processo de liberação-retenção destes elementos, assim como a definição de estratégias de descontaminação este solo foi amostrado, tratado e caracterizado. Foi usada difração de raios-X, análise termo-gravimétrica, espectroscopia de infravermelho e refletância difusa da fração argila previamente separada e seca. Os resultados mostram que a fração argilosa deste vertissolo é composta por montmorilonita, illita e caulinita. Devido ao fato destes argilo-minerais possuírem afinidade com vários cátions metálicos, a penetração dos elementos potencialmente tóxicos no solo da região da fundição primária de chumbo de Santo Amaro é limitada apesar das altas concentrações verificadas na superfície.

PALAVRAS-CHAVE: solo contaminado; chumbo; zinco; metais pesados, argila.

ABSTRACT

The soil of the region of the Santo Amaro lead smelter presents anomalous content of Pb and Zn and other potentially toxic elements such as Cu, Cd and As, due to the emissions from the smelter t. In order to understand the process of releasing-retention of these elements, as well as for the definition of remediation strategies, this soil was sampled, processed and characterized. In this study it was used X-ray diffraction, thermo-gravimetric analysis, infrared spectroscopy and diffuse reflectance of clay fraction of this soil previously separated and dried. The results show that the clay fraction of this vertisol is composed of kaolinite, montmorillonite and illite. Due to the fact that these clay minerals have affinity with several metallic cations, the penetration of the potentially toxic elements in soil of the region of Santo Amaro lead smelter is low, despite of high concentrations at the top soil.

KEYWORDS: soil pollution; lead,; zinc; heavy metals; clay.

1. INTRODUÇÃO

O risco da contaminação do solo por Pb, Cd, As e outros elementos potencialmente tóxicos é uma fonte de preocupação especialmente em regiões próximas a usinas metalúrgicas que tratam sulfetos metálicos. De 1960 a 1993 uma fundição de chumbo funcionou na cidade de Santo Amaro, Bahia, próximo do rio Subaé. Estudos que tiveram origem nos anos 1970 demonstraram a existência de contaminação por Pb e Cd no ambiente e na população na proximidade desta usina (SILVANYNETO *et al.* 1996; TAVARES *et al.*, 1989; DE ANDRADE LIMA, 2010). Como a contaminação por elementos potencialmente tóxicos está associada às emissões de material particulado que se depositou no solo, a avaliação das características químicas e mineralógicas do solo nas proximidades desta usina é importante para a compreensão do processo de liberação-retenção de elementos potencialmente nocivos, assim como para a definição de estratégias de tratamento do solo contaminado.

No município de Santo Amaro há uma formação geológica formada por folhelhos cinza esverdeados a pretos, silitos e arenitos lenticulares aflorantes (NASCIMENTO E TEIXEIRA, 1986). Esta formação apresenta vertissolos originários de folhelhos esverdeados, intercalados com calcários argilosos a muito argilosos, com predominância de argilas do grupo da montmorilonita. Os vertissolos são encontrados em toda área da fundição de chumbo de Santo Amaro, sendo definido cartograficamente por uma forma alongada, predominando a direção Norte/Sul, com cerca de 70km de extensão e 10km de largura (NASCIMENTO E TEIXEIRA, 1986).

Nos cortes de solo nas proximidades da fundição de Santo Amaro podem ser vistas camadas superficiais escuras de 10 a 40cm de espessura, seguidas por uma camada clara larga. Os teores de Pb e Cd na camada superficial do solo pode chegar a 1,0737% e 50 mg/kg, respectivamente, o que mostra o efeito da usina. A concentração de matéria orgânica e de água estrutural em minerais deste horizonte são consideráveis o que é indicado por uma perda ao fogo de 21% (DE ANDRADE LIMA *et al.*, 2010).

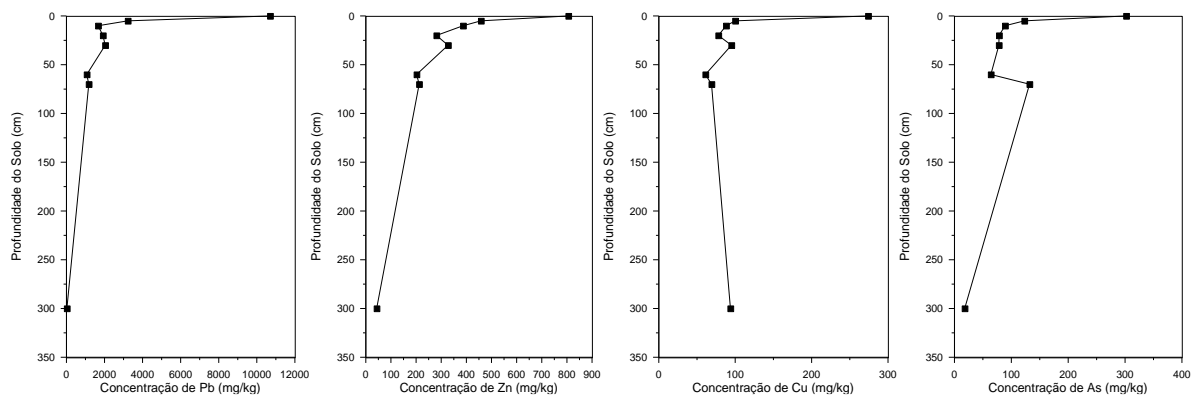


Figura 1. Localização do sítio estudado: a) Mapa da Baía de Todos os Santos e a indicação da cidade de Santo Amaro. b) Foto da fundição de chumbo de Santo Amaro.

A figura 2 mostra os perfis de concentração de Pb, Zn, Cu e As no solo próximo à usina. A superfície do solo tem concentrações elevadas, que são reduzidas à medida que ocorre a o aprofundamento no solo, indicando a afinidade dos elementos com este.



(a)



(b)

Figura 2. a) Foto de um corte recente no solo nas proximidades da fundição de Santo Amaro. b) Perfis de concentração de Pb, Zn, Cu e As no solo.

Neste trabalho a fração argilosa da camada superficial do solo próximo da fundição de Santo Amaro foi isolada e usada para uma caracterização química e mineralógica, o que é útil para a definição de rotas para o tratamento deste solo.

2. METODOLOGIA

2.1. Amostragem do solo

A vegetação rasteira foi removida e uma camada de cerca de 20cm do solo foi retirada em vários pontos na área externa à fundição de chumbo de Santo Amaro, em uma região que não sofreu movimentação de terreno. O solo coletado foi colocado em bandejas e deixado secar em um ambiente com umidade relativa de cerca de 55% e temperatura de 21°C.

2.2. Extração da fração argilosa do solo

Para identificação dos argilo-minerais contidos no solo as amostras foram tratadas com as seguintes etapas:

i) Remoção total de matéria orgânica: utilizou-se um erlenmeyer de 500mL contendo 200g de solo seco ao ar no qual foram adicionados 250mL de água destilada, mantendo sob agitação durante 10

minutos e posteriormente foram adicionados 10mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30 volumes. A solução restante foi aquecida em banho-maria a 40°C por um período de 24 horas.

ii) Remoção do ferro livre: adicionou-se 50mL de uma solução de citrato de sódio (C₃H₄OH(COOH)₂COONa) e elevou-se a temperatura do banho-maria para 75° C. Após atingir esta temperatura adicionou-se 1,0g de ditionito de sódio (Na₂S₂O₄), por duas vezes até o material ficar claro, evidenciando a eliminação do ferro.

iii) Floculação: a suspensão foi mantida em repouso por 2 horas para facilitar a floculação. Posteriormente o material foi centrifugado com remoção do líquido sobrenadante. Após este processo retirou-se 60g da amostra que foi transferida para uma proveta de 1000mL. Nesta foi adicionada uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentração 2,0g/L. A suspensão foi mantida em repouso durante 24 horas e posteriormente o pH foi ajustado para 9,5 com NaOH 0,1mol/L, visando facilitar a floculação.

iv) Separação da fração fina: ao longo de duas semanas o líquido sobrenadante na suspensão de argila foi trocado a cada 24 horas e foi adicionada uma solução de NaCl com concentração de 2,0g/L seguida de agitação visando a dispersão em uma proveta com um bastão de vidro. Sabendo que no fracionamento da suspensão de argila foi extraído apenas os 20cm superior da proveta, as frações recolhidas têm o tamanho médio estimado, através da lei de Stokes, como inferior a 2,0mm. Findada esta etapa, realizou-se o processo de lavagem contínua do material com água destilada, por centrifugação a 800RPM. A repetição do processo teve o objetivo de reduzir a condutividade de 100μS para um valor inferior a 30μS, indicando expressiva eliminação de íons dissolvidos. Para garantir a retirada do excesso de íons cloreto foram retiradas alíquotas de 1,0mL da solução e após a adição de uma solução de nitrato de prata (AgNO₃) a 0,1mol/L foi verificada o surgimento de turbidez devido a formação de cloreto de prata.

2.3. Análise química e mineralógica

Após secagem as amostras da fração argila foram caracterizadas através de: i) difração de raios X com o difratômetro Siemens modelo D-5000, ii) espectroscopia de plasma opticamente acoplado (ICP-OES) usando o ICP Fisions ARL-Instruments modelo 3410, iii) análise termogravimétrica (TD) usando o Shimadzu modelo TG-50, iv) espectroscopia infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) usando o Jasco modelo valor III, e v) espectroscopia UV-Vis no modo reflectância difusa (DRS) usando o Varian modelo CARY-5.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra uma imagem da fração argilosa do solo feita no microscópio eletrônico de varredura, em elétrons secundários. Nota-se que esta fração é composta essencialmente de agregados de cristalitos em placa, cujo tamanho apresenta significativa variação.

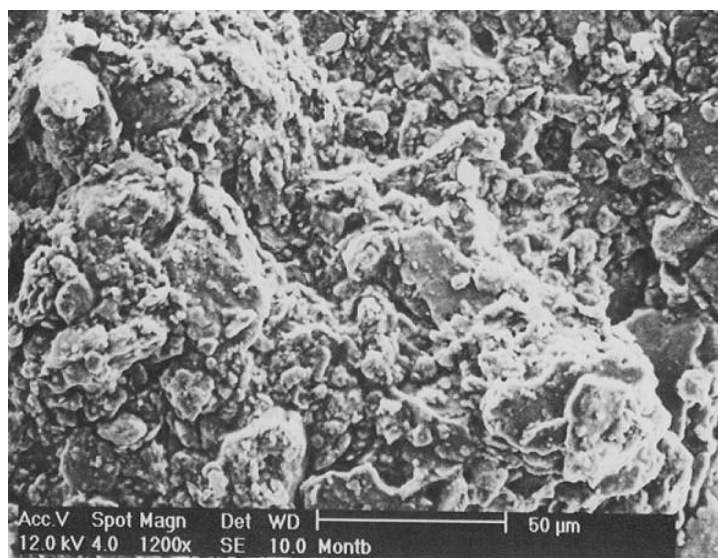


Figura 3. Micrografia em elétrons secundários de uma amostra da fração argila concentrada do solo.

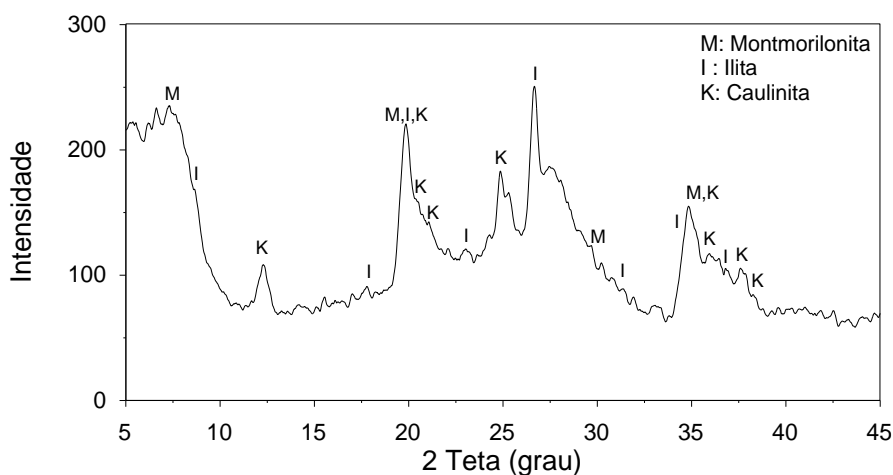


Figura 4. Difratograma de raios X do concentrado de argila.

A difração de raios X da fração argilosa, mostrada na figura 4, confirma a presença de montmorilonita $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mas mostra a presença de ilita $(\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$ e de caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. A montmorilonita é formada por uma unidade de gibsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) entre duas de sílica (SiO_2) superpostas e a interação entre duas camadas de sílica é fraca, permitindo a penetração de moléculas de água, o que provoca apreciável variação volumétrica, assim como de cátions metálicos.

O resultado da análise química de alguns elementos na argila é mostrado na tabela I. Como a montmorilonita tem basicamente composto de alumínio e magnésio na estrutura do silicato hidratado, o elevado teor de ferro na argila pode ser explicado pela significativa concentração de ilita.

Tabela I. Concentração dos maiores elementos na fração argila (em %)

Al_2O_3	22,3
Fe_2O_3	10,7
Na_2O	0,3

A análise termogravimétrica da fração argilosa, figura 5, revela a presença de três regiões de perda de massa. A primeira região até cerca de 100° C referente à perda de água superficial. A segunda região, entre 100 e 300° C refere-se à perda de água interlamelar. A terceira perda de massa, entre 300 e 600° C ocorre devido à perda das hidroxilas dos retículos cristalinos, tanto para a illita, quanto para a caulinita e sobretudo para a montmorilonita, com o colapso das estruturas (GRIM e KULBICKI, 1961).

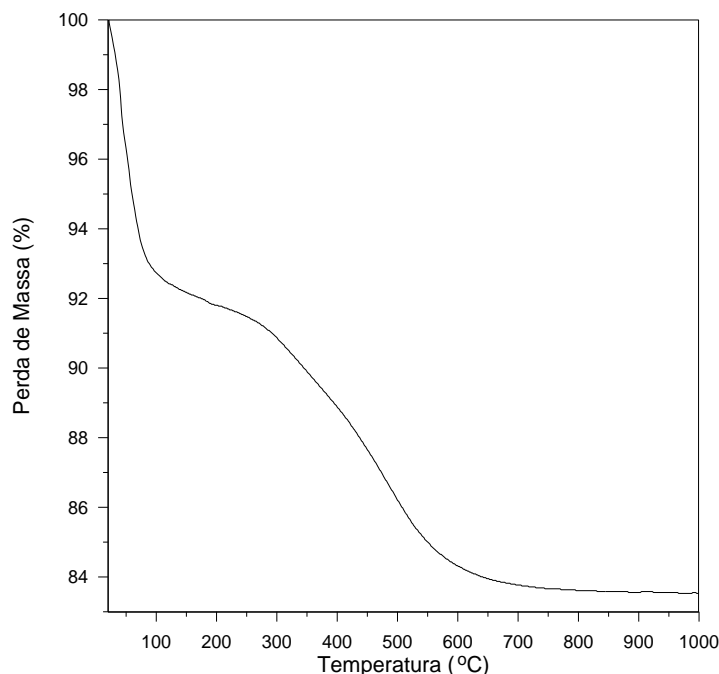


Figura 5. Curva termogravimétrica do concentrado de argila.

As figuras 6a e 6b mostram o espectro de infravermelho da fração argilosa para as regiões de comprimento de onda média e longa, nos quais é possível identificar as bandas na região de 3800 - 3000 cm^{-1} que correspondem ao estiramento dos diversos grupos OH^- presentes nos minerais, seja devido a grupos SiOH (silanóis), hidroxilas em ponte (Si-OH-Al , Si-OH-Mg ou Si-OH-Fe), mas também devido à água de hidratação interlamelar. A banda em 1634 cm^{-1} se deve à deformação angular das ligações H-O-H das moléculas de água interlamelar. É possível identificar bandas em 3690 e 3649 cm^{-1} , que são atribuídas ao acoplamento em fase e fora de fase das vibrações O-H entre as folhas octaédrica e tetraédrica.

A análise por espectrometria UV-Vis no modo reflectância difusa (DRS) é mostrada na figura 7. Neste método espectroscópico a região entre 800 e 2500nm de infravermelho próxima do visível que é a mais energética é usada visando encontrar harmônicos (sobretoms) ou bandas de combinação referentes às ligações químicas das moléculas. Na figura 7 nota-se que o sobretom referente a vibração de estiramento do OH^- estrutural que é encontrado em torno de 1389nm. Nota-se a presença do sobretom para a vibração de estiramento do OH das moléculas de água (que normalmente ocorre a 1408 e 1461nm) sugerindo a existência de dois tipos de água. A banda de combinação $\nu + \delta$ da água ocorre a 1900nm enquanto esta banda para os OHs estruturais ocorrem em três bandas, 2210, 2318 e 2388nm, que dependem do ambiente dos grupos OH (CHE *et al.*, 2011).

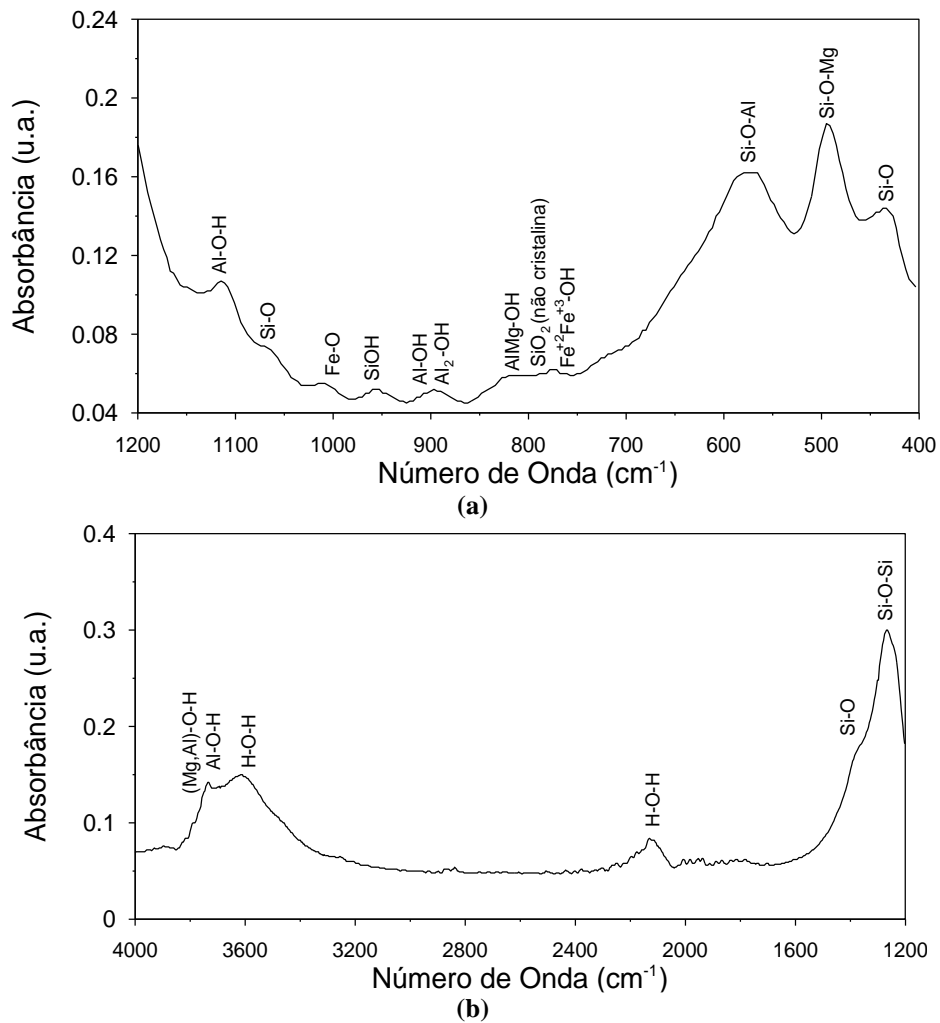


Figura 6. Espectros de infravermelho do concentrado de argila. a) Radiação infravermelha longa e b) Radiação infravermelha média.

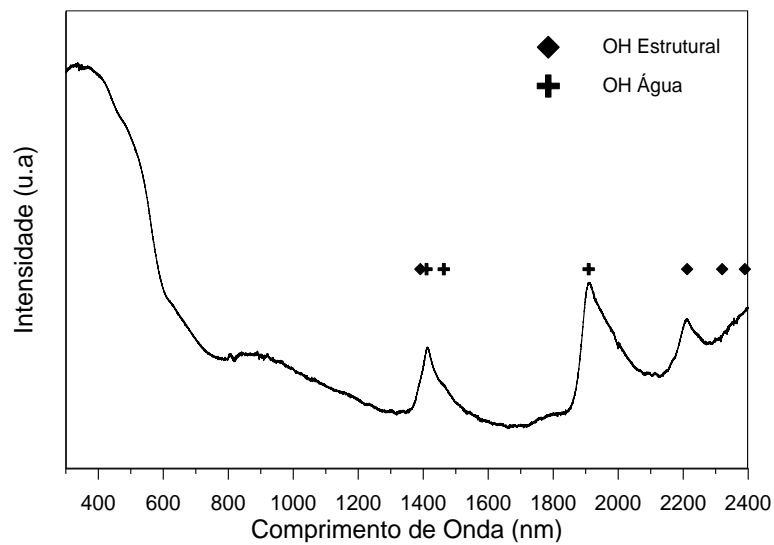


Figura 7. Espectro de reflectância difusa do concentrado de argila.

4. CONCLUSÕES

O solo da região da fundição primária de chumbo de Santo Amaro, Bahia, foi amostrado, tratado e analisado. Os resultados mostram que a fração argilosa deste vertissolo é composta por montmorilonita, ilita e caulinita. Estes argilo-minerais possuem afinidade com vários cátions metálicos (montmorilonita: $Pb > Cu > Cd > Zn$; ilita e caulinita: $Pb > Cu > Zn > Cd$), que interagem com a superfície das argilas e em alguns casos, como na montmorilonita, com o espaço entre as lamelas. Esta interação elementos-argila explica a difícil penetração dos elementos potencialmente tóxicos no solo da região da fundição de Santo Amaro, apesar do longo tempo da deposição (de 1960 a 1993) e das altas concentrações verificadas na superfície do solo. Estes resultados indicam que o uso de métodos de descontaminação dos elementos potencialmente tóxicos envolvendo solubilização pode apresentar dificuldades devido a possível re-adsorção destes elementos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro para este estudo do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através do processo n. 484094/2011-4.

6. REFERÊNCIAS

CHE, C., GLOTCH, T.D., BISH, D.L., MICHALSKI, J.R., XU, W. Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals. *J. Geophys. Res.*, v. 116, p.E05007, 2011.

DE ANDRADE LIMA, L.R.P., BERNARDEZ, L.A. Characterization of the heavy metals contamination due to a lead smelting in Bahia, Brazil. In: *Lead-Zinc 2010*. SIEGMUND, A., CENTOMO, L., GEENEN, C., PIRET, N., RICHARDS, G., STEPHENS, R. (editors), Wiley - The Minerals, Metals & Materials Society, p.917-927, 2010.

GRIM, R.E., KULBICKI, G. Montmorillonite: High temperature reactions and classification. *Am. Mineral.*, v.46, p.1329-1369, 1961.

NASCIMENTO, A.M., TEIXEIRA, L.R. Mapa Pedoquímico do Estado da Bahia: Texto Explicativo, Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, Bahia, 81p., 1986.

SILVANY-NETO, A.M., CARVALHO, F.M., TAVARES, T.M., GUIMARÃES, G.C., AMORIM, C.J.B., PERES, M.F.T. Lead poisoning among children from Santo Amaro, Bahia, Brazil in 1980, 1985, and 1992. *Bull. Pan Am. Health Organ.*, v.30, p.51-62, 1996.

TAVARES, T.M., BRANDÃO, A.M., CARVALHO CHAVES, M.E., SILVANY NETO, A.M., CARVALHO F.M. Lead in hair of children exposed to gross environmental pollution. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 36, p.221-230, 1989.