

VI-026 EXTRAÇÕES SEQUÊNCIAL E TOTAL NO ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ÍONS METÁLICOS (Pb, Zn e Cu) EM SOLO IMPACTADO POR RESÍDUO SÓLIDO INDUSTRIAL ORIUNDO DA RECICLAGEM DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

Janaina Ferreira Marques(1)

Engenheira Química pela Universidade de Mogi das Cruzes. Mestranda em Hidrogeoquímica pela Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências (IGc/USP). Consultora do Ministério Público do Estado de São Paulo, Curadoria do Meio Ambiente.



Raphael Hypolito

Prof. Dr. Titular do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (Cepas), Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental (GSA). Consultor do Ministério Público do Estado de São Paulo, Curadoria do Meio Ambiente.

Marisa Santiago Pugas(3)

Química pela Faculdade Osvaldo Cruz, bolsista da Pró-Reitoria do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Silvia Cremonese Nascimento

Bióloga pela Universidade Estadual Paulista, mestre pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Doutoranda do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Sibele Ezaki

Geóloga pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Geógrafa pelo Instituto de Geografia da Universidade de São Paulo, Mestranda do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Elio Lopes Santos

Engenheiro, Professor Universitário da Universidade Santa Cecília – Santos, Assistente Técnico do Ministério Público, Mestrando pela Universidade de São Carlos.

Endereço⁽¹⁾: Rua do Lago, 562 – Cidade Universitária Butantã – São Paulo - SP - CEP: 05508-080 - Brasil - Tel: (11) 3091-4145 -

e-mail: jama@usp.br

RESUMO

A disponibilidade de metais pesados tóxicos (Pb, Zn e Cu) nos diferentes compartimentos do solo, será enfatizada através de Extrações Sequencial e Total tomando como estudo de caso uma Empresa que recicla chumbo a partir de baterias chumbo-ácido. Esta Empresa tem armazenado em seu pátio, a céu aberto, diretamente no solo, as escórias resultantes do processo de reciclagem, são cerca de 150 000 toneladas de rejeito, formando pilhas que chegam a 7m de altura. Está área constitui-se num excepcional sistema para estudos do comportamento, mobilidade e fixação desses metais.

Estão sendo analisadas quimicamente águas subterrâneas dos poços de monitoramento e, principalmente, testadas, desenvolvidas e aplicadas técnicas de Extrações Sequencial e Total.

PALAVRAS-CHAVE: Metal Pesado, Baterias Automotivas, Reciclagem de Chumbo e Extrações Seletivas.

INTRODUÇÃO

A área de estudos tem sofrido contínua contaminação pela disposição inadequada de resíduos sólidos industriais gerados na recuperação de chumbo, proveniente de baterias chumbo-ácido, para produção de ligas e lingotes do metal.

As fábricas de reciclagem das baterias surgiram para atender a Resolução CONAMA 257, que normaliza a reciclagem, tratamento e disposição final de resíduos CLASSE I (NBR –10004, ABNT 1987)

A tecnologia utilizada para recuperação do chumbo, entretanto, gera outro tipo de resíduo sólido que consiste numa escória classificada também como Classe I, cujos contaminantes, além do chumbo, são íons de metais pesados como o zinco, cobre, cádmio, níquel etc.

Atualmente, no Estado de São Paulo, as principais empresas de porte, licenciadas para operar plantas de fusão e refino de chumbo, são: Tonolli do Brasil, Acumuladores Ajax, Acumuladores Moura, Baterias Cral, Delphy Automotive Systems e Incometal Frey Stuchi, sendo a maioria delas autuadas pelo Ministério Público, acusadas por crime ambiental.

A contaminação gerada pela disposição inadequada de resíduo Classe I na área de estudo ocorre desde 1977 com passivo ambiental de 150 000 toneladas de rejeito.

O estudo do comportamento dos metais pesados (Pb, Zn e Cu) associados ao meio ambiente impactado, quantifica e apresenta as principais formas de associações e mecanismos, realizadas através de Extrações Seletivas.

A Extração total, enfoque deste trabalho, em geral, refere-se ao tratamento com ácidos possibilitando a liberação de metais associados aos constituintes mineralógicos do solo.

Geralmente para as extrações são utilizados os ácidos clorídrico, nítrico e acético, com divergência entre os pesquisadores quanto ao tempo de ataque e as concentrações utilizadas. Sposito et al. (1982) e testaram HNO_3 4 M à 80°C dissolvendo sulfetos que não reagiram com ácido dietilenodiaminotetracético (EDTA) e HNO_3 com concentração 2 M, dissolvendo completamente sulfetos de níquel, chumbo e zinco e parcialmente, sulfeto de cobre; realizaram também, testes com nítrico 4M a 80°C dissolvendo sulfetos de cádmio, níquel, chumbo, zinco e parcialmente de cobre. Beckett (1989) em estudos específicos sobre o uso de extratores de constituintes em solos menciona o ácido nítrico 1 M que dissolve sulfetos, não solúveis por EDTA. O ácido clorídrico geralmente é utilizado com concentração 0,1 M para extração de cátions trocáveis, sendo capaz de deslocar cádmio, cobalto e zinco adsorvidos em óxidos de ferro e manganês, carbonatos e matéria orgânica. Em concentração 0,5 M dissolve óxidos de cobre, carbonato básico de cobre e parcialmente de sulfeto de cobre. Um outro método de Extração Total refere-se ao ataque com dietilenodiaminopentacético (ETPA), dietilenodiaminotetracético (EDTA), EDTA/ NH_4Ac que formam complexos estáveis com a maioria dos metais pesados (URE et al., 1992; QUEVAUVILLER et al., 1993; URE et al., 1996 e MAZZUR, 1997).

A Community Bureau of Reference (BCR) dá como método padrão, para Extração Total de íons metálicos, HAC 0,43M (URE et al., 1992).

Materiais e Métodos

Nos testes de Extração Total utilizaram-se frações de solos menores que a 2,0 mm e 0,063 mm.

Os sais de chumbo são pouco solúveis em água e nos principais ácidos inorgânicos, entretanto, na maioria das vezes, são solúveis em meio nítrico, escolhido para Extração de Pb, Zn e Cu - concentrações 0,10 M; 1,00 M; 3,00 M, 8,00 M e 16M.

As amostras de solo foram coletadas em pontos estratégicos da área conforme mudanças litológicas do perfil, em diferentes profundidades até o nível d'água.

Utilizaram-se massas de 1,0000g de solo e 50 mL de ácido nítrico, mantendo as amostras em repouso durante 2 horas com eventual agitação.

Apesar da maior eficiência dos íons extraídos na fração menor que 0,063 mm, como apenas cerca de 0,90% das amostras de solo correspondem a essa fração, neste trabalho foram utilizadas somente aquelas menores que 2 mm.

Estão sendo analisadas quimicamente as águas subterrâneas dos poços de monitoramento da área e, principalmente, testadas e desenvolvidas novas técnicas de Extrações Sequenciais, que certamente levarão ao conhecimento da

distribuição dos íons metálicos nos diferentes componentes do solo - matéria orgânica, óxidos hidróxidos de ferro e manganês, carbonatos e principalmente na solução aquosa (metais trocáveis/lábeis).

Resultados

A eficiência da utilização de frações menores que 2 mm e 0,063 mm foi comprovada com amostras de solo associado a pilha de escória (S-A) e de um ponto afastado cerca de 100 metros da pilha (S6) (Tabelas 1a e 1b).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados analíticos dos íons extraídos de amostras próximo ao Rio Parateí (S4), nas imediações da sede da Empresa (S8), na margem do Córrego da Divisa (S11) e do Branco (S9).

Os índices que acompanham a localidade das amostragens indicam a profundidade em centímetro.

Tabela 1a e 1b : Resultados (mg.kg^{-1}) da Extração Total com HNO_3 0.1M, 1M, 3M e 8M nas frações menores que 2,00 mm e 0.063mm – amostras S-A e S6.

1a: Fração <0,063mm

Amostra	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
	0.1M			1M			3M			8M		
S-A	450,20	19,60	17,32	697,20	28,20	23,20	709,40	29,05	27,30	715,40	29,60	30,60
S-6 ₀₋₁₀	25,58	0,16	0,18	34,26	0,26	0,32	34,56	0,22	0,28	34,16	0,34	0,42
S-6 ₈₀	0,44	0,14	0,02	0,94	0,28	0,04	0,98	0,22	0,02	1,00	0,28	0,12
S-6 ₁₃₅	0,38	0,04	0,04	1,02	0,10	0,04	0,94	0,08	0,04	1,14	0,14	0,04
S-6 ₁₆₀	4,44	0,06	0,06	4,52	0,16	0,08	5,20	0,16	0,08	5,30	0,26	0,20

2b: Fração < 2,00mm

Amostra	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
	0.1M			1M			3M			8M		
S-A	221,20	6,60	6,46	231,20	8,10	9,98	367,80	15,20	14,70	451,20	17,80	19,40
S-6 ₀₋₁₀	14,66	0,10	0,10	14,68	0,12	0,18	14,72	0,14	0,17	15,68	0,20	0,28
S-6 ₈₀	0,12	0,02	nd	0,32	0,06	nd	0,34	0,10	nd	0,36	0,18	nd
S-6 ₁₃₅	nd	nd	nd	0,10	0,02	nd	0,16	0,06	nd	0,34	0,10	nd
S-6 ₁₆₀	0,10	0,00	nd	0,12	0,04	nd	0,34	0,04	nd	0,42	0,10	nd

n.d. não detectado

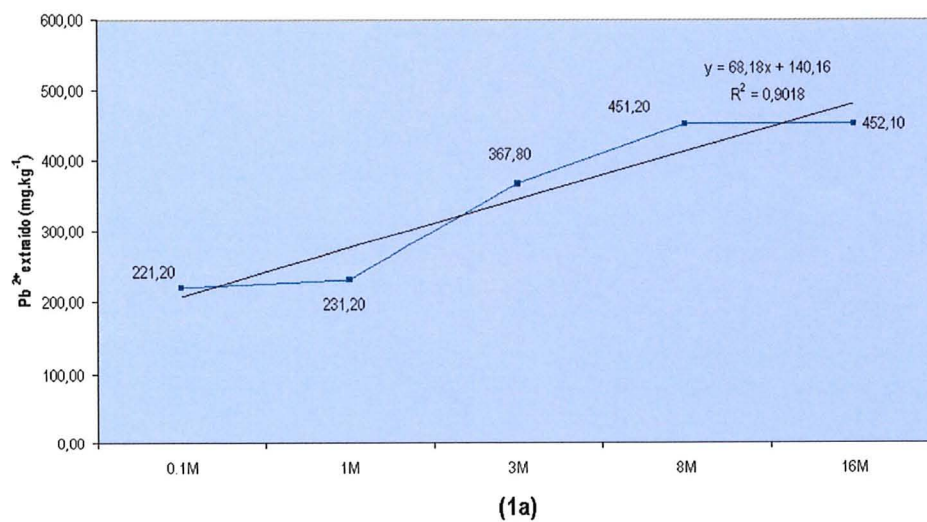
Tabela 2: Resultado (mg.kg^{-1}) da Extração Total com HNO_3 8M – amostras S4, S8, S9 e S11.

Amostra	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺
	8M		
S4 ₀₋₁₀	3,74	0,07	0,1
S4 ₄₀	0,56	0,11	0,06
S4 ₃₈₀₋₄₂₀	0,38	0,07	0,04
S-8 ₀₋₁₀	13,84	0,36	0,12
S-8 ₄₀	26,74	0,48	0,30
S-9 ₀₋₁₀	3,94	0,74	0,04
S-9 ₂₅	0,86	0,22	0,10
S-9 ₇₀	0,64	0,18	0,06
S-11 ₀₋₁₀	92,00	11,40	0,80
S-11 ₁₅₀	0,76	0,30	0,10

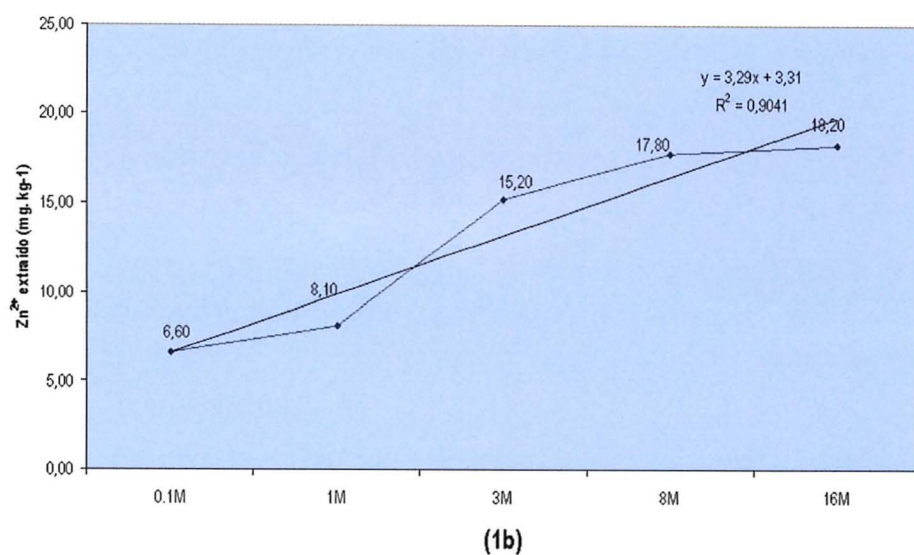
CONCLUSÕES

Obteve-se maior eficiência na extração em que se utilizaram concentração 8 e 16 M de ácido nítrico, com pequena diferença, de forma que estabeleceu-se extrações com solução 8M (**Figura 1 a 1 c**).

S-A



S-A



S-A

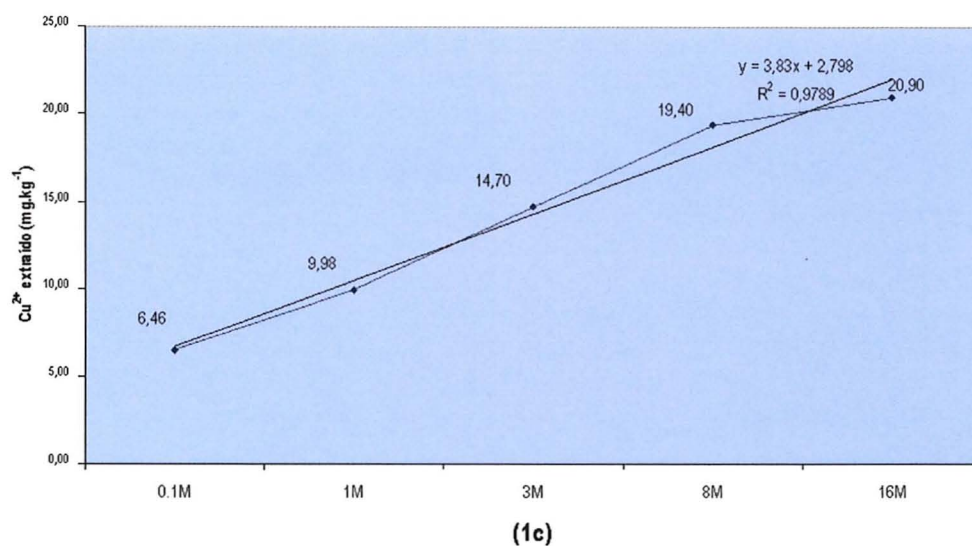


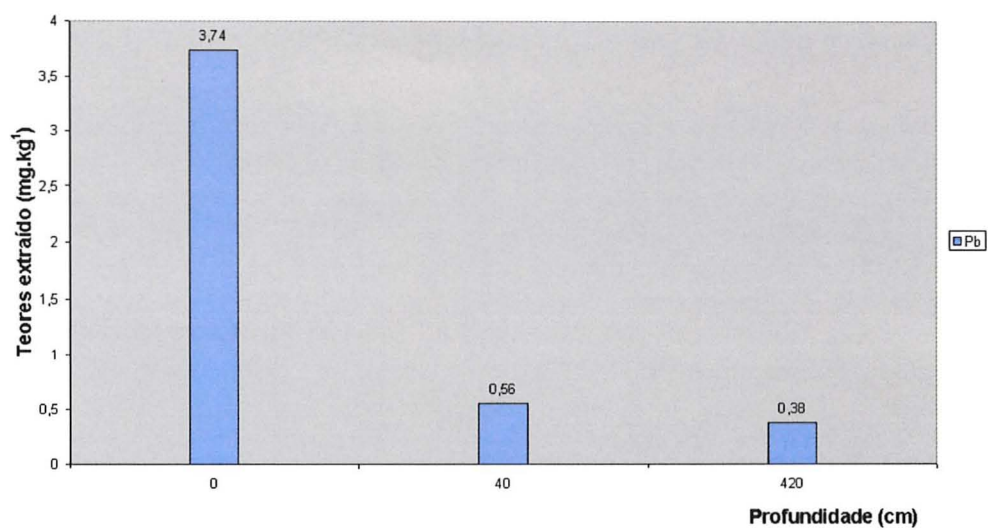
Figura 1a –1c: Extração total de Pb, Zn e Cu com HNO₃ 0,1M 1M 3M, 8M e 16M na amostra S-A (fração < 2mm).

A Extração Total com ácido nítrico 8 M dos pontos amostrados permitiram concluir que a área está contaminada por Pb²⁺ em todos os perfis estudados (Figuras 2a, 2b e 2e) exceto em S4. Em S-11, perfil correspondente a margem do Córrego da Divisa, local de descarga do efluente "tratado" da Empresa, o teor de Pb²⁺ chega a ser vinte vezes superior ao ponto S9 tomado como referência (branco) (Figura 2d).

No ponto S8, na profundidade de 40 cm, os teores de Pb²⁺ são mais elevados que amostras superficiais, devido a presença de elevadas quantidade de escórias parcialmente decompostas.

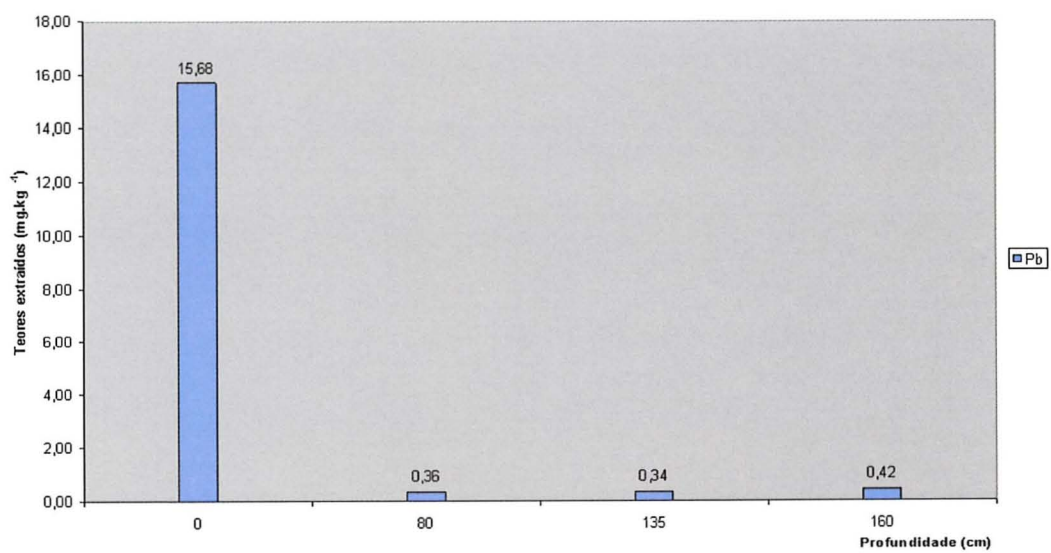
A amostra S-A associada a pilha de escória é a mais contaminada, apresenta teores de Pb²⁺ mais elevados.

S4



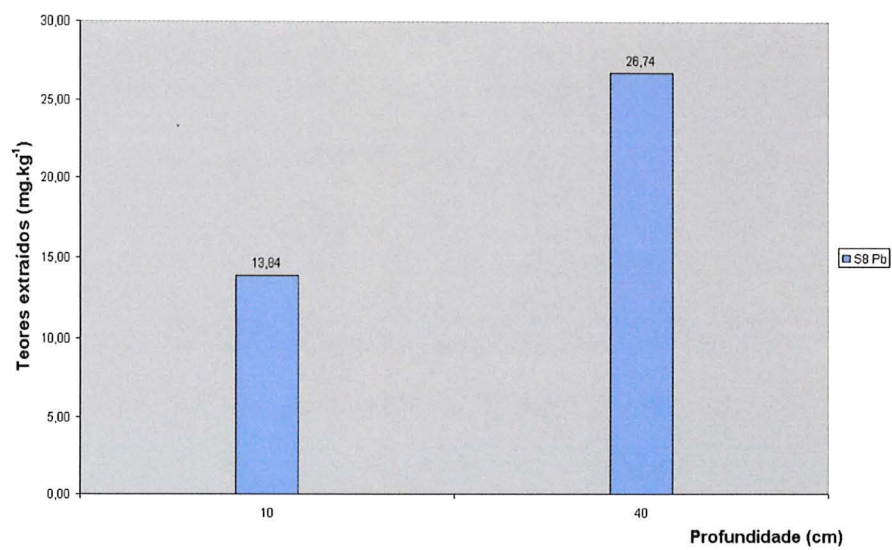
(2a)

S6



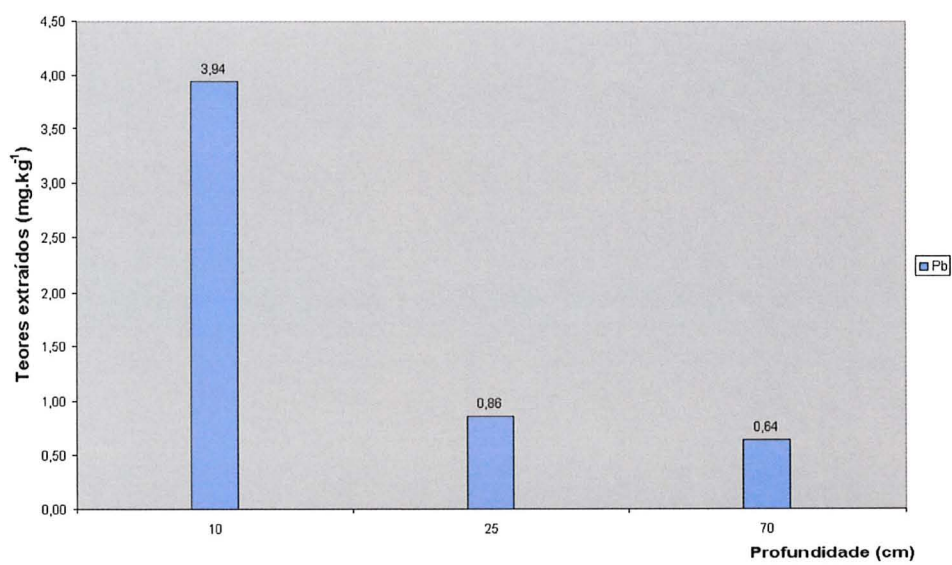
(2b)

S8



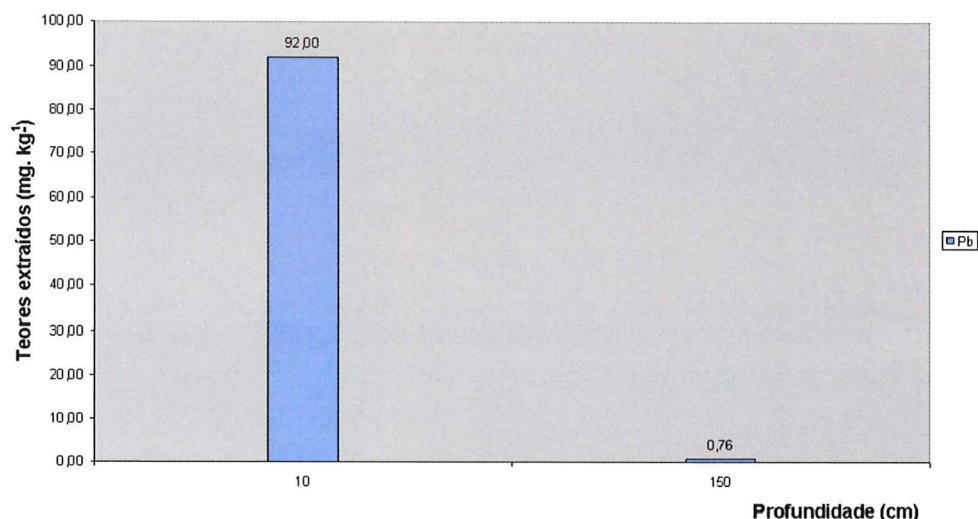
(2c)

S9 (branco)



(2d)

S11



(2e)

Figuras 2a – 2e: Teores de Pb^{2+} nos perfis S4, S6, S8, S9 e S11.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004. Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 1987.
2. BECKETT, P. H. T. (1989) The use extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. Springer – Verlag New York Advances in soil Science 9 p:144-176.
3. MAZUR N. (1997) Níquel, chumbo, zinco e cobre em solos que receberam compostos de resíduos sólidos urbanos. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa. p. 129.
4. QUEVAUVILLER, PH.; URE, A.; MUNTAU, H. (1993) Improvement of analytical measurements within the bcr-programme: single and sequential extraction procedure applied to soil and sediment analysis. Inter . J. Environ. Anal. Chem. V. 51. p.129-134.
5. Sposito, g.;lund, l.j.; chang, a.c. (1982) Trace metal chemistry in arid zone field soil amended with sewage sludge. Fractionation of Ni, Cu, Zn and Pb in solid phases. Soil Science Society American Journal, V.46, 260-264p.
6. ure, a. m.; QUEVAUVILLER, PH; MUNTAU, H; griepink, b. (1993) Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the comission of the european communities. Inter . J. Environ. Anal. Chem. V. 51. p. 135-151.
7. ure, a. m. (1996) Single extraction schemes for soil analysis and related applications. Sciences of the Total Environmental. V. 178 p. 3-10.

