

# RETENÇÃO EXPERIMENTAL DE FLUORETO NA ZONA NÃO SATURADA COMO BASE PARA AVALIAÇÕES DE RISCO DE CONTAMINAÇÃO POR INDÚSTRIAS DO ALUMÍNIO

Adrienne de Lima Saraiva<sup>1</sup>; Eliene Lopes de Souza<sup>2</sup> & Geraldo Narciso de Rocha Filho<sup>3</sup>

**Resumo** - A área em estudo situa-se a 40 Km da cidade de Belém/PA e a cerca de 2 Km da fábrica de alumínio ALBRAS, em local utilizado para disposição de resíduos sólidos (aterro industrial). Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do fluoreto na zona não saturada assim como determinar os processos físico-químicos que controlam os seus teores. As avaliações consistiram em ensaios de sorção, analisando-se as concentrações de fluoreto retidos na zona não saturada, através da agitação de 50g de solo em 1500 mL de soluções de fluoreto. Para concentrações iniciais de fluoreto de 10, 50 e 100mg/L, a capacidade de sorção foi de 71,1%, 64,45% e 55,5%, respectivamente. Os resultados obtidos revelaram que a zona não saturada da área estudada representa uma linha de defesa natural contra possíveis contaminações por fluoreto, devido à presença de caulinita e matéria orgânica que, através de processos químicos, retêm na sua superfície quantidades consideráveis dessa substância.

**Abstract** - The studied area is located 40 Km far from Belém/PA city and about 2 Km from factory of aluminum ALBRAS. The area is used for solid residues disposal by the Industry. The objective of this work is to evaluate the behavior of the fluoride in the no saturated zone as well as to determine the physicochemical processes that control its amount in that zone. The evaluations consisted of adsorption/absorption experiments, measuring the fluoride's retention in the no saturated zone, through the agitation of 50g of soil in 1500 mL of fluoride solutions. The adsorption/absorption capacity was 71,1%, 64,45% and 55,5% for concentrations of fluoride of 10, 50 and 100mg/L, respectively. The results revealed that the no saturated zone of the studied area represents a border of natural defense against possible contamination from fluoride, due to the presence of kaolin clay and organic matter that retains a considerable amounts of fluoride during the physicochemical process.

**Palavra-chave:** retenção, fluoreto, zona não saturada.

---

<sup>1</sup> UFPA - Curso de Graduação em Geologia – [annesar@ufpa.com.br](mailto:annesar@ufpa.com.br)

<sup>2</sup> UFPA – Departamento de Geologia, Centro de Geociências – [eliene@interconect.com.br](mailto:eliene@interconect.com.br)

<sup>3</sup> UFPA – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais – [narciso@ufpa.br](mailto:narciso@ufpa.br)

## INTRODUÇÃO

O flúor é um importante micronutriente para os animais, sendo indispensável para a produção e manutenção de ossos e dentes saudáveis. Ocorre naturalmente na água como íons fluoreto ( $F^-$ ), geralmente em concentrações baixas, embora fontes antrópicas possam aumentar consideravelmente as concentrações dessa substância nesse meio.

Numa concentração de 1,0 mg/L, a fluoretação da água pode representar um importante benefício para a saúde pública, ao fornecer à população, uma proteção importante contra as cáries [1]. Contudo, algumas fontes de água contêm concentrações maiores de fluoreto podendo ser impróprias para o consumo humano devido ao risco de fluorose dentária e esquelética. O limite máximo recomendado pela OMS é de 1,5 mg/L.

No processo de fabricação do alumínio ocorre a geração de resíduos sólidos, líquidos e emissões de gases e poeiras que constituem fontes pontuais de contaminação do meio ambiente exterior. Um dos principais poluentes presentes nos resíduos é o flúor, que se apresenta sob forma de fluoretos em estado gasoso ou em forma de pó [2].

Estudo realizado na Área de Disposição de Resíduos Sólidos indicou alta vulnerabilidade do aquífero livre [3]. Em vista disso, qualquer acidente que possa resultar numa alta carga de poluentes no solo teria grande facilidade de atingir as águas subterrâneas.

A fim de ter um melhor conhecimento do comportamento subsuperficial dos contaminantes gerados pela indústria do alumínio, a ALBRAS vem financiando diversos estudos acadêmicos nesse domínio.

Diante do exposto, um estudo da caracterização do comportamento do flúor proveniente de fontes contaminantes é fundamental, pois fornece um melhor conhecimento dos processos de eliminação ou atenuação ao redor dos depósitos de rejeito. O estudo desenvolvido nessa área irá auxiliar à ALBRAS a otimizar suas ações de controle e planejamento para prevenir e/ou conter qualquer contaminação que venha a ocorrer no local de estudo. Além disso, os dados gerados nessa pesquisa serão fundamentais para expandir o interesse pelos estudos específicos de contaminação de aquíferos por parte da comunidade científica, que são ainda restritos no Brasil e especialmente na região Norte, sobretudo quando o tema é focado com alto grau de detalhe.

## ÁREA DE ESTUDO

A área estudada situa-se nas proximidades da indústria de alumínio ALBRAS, na região de Barcarena entre os paralelos 1° 30' S a 1° 40' S e entre os meridianos 48° 30' W a 48° 50' W, com base na Folha Abaetetuba SA.22-X-D na escala de 1:100.000 (Figura 1).

O acesso à área pode ser feito através de embarcações regulares até a Vila de São Francisco, seguindo pelas rodovias PA-481 e 483 ou por balsa, atravessando a Baía do Guajará até o porto Arapari, e a partir dali seguindo as PA-151 e 483.

A área de estudo encontra-se a cerca de 2 Km da fábrica de alumínio. Nessa área, a indústria dispõe parte dos seus resíduos sólidos em 11 valos, designados de área de disposição de resíduos sólidos – ADRS.

## HIDROGEOLOGIA

Os aquíferos livres da região de Barcarena são constituídos por sedimentos aluvionares do quaternário e por sedimentos terciários do Grupo Barreiras. Os aquíferos da Formação Pirabas não ocorrem na área, pelo menos até profundidades em torno de 300 m.

Os aquíferos do Quaternário são constituídos por areias quartzosas finas a médias, com espessuras atingindo pouco mais de 10 m. Na área em questão, o topo desse aquífero é encontrado entre 5,5 a 9 m de profundidade, apresentando grande vulnerabilidade à poluição [3].

O Grupo Barreiras é constituído por um aquífero superior, com matriz arenosa, fina a média de espessura variável (2,5-42 m), e por um aquífero inferior, com matriz arenosa, grossa, heterogênea e com espessura constante (> 80 m). O aquífero superior apresenta uma transmissividade de 19,86 m<sup>2</sup>/h e um coeficiente de armazenamento de 4,65 x 10<sup>-4</sup>. No aquífero inferior a transmissividade obtida foi de 56,47 m<sup>2</sup>/h e o coeficiente de armazenamento de 2,8 x 10<sup>-4</sup> [4].

As águas subterrâneas de Barcarena quando comparadas com as de outras áreas nas proximidades de Belém mostram certa semelhança, principalmente no que diz respeito à acidez, à baixa dureza, à baixa condutividade elétrica e à pobreza em determinados cátions, notadamente o cálcio. Embora apresentando teores de ferro relativamente elevados em alguns pontos, essas águas podem ser consideradas de potabilidade aceitável para o consumo humano [5].

## METODOLOGIA

Inicialmente foram determinados parâmetros físicos e químicos do material que constitui a zona não saturada, com ênfase para aqueles que desempenham um papel mais significativo na sorção/desorção de poluentes: características granulométricas, composição mineralógica, pH e teor de matéria orgânica. As amostras estudadas foram coletadas em área de preservação ambiental próximo à ADRS e em profundidades de 0-30 cm (amostra 1A) e de 30-60 cm (amostra 1B), sendo consideradas representativas da área enfocada. Finalmente, foram realizados ensaios de sorção. Neste caso, os fenômenos de sorção (adsorção, absorção, quimiosorção, precipitação, troca iônica), não foram tratados separadamente, adotando-se o termo sorção para indicar os resultados dos vários processos.

As características granulométricas da zona não saturada foram determinadas através do método de sedimentação e peneiramento [6]. Por sua vez, a composição mineralógica foi determinada através do método de difração de raios X, utilizando-se um difratograma do tipo Philips PW 1050 com monocromador de grafite e tubo de ânodo de cobre.

O pH foi obtido através da mistura da amostra com água e com HCl [7], enquanto que o teor de carbono orgânico (CO) foi obtido pelo método colorimétrico [8]. A porcentagem de matéria orgânica (MO) foi determinada a partir do teor de carbono orgânico, através da relação:

$$\%MO = \%CO \times 1,724$$

Os ensaios de sorção envolveram a mistura de 50 g de amostra de solo com 1500 ml de soluções com teores de fluoreto de 10, 50 e 100 mg/L, preparadas a partir da dissolução de NaF. Essas amostras foram agitadas durante período de 5, 10, 24, 48 e 72 h, com pH igual a 6 e 7. No final de cada etapa de agitação, as amostras foram coletadas e guardadas em frascos de polietileno até que fossem analisadas no eletrodo de íon específico. O fluoreto adsorvido foi determinado a partir da equação de conservação de massa, segundo a qual:

$$F_{(inicial)} = F_{(em\ solução)} + n \cdot F_{(sorvido)},$$

Onde,  $F_{(inicial)}$  é a concentração da solução de fluoreto inicial (mg/L),  $F_{(em\ solução)}$  é a medida de concentração de fluoreto em solução (mg/L),  $n$  é a proporção de sólido-líquido e  $F_{(sorvido)}$  é a concentração de fluoreto sorvida pelo solo (mg/g) [9]. Para a determinação de fluoreto utilizou-se o eletrodo de íon específico [10].

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Características granulométricas**

As amostras da camada superior da zona não saturada apresentam características semelhantes tanto na distribuição granulométrica como na composição mineralógica.

Na amostra coletada em profundidade de 0-30 cm, a fração argila constitui aproximadamente 3,72%, a fração silte 11,98 % e a fração areia 84,30 %. Na amostra coletada de 30-60 cm, a fração argila constitui aproximadamente 7,11 %, a fração silte 19,36 % e a areia 73,53 %.

De acordo com as análises citadas, o material coletado à profundidade de 30-60 cm apresenta um teor de argila de aproximadamente duas vezes aquele que ocorre no nível de 0-30 cm. Uma vez que o teor de argila exerce grande influência na capacidade de sorção dos solos [11], é importante avaliar possíveis diferenças na capacidade de retenção do fluoreto nas duas profundidades consideradas. Neste trabalho apresenta-se apenas os resultados dos ensaios de sorção realizados nas amostras com teor de argila mais elevado, sendo os resultados referentes às amostras mais superficiais objeto de um outro estudo, em andamento.

### **pH do Solo, Teor de Matéria Orgânica e Composição Mineralógica**

As amostras 1A e 1B apresentaram valores de pH inferiores a 4,0 (Tabela 1) provavelmente devido à decomposição da matéria orgânica próximo à superfície. Destaca-se que os solos e águas fortemente ácidos e/ou alcalinos propiciam a mobilidade do fluoreto, ao contrário dos meios pouco ácidos, com pH entre 6 e 6,5 [12].

As porcentagens de matéria orgânica referentes às amostras 1A e 1B são apresentadas na tabela 1. É importante lembrar, também, que a matéria orgânica poderia influenciar no processo de atenuação de contaminantes nesses níveis [13]. Entretanto, para se determinar o grau de influência desse material na atenuação do fluoreto, seria necessário avaliar a intensidade de sorção desse íon nos dois níveis considerados, correlacionando os resultados obtidos com a porcentagem de matéria orgânica presente nesses mesmos níveis. Essa abordagem é tema de um outro trabalho, em desenvolvimento.

Tabela 1. Valores de pH e porcentagens de matéria orgânica determinados nas amostras coletadas a profundidades de 0-30 cm a 30-60 cm.

Amostra	pH do solo (H <sub>2</sub> O)	pH do solo (KCl)	% de matéria orgânica
1 <sup>A</sup> (0 – 30cm)	3,81	3,62	1,34
1B (30 – 60cm)	3,95	3,87	1,45

As análises das amostras 1A e 1B por difração de raios-x revelaram que essas amostras são constituídas essencialmente por quartzo e caulinita.

### Ensaio de Sorção

Os resultados dos ensaios em pH 6 e 7 são apresentados nas figuras 2 e 3. De acordo com essas mesmas figuras, à medida que se aumenta o tempo de agitação da amostra com as soluções de diferentes concentrações iniciais de fluoreto, observa-se uma tendência ao aumento gradativo na capacidade de sorção dessa substância. Esse aumento é verificado nas primeiras 5 horas, tanto para os ensaios em pH 6 como para aqueles em pH 7. A partir desse tempo, nas duas situações, os teores de fluoreto retido permanecem relativamente constantes, sugerindo o alcance de equilíbrio.

De acordo com os ensaios realizados, a capacidade de sorção em pH 6 se mostrou aproximadamente o dobro daquela obtida em pH 7 (Figuras 2 e 3).

O estudo experimental revelou ainda que aumentando-se a concentração inicial de fluoreto dissolvido na solução, reduz-se a capacidade de sorção dessa substância pelo solo, independente dos valores do pH da solução. A uma concentração de 10 mg/L, obteve-se uma sorção em torno de 6 mg/g, ou seja, 70 % do fluoreto livre foi sorvido pelo solo. Por sua vez, as amostras agitadas com uma solução de concentração igual a 50 mg/L e 100 mg/L, revelaram uma sorção em torno de 29 mg/g (64% de sorção) e 50 mg/g (55% de sorção), respectivamente. A figura 4 representa os valores de sorção em porcentagem, nas diferentes etapas realizadas.

Alguns colóides podem atrair ânions, sendo que, dentre os argilominerais, a caulinita apresenta maior capacidade aniônica, como resultado de desequilíbrios de cargas, resultantes de substituições isomórficas no próprio retículo cristalino ou quebras de ligações químicas nas arestas das partículas [13]. A matéria orgânica, também, pode reter íons carregados negativamente [13]. Portanto, a explicação mais plausível para o comportamento de partição do fluoreto nos experimentos está diretamente relacionada à presença de caulinita e à matéria orgânica na zona não saturada avaliada.

A caulinita corresponde a um argilomineral formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1, cada uma destas consistindo em duas folhas, sendo uma constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e outra formada por octaedros de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ , também chamada de folha de gibsite. Essas folhas são ligadas entre si através de um oxigênio, formando uma única camada (Figura 5). A fórmula estrutural da cela unitária é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , com 46,54% de  $\text{SiO}_2$ , 39,50 % de  $\text{Al}_2\text{OH}_3$  e 13,96 % de  $\text{H}_2\text{O}$  [14].

Numa caulinita bem cristalizada, é observado um empilhamento regular das folhas unitárias com a presença de ligações ou pontes de hidrogênio entre as camadas, uma vez que existe uma folha de íons hidroxila numa das faces da camada e uma folha de íons oxigênio na outra camada imediatamente abaixo [14].

O processo de sorção inicia-se por uma ativação superficial na qual as camadas hidratadas de argila são empurradas pela absorção inicial de fluoreto, proporcionando um acesso mais fácil para locais de sorção. Essa ativação é iniciada depois que o fluoreto rompe as ligações de ponte de hidrogênio entre as folhas de caulinita, pela sua fixação nas arestas das folhas de  $\text{SiO}_4$ , substituição de grupos de hidroxilas nas folhas de gibsite ou substituição de hidroxilas adsorvidas na superfície das partículas [9].

Uma vez que o fluoreto é negativamente carregado e possui uma alta eletronegatividade, ele força as folhas de gibsite e sílica promovendo a separação, como ilustrado na figura 6. Desta forma, o aumento da espessura possibilita a maior acessibilidade dos grupos de hidroxilas das gibsites, favorecendo a substituição de uma maior quantidade de fluoreto. Entretanto, esse processo só ocorrerá se as camadas de caulinita forem suficientemente separadas.

Nos ensaios realizados, observou-se uma diminuição na sorção com o aumento do pH. Esse comportamento ocorre porque os raios iônicos de hidroxilas, similares aos dos íons de fluoreto, sofrem um aumento como resultado da elevação do pH, condicionando, desta forma, uma menor sorção de fluoreto dentro das argilas, durante a expansão [9]. Portanto, a estrutura cristalina das argilas caulínicas é importante quando se tem a presença de contaminantes à base de fluoreto, uma vez que estas apresentam alta acessibilidade de grupos de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) posicionados nas folhas de gibsite, permitindo troca iônica.

Ressalta-se que no estudo de transporte de poluentes, a reversibilidade da reação é fundamental para prognosticar o transporte de contaminante através do solo [9]. A desorção do fluoreto nas amostras 1A e 1B é objeto de uma outra publicação, em fase de preparação.

## CONCLUSÕES

Os testes, de laboratório, realizados para determinar o comportamento de partição do fluoreto em solo, contendo 7,11% de argila e 1,45 % de matéria orgânica, foram extremamente relevantes, mostrando que o grau de mobilização do fluoreto é dependente de vários fatores. O tempo de reação necessário para a sorção dessa espécie química não se mostrou tão importante, enquanto que a concentração inicial de fluoreto livre e o pH da solução são os fatores que exercem maior influência na partição.

Observou-se, também, que uma alta concentração inicial de fluoreto livre em solução apresenta uma capacidade de sorção menor em relação às soluções com concentrações iniciais inferiores. Esse comportamento pode estar relacionado a uma saturação de fluoreto nas argilas, de tal forma que ao atingir um determinado limite a argila não mais comporte a sorção desse íon.

Os resultados obtidos revelaram que a zona não saturada da área estudada representa uma linha de defesa natural contra possíveis contaminações por fluoreto. Essa defesa deve-se, sobretudo, à presença de matéria orgânica e caulinita que através de processos químicos retém, na sua superfície e estrutura cristalina, quantidades consideráveis de fluoreto. Cabe ressaltar que a intensidade do processo de sorção é inversamente proporcional ao pH e à concentração de fluoreto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- OMS.. Organização Mundial de Saúde. Guidelines for drinking-water quality. Recommendations. Genebra. 2nd ed. v.1. 47p. 1993. Disponível em:  
[www.who.int/water\\_sanitation\\_health/GDWQ/Chemicals/fluoridesum.htm](http://www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Chemicals/fluoridesum.htm)
- [2]- BENVENUTI, S.M.P. Avaliação da Poluição do Flúor em Solos e Plantas das Redondezas da Fábrica de Alumínio ALRAS, Barcarena-PA. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 108p. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, UFPA. 1995.
- [3]- RODRIGUES, S.F.S. Vulnerabilidade do Aquífero Livre na Área de Lançamento de Rejeito Sólido da ALBRAS e Avaliação Preliminar dos seus Riscos de Contaminação. Barcarena/PA. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 66p. Trabalho de Conclusão de Curso, Graduação em Geologia. UFPA. 1999.
- [4]- IPT. Estudo Hidrogeológico para a Definição da Possibilidade de Captação de Águas Subterrâneas na Usina de alumínio da ALBRAS em Barcarena/PA. Relatório nº 21.381p. 1984.
- [5]- LIMA, W.N. & KOBAYASHI, C.N. Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema fluvial-estuarino de Barcarena, PA. *Geochimica Brasiliensis*, 2 (1) : 53- 71. 1988.
- [6]- ABNT.. NBR 7181 – Solo – Análise Granulométrica. 1984



- [7]- GUIMARÃES, G. de A.; BASTOS, J.B.; LOPES, E. de C. Métodos de análise física, química e instrumental de solos. Série: Química de Solos. Belém, Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuária do Norte. 112 p. 1970.
- [8]- GAUDETTE, H. & FLIGHT, W. R. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in Recent Sediments. *In: Journal of Sedimentary Petrology*. Vol. 44 nº 01, p. 245-253. 1974.
- [9]- KAU, P.M.H.; SMITH, D.W.; BINNING, P. Fluoride Retention by Kaolin Clay. *Journal of Contaminant Hydrology*. 28: 267-288. Disponível em: [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com). 1997.
- [10]- ABNT. 1996. NBR 13737 – Água - Determinação de fluoreto - Métodos colorimétricos Spadns, visual de alizarina e eletrodo de íon específico. 1996.
- [11]- TAM, K.H. Principles of Soil Chemistry ((Books in soil and the environment). New York. Marcel Dekker, inc. 253p. 1982
- [12]- LARSEN, S & WIDDWSON, A.E. Soil fluorine. *Journal Soil Science*. 22:210-221. 1971.
- [13]- FETTER, C.W. Contaminant Hydrogeology. New York, USA. Prentice Hall, 458p. 1992.
- [14]- SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras - Fundamentos . São Paulo. Edgard Blücher. Universidade de São Paulo. v. 1 340p. 1975.

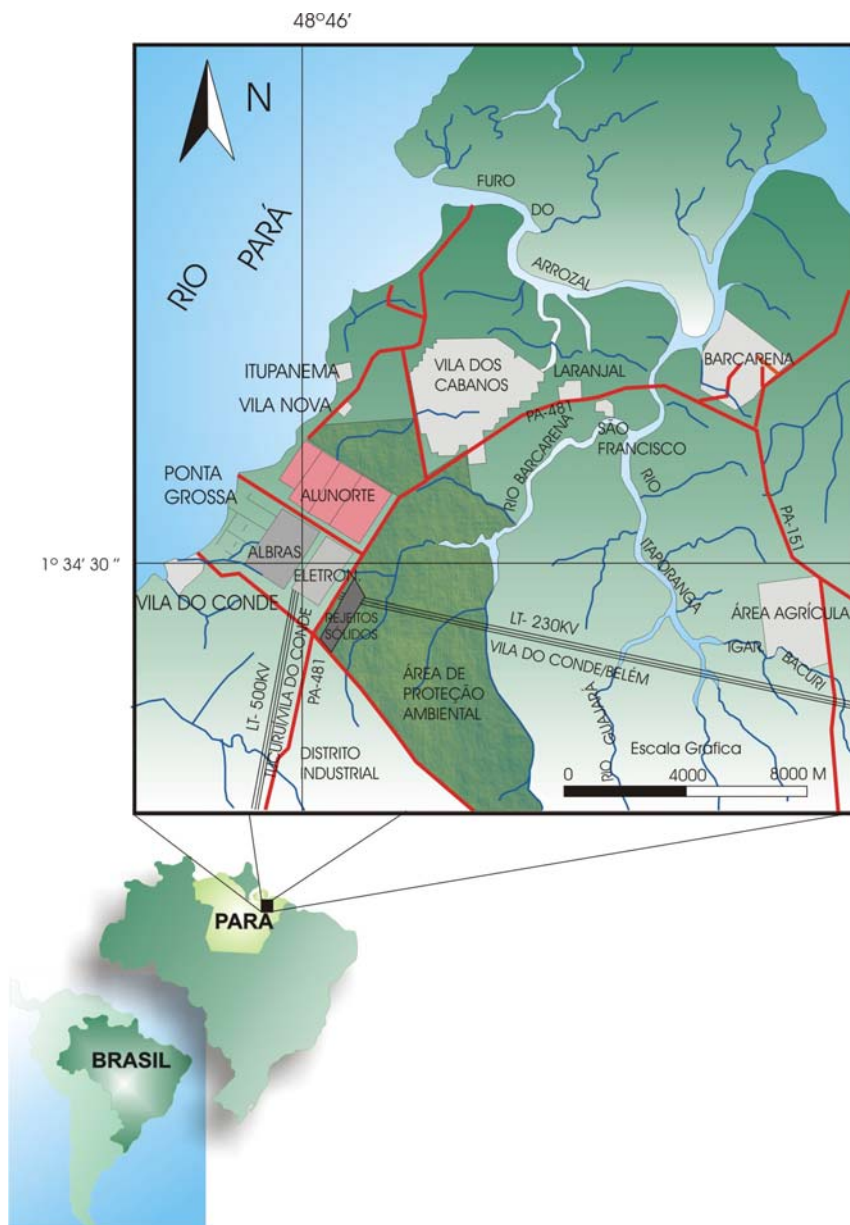


Figura 1. Mapa de localização do complexo industrial ALBRAS/ALUNORTE, Barcarena/PA [3].

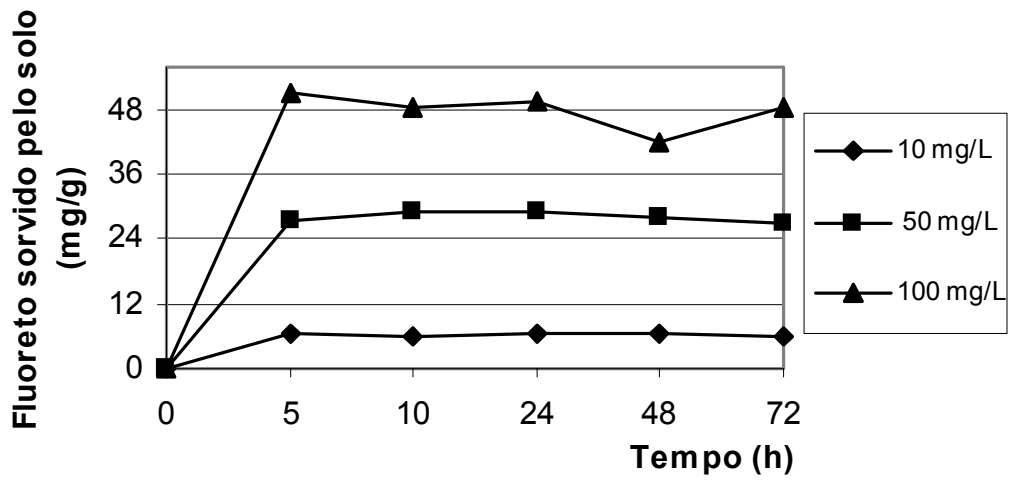


Figura 2. Representação gráfica do comportamento do fluoreto sorvido pelo solo em pH 6, nas três situações de concentração inicial.

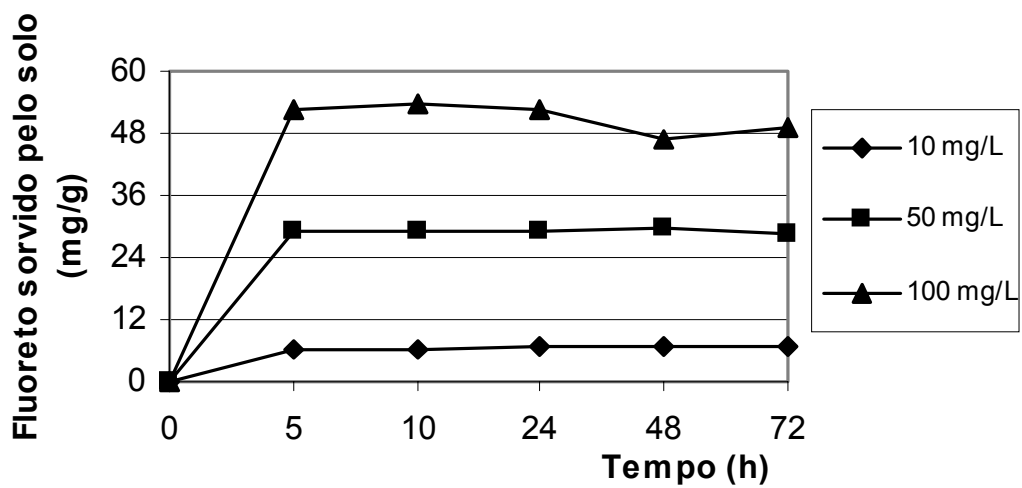


Figura 3. Representação gráfica do comportamento do fluoreto sorvido pelo solo em pH 7, nas três situações de concentração inicial.

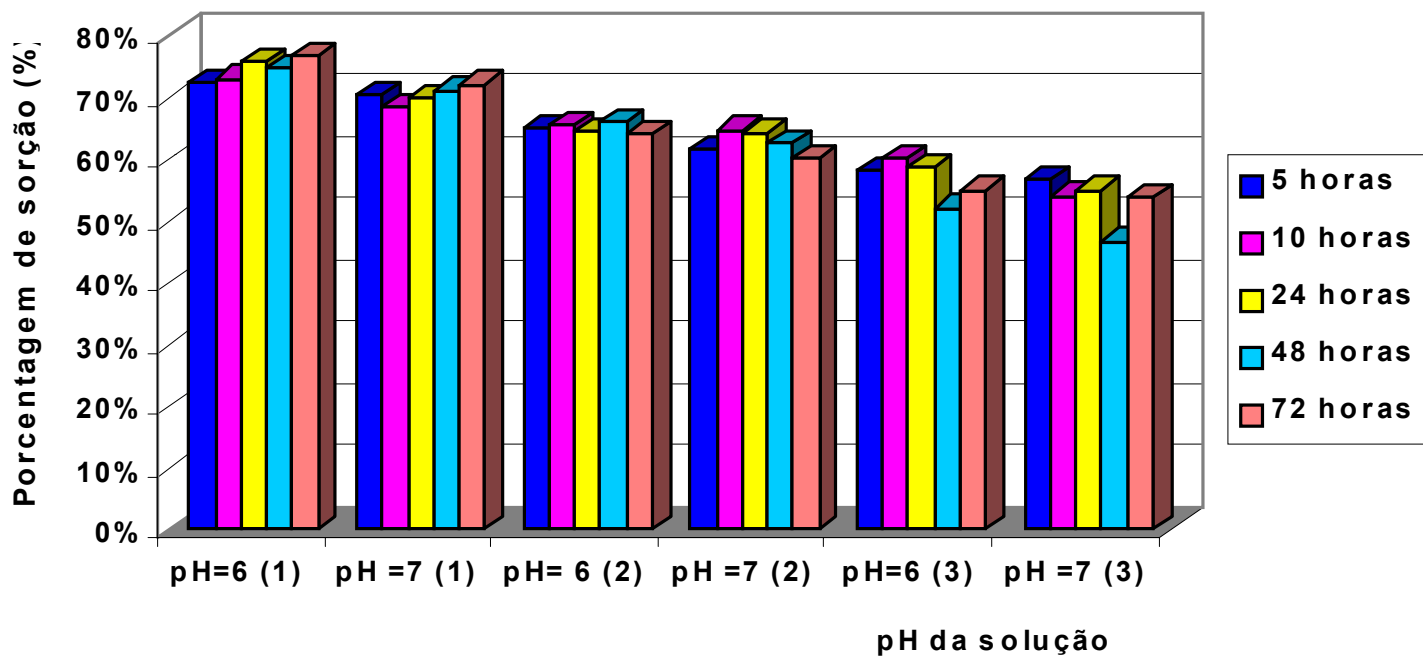


Figura 4. Porcentagem de fluoreto sorvido pelo solo em pH 6 e 7, nas diferentes etapas de sorção.

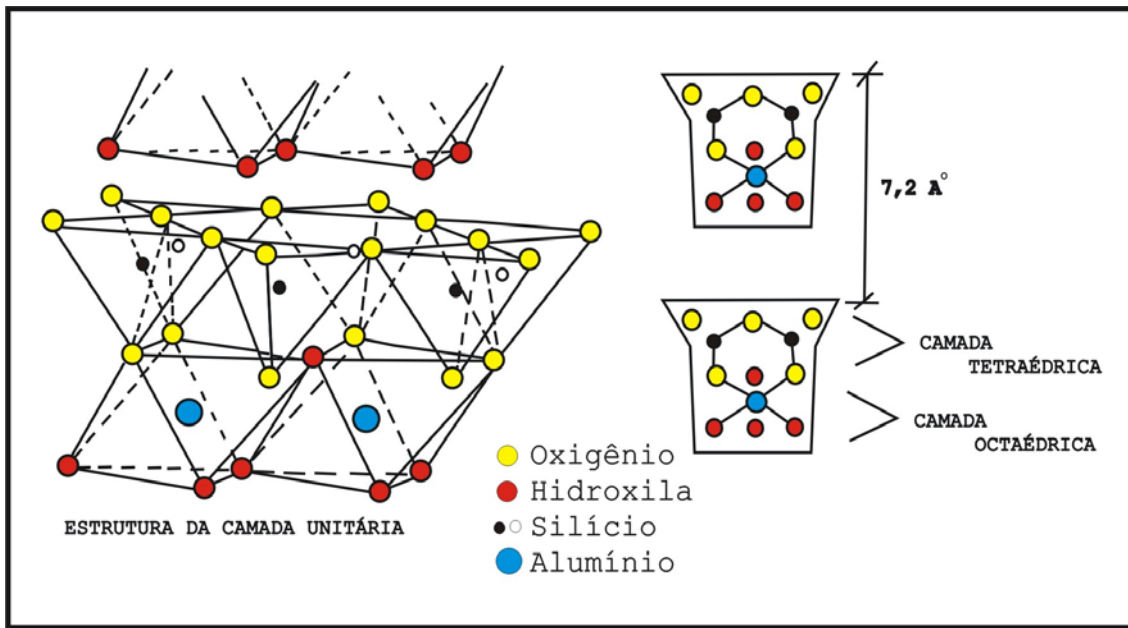


Figura 5. Representação esquemática da estrutura cristalina da caulinita. Modificada [14].

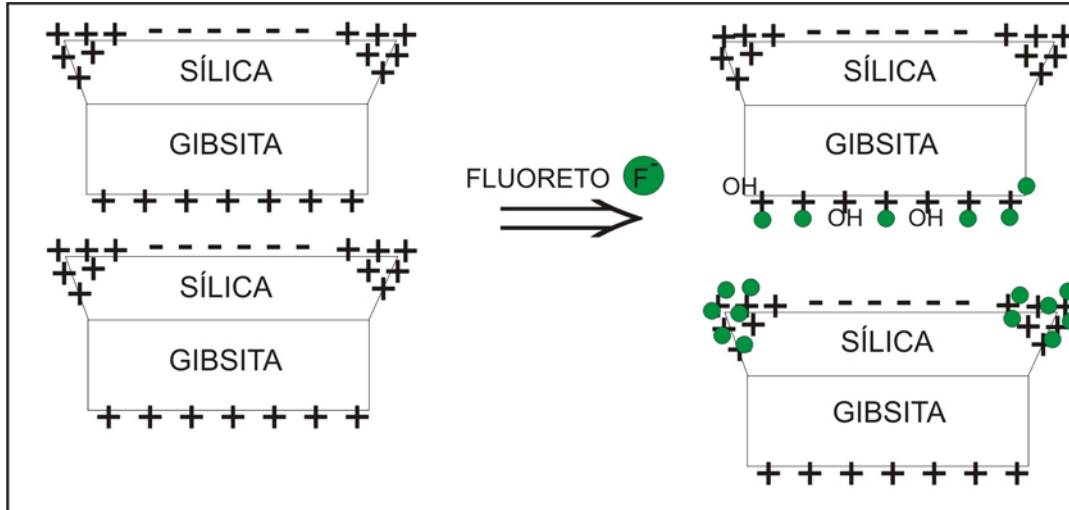


Figura 6. Proposta de expansão de argilas caulínicas no processo de sorção. Modificada [9]