

FRACIONAMENTO QUÍMICO E MOBILIDADE DE ÍONS METÁLICOS EM SOLO IMPACTADO POR RESÍDUOS DE CURTUME E O POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE AQÜÍFEROS

Célia Alves Surita¹

Resumo - Os íons metálicos incorporados em solos podem apresentar disponibilidade e mobilizar-se no perfil do solo dependendo das formas de combinação com os diferentes componentes do meio sólido e, das transformações das associações no decorrer do tempo. Extrações seqüenciais tem sido o procedimento adotado para identificar as formas dos íons disponíveis em solução, trocáveis, associados a óxidos de ferro e manganês, ligados a matéria orgânica e residual.

Este trabalho apresenta resultados de ensaios de extrações em amostras de solo impactado por resíduos de indústria de curtume, identificando os componentes do meio sólido a que se ligaram o crômio, considerando a desorção do ferro, alumínio e manganês.

Observou-se a não disponibilidade e nem capacidade de troca para o Cr^{3+} , ligando-se preferencialmente à matéria orgânica em relação aos óxidos de ferro, em amostras mais enriquecidas por matéria orgânica. Quando em excesso, este íon ligou-se a ambos os adsorventes. O Mn^{2+} apresentou fácil mobilidade e elevado potencial de contaminação das águas subterrâneas. O Al^{3+} foi regularmente desorvido em todas as etapas de extração, mostrando que o solo, com pH ácido (abaixo de 4,0), é carregado em alumínio trocável.

Palavras-chave: mobilidade, metais, contaminação

¹ Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Rua Luis Favrin, 343-Lenheiro, CEP 13270-000, Valinhos SP. Fone: (019) 869-1457, e-mail: cesurita@hotmail.com

As amostras de solo utilizadas nos ensaios de extrações seqüenciais foram obtidas em uma Estação Experimental (com 9 m²), instalada para o estudo do comportamento hidrogeoquímico de vários contaminantes constituintes de efluentes de curtimento em

zona não saturada. Nesta Estação foram dispostos efluentes com cerca de 194 ppm de Cr³⁺, 38 ppm de Al³⁺, 0,01 ppm de Mn²⁺, 5 ppm de Fe_{total} (entre outras substâncias).

As amostras de solo indeformadas foram coletadas a várias profundidades, sendo submetidas aos ensaios de extração aquelas que apresentaram maiores teores de cromo, indicados por cálculos de fator de enriquecimento. Cada fração de interesse foi seca a temperatura ambiente, homogeneizada, quarteada e peneirada, separando as frações menores do que 2 mm.

O solo do local da Estação apresentou textura arenosa, pH ácido ($\Delta\text{pH} > 0$), capacidade de troca de cátions abaixo de 10 meq/100 g e teor de matéria orgânica menor do que 1%. O mineral predominante foi o quartzo, além da magnetita e, a caolinita o principal argilo-mineral.

Os ensaios executados neste trabalho basearam-se em procedimentos adotados por Tessier et al., 1979; Beckett, 1989; Puls, et al., 1992 e Asikainen & Nikolaidis, 1994.

As amostras foram duplicadas e a cada 2,0000 g de solo, foram adicionados 40 mL de soluções extratoras. No final de cada etapa, as amostras foram centrifugadas (2000 rpm) por 1 h. Os sobrenadantes foram filtrados (0,45 µm), acidulados (HNO₃, pH <2) e avolumados (50 mL). Todas as soluções foram submetidas a análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica.

PROCEDIMENTO

ÍONS DISPONÍVEIS EM SOLUÇÃO DO SOLO

Foram transferidos para tubos de polipropileno (100 mL) 2,0000 g de amostra e adicionados 40 mL de água deionizada, seguido de agitação e centrifugação por 1 h. As soluções foram filtradas e preservadas.

ÍONS ASSOCIADOS À FRAÇÃO TROCÁVEL

Para a extração dos íons trocáveis foi utilizada mistura 1:1 de KH₂PO₄ (0,1 M) e KHPO₄ (0,1 M). O pH da mistura é 7,0, no qual as dissoluções dos óxidos de ferro e manganês, e matéria orgânica são mínimas (James e Bartlett, 1983). O fosfato poderá substituir o cromato (Eary e Rai, 1989), e o potássio poderá trocar com os íons metálicos (Beckett, 1989). A seguir foram adicionados 40 mL da solução extratora e as amostras foram submetidas a agitação por um período de 7 h, em seguida foram mantidas em

repouso por 13 h. As soluções foram novamente agitadas por 7 h, e após a separação do sobrenadante, o material sólido foi lavado com água deionizada, passando por agitação (manual) suave, seguida de centrifugação, sendo descartado o líquido de lavagem.

ÍONS LIGADOS À MATÉRIA ORGÂNICA

Adicionaram-se 40 mL de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (0,1M) (pH 10) às amostras de solo, que foram agitadas durante 8 h e em seguida mantidas em repouso por 11 h, e novamente agitadas por mais 8 h. Considerando a possibilidade de formação de precipitados de cromo e ferro sob a forma de hidróxidos, foram adicionados em cada frasco 10 mL de HCl (0,05 M), permanecendo em repouso por 30 min. Após este período, os materiais foram centrifugados, e as soluções adicionadas àquelas já extraídas. Em seguida executou-se nova lavagem do solo com água deionizada.

ÍONS ASSOCIADOS AOS ÓXIDOS DE FERRO E MANGANÊS

Efetuarão-se a seguir, extrações com a adição de 40 mL de solução de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0,1M) e ácido acético (25%) até o pH 2,1. As amostras foram submetidas a aquecimento em banho-maria, passando por agitação (manual) periódica durante 6 h. Após a centrifugação e retirada do sobrenadante, o material sólido foi lavado com água deionizada.

FRAÇÃO RESIDUAL

A última fração sólida residual foi tratada com 40 mL de água régia. As soluções foram aquecidas brandamente até quase a secura e em seguida, o material foi retirado com água deionizada (quente), filtrados e avolumados (50 mL).

As relações entre as frações extraídas seqüencialmente e os teores totais dos íons, foram estabelecidas considerando as análises realizadas por fluorescência de raios X.

Os percentuais de $\text{Cr}(t)$, $\text{Fe}(t)$, Mn^{2+} e Al^{3+} , extraídos em cada seqüência de extração estão representados na figura 1.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observou-se que o cromo não apresentou disponibilidade nem capacidade para troca, em todo o perfil analisado (indicado por sua ausência nas figuras 1 (a) e (b)). O alumínio, apresentou-se mais disponível em relação ao ferro e, o manganês facilmente trocável ao longo de todo o perfil com mais intensidade próximo à superfície.

A figura 1 (c) indica que houve desorção do cromo ligado à matéria orgânica, indicando que existe a liberação de íons metálicos com a sua oxidação. Em amostras com maior enriquecimento do solo pelo cromo (0,30 m a 0,40 m; e 0,50 a 0,56 m, em especial), coincidentes com os maiores teores de matéria orgânica, a desorção foi mais significativa. Também ocorreram elevados teores de manganês e de ferro, sob as formas reduzidas, ligados à matéria orgânica, principalmente nos primeiros centímetros.

O cromo esteve fortemente associado aos óxidos de ferro (III) (figura 1 (d)). A extração seletiva tornou evidente a afinidade preferencial do Cr^{3+} com a matéria orgânica. Somente um excesso deste íon (Cr^{3+}) foi encontrado em ambas as fases. Ocorreram formas fortemente ligadas, provavelmente estrutural, em que o cromo não foi encontrado disponível.

Pode-se, assim, estabelecer a seguinte ordem de afinidade preferencial deste íon:

Cr – Matéria Orgânica > Cr – Óxidos > fase solúvel = fase trocável.

O manganês foi o elemento mais facilmente desorvido dos óxidos, especialmente nos primeiros centímetros, devido à sua existência sob a forma de Mn^{2+} , por sua redução dos óxidos em especial pela matéria orgânica e, agentes redutores do efluente.

Uma avaliação da variabilidade da desorção individual dos íons, pode ser realizada comparando as médias das porcentagens, e o desvio padrão dos teores extraídos em cada passo da extração (tabela 1). Em relação à matéria orgânica pode-se afirmar que o Mn^{2+} e o Al^{3+} foram os íons mais facilmente desorvidos, sendo maior o desvio padrão para o Mn^{2+} , refletindo a maior desorção observada nos primeiros centímetros. Com relação aos óxidos, cujo teor ficou em torno de 1% para o Fe(t) e Al^{3+} , e 2% para o Mn^{2+} ; o Cr(t), foi o que apresentou maior desvio padrão, devido à variabilidade de desorção das amostras mais enriquecidas.

Tabela 1 – Médias (e desvios padrão) das porcentagens das frações extraídas.

Frações	Cr(t)	Fe(t)	Mn ²⁺	Al ³⁺
SOLÚVEL		0,01 (± 0,01 %)		0,03 (± 0,019)
TROCÁVEL		0,01 (± 0,01%)	0,28 (± 0,13 %)	0,03 (± 0,02 %)
MATÉRIA ORGÂNICA	0,26 (± 0,12 %)	0,23 (± 0,16 %)	0,69 (± 0,33 %)	0,58 (± 0,19 %)
ÓXIDOS	0,70 (± 1,45 %)	1,49 (± 0,75 %)	1,93 (± 1,13 %)	1,13 (± 0,44 %)

CONCLUSÕES

Os ensaios de extrações seqüenciais evidenciaram que o crômio não apresentou disponibilidade nem capacidade de troca, ligando-se preferencialmente à matéria orgânica incorporada ao solo pelos efluentes. Em amostras com teores significativamente maiores, este íon foi encontrado também ligado aos óxidos de ferro e de manganês, indicando que se houver baixo teor de matéria orgânica no meio, ele estará fortemente associado aos óxidos. Este fato apresenta grande importância quanto à avaliação do potencial de contaminação no decorrer do tempo. A decomposição gradativa da matéria orgânica, permitirá a quebra gradual das ligações liberando o crômio, assim como outros íons metálicos pesados a ela associados, podendo permanecer em solução e serem lixiviados.

O Mn²⁺ apresentou grande facilidade de mobilização tanto em relação a trocas com eletrólitos quanto ao desligamento da matéria orgânica e dissociação dos óxidos, apresentando elevado potencial de contaminação das águas subterrâneas. Da mesma forma o Al³⁺ também apresentou-se regularmente desorvido em todas as etapas de extração. Com a adição de eletrólitos este íon apresentou-se mais disponível em solução, indicando o perigo de acidez do meio. A diminuição do pH provoca o aumento da disponibilização de íons livres em solução e, eleva o perigo potencial de poluição da solução do solo e das águas subterrâneas.

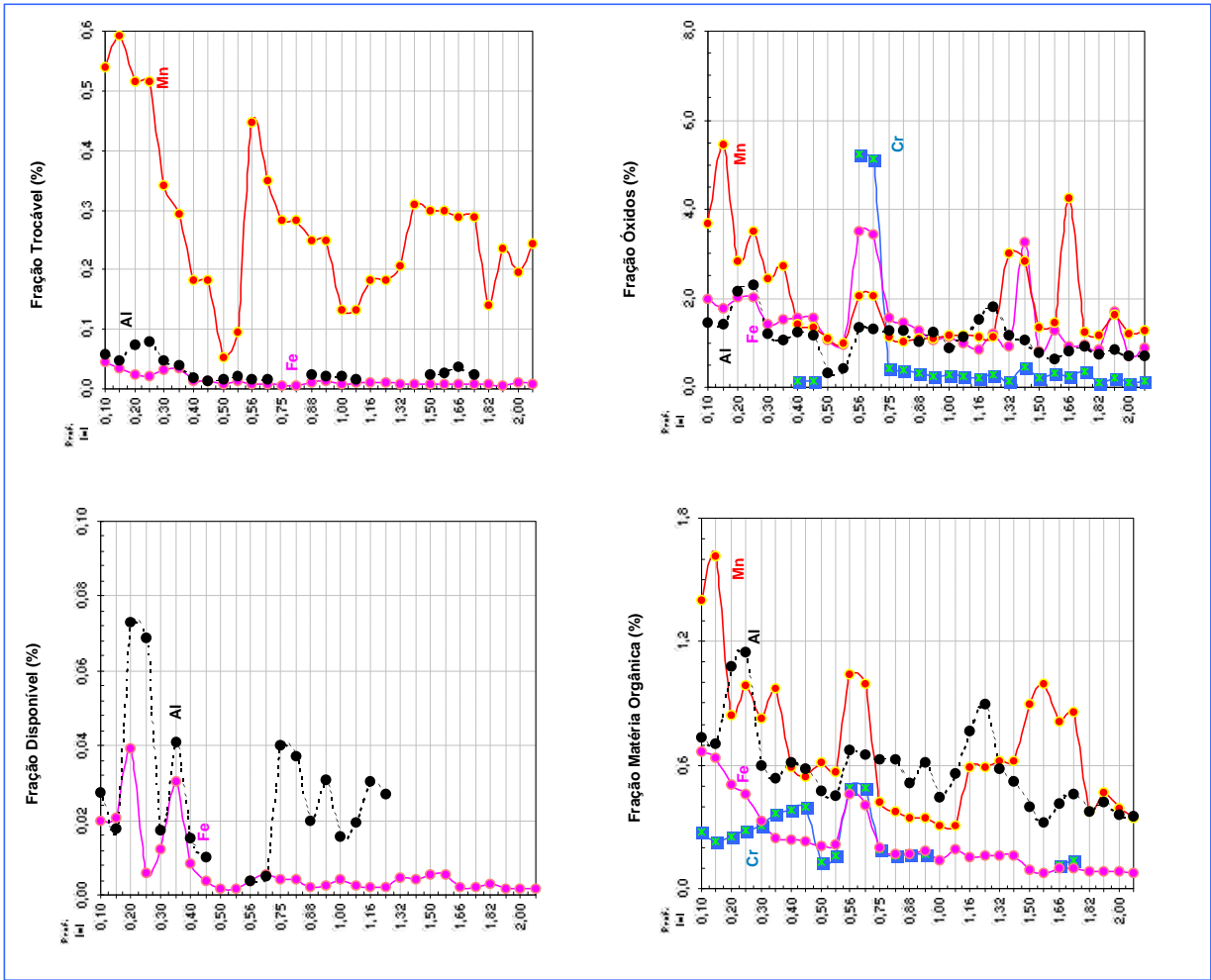
Os resultados obtidos com os ensaios de extrações seqüenciais indicaram que, a incorporação de resíduos de curtimento em solos com as características apresentadas, o crômio deve permanecer fortemente retido pelos óxidos e matéria orgânica, enquanto os locais específicos para sua adsorção não forem totalmente ocupados e, não houver oxidação da matéria orgânica. Dessa forma, as técnicas de remediação de locais

impactados por resíduos de curtimento (lodo e efluentes) necessitam intenso estudo para sua possível viabilização.

Por outro lado, a facilidade de desorção do Mn^{2+} indica que as formas de ocorrência dos óxidos são não estequiométricas. Isto implica em importante relação com a adsorção, oxidação e desorção do crômio na forma oxidada.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ASIKAINEN, J. M.; NIKOLAIDIS, N. P.** 1994. Sequential Extraction of Chromium from Contaminated Aquifer Sediments. *Ground Water Monitoring and Remediation*, p. 185-191.
- BECKETT, P. H. T.** 1989. The Use of Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges, and Sludge-Treated Soils. *Advances in Soil Science*, v. 9, p. 143-176.
- EARY, L. E., RAI, D.** (1989) Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C. *American Journal Science*, v. 289, p. 180-213.
- JAMES, B.; BARTLETT, R. J.** (1983) Behavior of chromim in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *Journal Environmental Quality*, v. 12, n. 2, p. 177-181.
- PULS, R. W.; PAUL, C. J.; CLARK, D. A.** 1992. Distribution, Speciation, and Transformation of Chromium in Contaminated Soils and Aquifer Sediments. *Soil Science Society of American Journal*, p. 455-457.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M.** 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 855-851.



1 - Porcentagens de Cr (total), Fe(total), Al^{3+} , Mn^{2+} ; (a) disponíveis em