



FRACIONAMENTO DE CHUMBO E ZINCO EM SOLOS CONTAMINADOS - VALE DO RIBEIRA (ADRIANÓPOLIS - PR)

J.Z. Lima¹, M.C. Kasemodel², V.G.S. Rodrigues²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, jacquelinezanin@gmail.com

(2) Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, EESC/USP, Avenida Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-590, São Carlos, SP, makasemodel@yahoo.com.br, valguima@sc.usp.br

Resumo: Extensas regiões brasileiras estão assoladas pela contaminação por metais potencialmente tóxicos, comprometendo o uso agrícola dessas áreas. A disposição inadequada de resíduos de mineração contribui fortemente para a contaminação dos solos por metais potencialmente tóxicos. O município de Adrianópolis (PR) é um exemplo dessa realidade, onde resíduos de mineração (rejeitos do beneficiamento do minério e escórias de fundição, enriquecidos em metais potencialmente tóxicos) foram dispostos diretamente sobre o solo, no período de 1991 a 1995. A disposição de tais resíduos contribuiu para a contaminação do solo superficial, principalmente por chumbo (Pb) e zinco (Zn). De acordo com o ensaio de extração sequencial (fracionamento químico) esses metais encontram-se, sobretudo ligados aos óxidos e hidróxidos, tendo também sido detectada fração considerável desses metais na forma trocável e na forma de carbonatos (fases mais biodisponíveis). Assim, nota-se a necessidade de remoção e disposição adequada desses resíduos, já que essa área é usada para cultivo de hortaliças e criação de ovinos.

Palavras-chave: contaminação, chumbo, zinco, extração sequencial, resíduos de mineração.

CHEMICAL FRACTIONATION OF LEAD AND ZINC IN CONTAMINATED SOILS - RIBEIRA VALLEY (ADRIANÓPOLIS - PR)

Abstract: Extensive Brazilian regions are plagued by contamination with potentially toxic metals, compromising agricultural use of these areas. The improper disposal of mining waste contributes strongly to soil contamination by potentially toxic metals. The city of Adrianópolis (PR) is an example of this reality, where mining waste (tailings from the ore processing and smelting slag, enriched in potentially toxic metals) were placed directly on the ground, from 1991 to 1995. The arrangement of such waste contributed to the contamination of topsoil, mainly by lead (Pb) and zinc (Zn). According to the sequential extraction (chemical fractionation) of these metals, they are mainly bound to oxides and hydroxides having considerable fraction of these metals also been detected in exchangeable form and in the form of carbonates (more bioavailable phases). Thus, it is important the proper removal and disposal of these wastes, since this area is used for growing vegetables and rearing of sheep.

Keywords: contamination, lead, zinc, sequential extraction, mining waste.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta grandes extensões territoriais, sendo que elevadas porções do solo são dedicadas às atividades agropecuárias, conferindo ao país destaque mundial no setor. Entretanto, frente aos atuais padrões de consumo e de produção, milhões de toneladas de resíduos são produzidos. Uma vez produzidos, a forma de disposição desses resíduos é de fundamental importância, devido ao risco inerente de contaminação ambiental. Assim, se locados de forma irregular podem provocar a contaminação de uma região, inviabilizando o possível uso da área para diversas práticas, tais como agricultura e pecuária.

De acordo com Boscov (2008), a contaminação do solo é a principal responsável pela deterioração das águas subterrâneas. Portanto, os depósitos de resíduos industriais ou domésticos, de rejeitos ou estéréis de mineração ou, ainda, de sedimentos marinhos ou fluviais estão entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas. No caso dos resíduos de mineração, a contaminação do solo pode ocorrer em decorrência da elevada concentração de metais potencialmente tóxicos.

O acúmulo de metais potencialmente tóxicos no solo é de grande preocupação, pois, ao contrário dos compostos orgânicos xenobióticos, eles não sofrem nenhum tipo de degradação. Assim sendo, é reconhecido que não é a quantidade ou a concentração de um dado metal que de fato é preocupante, mas sim, a sua especiação química (fracionamento químico) (SALOMONS et al., 1995).

Vários metais são essenciais para os sistemas biológicos e devem estar presentes em concentrações apropriadas. Concentrações muito baixas provocam uma diminuição da atividade metabólica. Já concentrações elevadas, podem levar ao efeito de toxicidade (DIELS et al., 1999). No entanto, há metais que não possuem função biológica conhecida. Estes são os chamados metais não essenciais. São eles o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd), o cromo (Cr), entre outros. Esses metais são tóxicos podendo vir a acarretar danos irreversíveis aos seres vivos mesmo quando em pequenas concentrações (MORAES, 2007). Desta forma, é fundamental avaliar a forma química destes metais no solo e sua concentração total, visando verificar o grau de biodisponibilidade destes metais.

Em virtude de sua geologia, o Vale do Ribeira dispõe de conhecido potencial para a mineração. De 1945 a 1995 a empresa Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda, localizada na cidade de Adrianópolis (PR), operou na extração de Pb e, em menor escala, prata (Ag) e Zn. Durante, aproximadamente 4 anos (1991-1995) os resíduos produzidos foram então dispostos diretamente sobre o solo, sem qualquer tratamento ou impermeabilização. Nesta perspectiva, este trabalho objetivou avaliar o fracionamento químico do Pb e Zn no solo que recebeu diretamente o resíduo de mineração, visando avaliar a biodisponibilidade destes metais.

2. Materiais e Métodos

As amostras de solo analisadas nesta pesquisa foram coletadas através de sondagem a trado manual de duas polegadas de diâmetro (modelo Holandês) em campanha de amostragem realizada em maio de 2012, no município de Adrianópolis (PR), na antiga área de disposição de resíduo de mineração de Pb. Neste caso, foram estudadas a porção mais superficial do solo (solo de cobertura – 0 a 20 cm) e o solo misturado com o resíduo (20 a 60 cm), referentes ao perfil E1-P4, localizado nas coordenadas S 24° 40' 7.26" e W 48° 55' 4.41". Para verificar se estava ocorrendo ou não acréscimo da concentração de Pb e Zn pelo resíduo de mineração, foi coletada e analisada uma amostra considerada como de referência (solo xistoso da região sem influência da contaminação). Esse solo residual foi coletado na profundidade de 20 a 60 cm.

Logo após a coleta, o solo foi submetido à secagem a temperatura ambiente. Então, ao atingir peso constante foi destorroado, homogeneizado e quartado (pelo método de pilhas alongadas). Então, foram realizadas as seguintes análises: a) extração sequencial, através do método adotado por Tessier et al. (1979) que propõe o fracionamento em quatro etapas: a primeira, extraindo a fração trocável do solo; a segunda, a fração ligada aos carbonatos; a terceira, a fração ligada a óxidos e hidróxidos de Fe-Mn e a quarta, a fração ligada a matéria orgânica e aos sulfetos; e b) absorção atômica, conforme método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater*.

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos, para as amostras do perfil E1-P4 e para o solo residual xistoso, coletado no município de Eldorado e considerado como sendo a amostra de referência, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração total de Zn e Pb.

Amostra/Profundidade	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
E1 - P4 (0-20 cm)	18.260,00	6.480,00
E1 - P4 (20-40 cm)	698,00	519,00
E1 - P4 (40-60 cm)	63,30	67,00
Residual xistoso (referência)	9,70	1,00

A amostra de referência é uma medida efetuada a montante da contaminação para se conhecer as concentrações geogênicas dos elementos. Esse valor é extremamente importante, já que, como consequência das rochas de origem e intemperismo, cada área apresenta suas características e parâmetros quantitativos e qualitativos intrínsecos da região. Diante disso, pela análise da Tabela 1, observa-se, de maneira geral, a exorbitante diferença positiva entre os valores encontrados na amostra de referência e os demais resultados. As concentrações dos elementos Zn e Pb são dezenas de vezes superiores ao solo residual.

A Figura 1 ilustra a variação das concentrações de Zn e Pb com a profundidade, deixando claro que a camada superficial encontra-se bem mais contaminada.

Complementando estes dados foram realizados ensaios de extração sequencial para as amostras E1-P4 (0-20 cm) e E1-P4 (20-40 cm) (Tabelas 2 e 3). Neste ensaio foram analisadas as quatro frações (trocável, ligada aos carbonatos, ligada aos óxidos e hidróxidos e ligada à matéria orgânica/sulfetos) extraídas empregando extratores com agressividades crescentes. Como consequência, os metais potencialmente tóxicos identificados em cada uma das etapas apresentam mobilidades decrescentes.

Os resultados encontrados confirmam que a camada superficial (0-20 cm) encontra-se com maiores concentrações de metais potencialmente tóxicos se comparada a camada inferior. De acordo com a Tabela 2, o Pb e o Zn, na porção superficial do solo (amostra coletada na profundidade de 0-20 cm) estão ligados, principalmente aos óxidos e hidróxidos (Etapa 3) associada a uma mobilidade reduzida. Ademais, foram detectadas também concentrações elevadas desses metais na Etapa 4 (ligados à matéria orgânica e aos sulfetos) e na Etapa 2 (ligados

aos carbonatos). A Etapa 2, ligados aos carbonatos, é considerada como disponível para a biota (de baixa a média mobilidade).

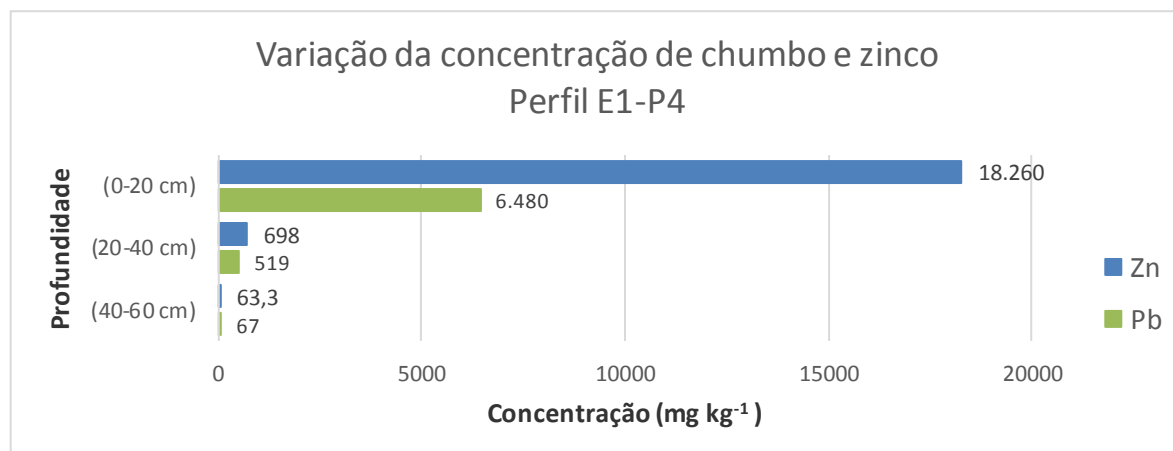


Figura 1. Variação das concentrações de zinco e chumbo com a profundidade - Perfil E1-P4.

Observa-se que a concentração de Pb associada as Etapas 1 e 2, consideradas com maior mobilidade, apresentam, respectivamente valores de 0,3% e 13%. A fração de Pb ligada aos óxidos e hidróxidos corresponde a 68% do total. Já a porcentagem de Pb ligada a matéria orgânica e aos sulfetos é de 18,4%. Quanto as frações de Zn associadas as Etapas 1 e 2 seus valores são, respectivamente, 0,3% e 7,2%. A porcentagem desse metal ligada aos óxidos e hidróxidos é novamente superior (77,7%). Já a fração de Zn associada a Etapa 4 é de 15%.

Tabela 2. Resultados da extração sequencial - Amostra E1-P4 (0-20 cm).

Etapa	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
Etapa 1	23,06	16,40
Etapa 2	647,20	548,00
Etapa 3	6.980,00	2.870,00
Etapa 4	1.333,60	776,00

Para a amostra coletada na profundidade de 20-40 cm (Tabela 3), observa-se baixas concentrações de Pb e Zn ligados aos carbonatos (Etapa 2) e à matéria orgânica/sulfetos (Etapa 4). O Pb e Zn, nessa profundidade, estão ligados principalmente aos óxidos e hidróxidos, que, similar ao observado na profundidade de 0-20 cm, proporciona uma redução na mobilidade dos contaminantes.

Nota-se que a concentração de Pb, nas frações consideradas de maior mobilidade (Etapas 1 e 2), correspondem a 4,1%. A fração de Pb ligada aos óxidos perfaz 66% do total. Já a fração de Pb ligada à matéria orgânica/sulfetos equivale a 30%. Para o Zn, nota-se que as frações consideradas móveis, somam 3,2%. Por outro lado, a fração de Zn ligada aos óxidos e hidróxidos é de 79%. A porcentagem deste metal associada a matéria orgânica/sulfetos é de 18%. De modo geral, para essa amostra, as concentrações de Pb e Zn ligadas as frações trocáveis são baixas, mas isso não indica que essas não estão sendo biodisponibilizadas.

Tabela 3. Resultados da extração sequencial - Amostra E1-P4 (20-40 cm).

Etapa	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
Etapa 1	2,94	14,40
Etapa 2	49,26	22,60
Etapa 3	1.278,00	595,00
Etapa 4	290,20	272,00

4. Conclusões

Em termos de caracterização e quantificação da área contaminada de Adrianópolis, os ensaios de espectrometria por absorção atômica e extração sequencial refletiram as elevadas concentrações de Zn e Pb, principalmente na parte mais superficial do perfil de solo analisado. De maneira geral, o Zn e Pb estão ligados aos óxidos e hidróxidos, sendo que foi verificado para o solo superficial, valores consideráveis destes metais ligados aos carbonatos, sendo que esses são considerados mais biodisponíveis para a biota.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento desta pesquisa (Nº Processo: 2013/04173-7).

Referências

- BOSCOV, M. E. G. Geotecnia Ambiental. Oficina de textos. São Paulo. 248p. 2008.
- DIELS, L.; SMET, M; HOOYBERGHS, L.; CORBISIER, P. Molecular Biotechnology. v. 12, p.149-158. 1999.
- MORAES, A. F.; Abordagem da Vulnerabilidade Química e Risco de Contaminação dos Solos por metais Pesados em Área dos Municípios de Pains, Arcos e Córrego Fundo – MG, Baseada nos Constituintes dos Solos Retentores dos Metais Pesados. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). 2007.
- SALOMONS, W.; FORSTNER, U.; MADER, P. (Eds). Heavy Metals: Problems and Solutions, New York, Springer Verlag. 1995. P. 19-31.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. v. 51. p. 844-851. 1979.