

Identificação mineralógica e caracterização geoquímica de metais pesados em diferentes fracções granulométricas de sedimentos aluvionares contaminados

Mineralogical identification and geochemical characterization of heavy metals in different granulometric fractions of contaminated alluvial sediments

Pinho, C.^{1,2*}, Fonseca, R.^{1,2}, Araújo, A.¹

¹ Universidade de Évora, Escola de Ciências e Tecnologia, Departamento de Geociência, Instituto de Ciências da Terra.

² Laboratório AmbiTerra * c_pinho@uevora.pt.

Resumo

A ocorrência de metais pesados em meio natural relaciona-se principalmente com actividades antrópicas. Uma das formas de se determinar e identificar elementos contaminantes nos solos e sedimentos passa primeiramente pelo conhecimento textural e proveniência sedimentar destes materiais, podendo esta ser antropogénica ou natural. Assim, tendo em conta a caracterização geoquímica realizada numa planície aluvionar com elevados teores de metais potencialmente tóxicos optou-se pela caracterização granulométrica das amostras e identificação mineral por DRX em diferentes fracções granulométricas de forma a melhor compreender a evolução da contaminação nesta planície. Após a caracterização e quantificação das fracções granulométricas mais abundantes e com maior concentração em elementos contaminantes foi realizada a digestão parcial dessas fracções, de forma a se determinarem os teores em metais pesados presentes e avaliar a sua real perigosidade para o meio.

Palavras-chave: Caracterização Geoquímica, Caracterização Granulométrica Metais, Perigosidade, Proveniência Sedimentar.

Abstract

The occurrence of heavy metals in natural environment is mainly related to anthropic activities. One of the first steps to determine and identify contaminants in soils and sediments is the determination of textural characteristics and sedimentary provenance of the geological materials, either anthropogenic or natural. Thus, considering the geochemical characterization carried out in an alluvial plain having high levels of potentially toxic metal, the granulometric characterization and the mineralogical identification by XRD in distinct granulometric fractions were performed with the aim of understanding the evolution of the contamination in this area. After the textural characterization and the determination of the granulometric fractions having higher concentration of contaminated minerals, these fractions were subjected of partial digestion in order to determine the contents of heavy metals present and evaluate the effecty danger to the environment.

Keywords: Dangerousness, Geochemical Characterization, Granulometric Characterization, Metals, Sedimentary Provenance.

Introdução

A crescente utilização de metais e a sua exploração indiscriminada tem levado à contaminação de solos e cursos de água, uma vez que os rejeitos oriundos destas atividades foram durante muitas décadas depositados sem qualquer tipo de tratamento ou preocupação ambiental. A mobilidade, distribuição, dispersão, deposição e concentração dos metais no meio ambiente está dependente da sua forma química e do seu tipo de ligação aos compostos orgânicos ou inorgânicos, estando directamente relacionado com as características do meio (Sahuquillo *et al.*, 2003). Assim, em meios não poluídos, os metais pesados encontram-se na estrutura cristalina de minerais primários como silicatos, óxidos e sulfuretos, tendo geralmente um comportamento imóvel. Já em meios contaminados, estes encontram-se associados a fases minerais mais móveis. A mobilidade de um elemento químico é um dos factores de maior relevância para a avaliação do seu impacto a nível ambiental, toxicidade e biodisponibilidade no meio (Pinho, 2013). As características físicas dos solos como a granulometria e a interação das partículas com os fluídos constituintes, de que são exemplo as águas intersticiais, são factores influenciadores do comportamento dos metais. Este comportamento é também influenciado pela natureza da contaminação, pela forma como ocorrem no meio, (fase solúvel ou particulada), e se o foco de contaminação foi local e momentâneo ou continuado (Sahuquillo *et al.*, 2003). Na área em estudo, localizada no Estado Brasileiro de Minas Gerais, está implantada uma empresa, apresentando os sedimentos desta área assim como os depositados num pequeno curso de água que a atravessa, elevados níveis de contaminação em metais pesados, principalmente sob formas biodisponíveis. Torna-se assim necessária uma correcta caracterização granulométrica destes materiais sedimentares, aliada a uma caracterização geoquímica, de forma a identificar os principais contaminantes e a granulometria preferencial em que estes ocorrem, com o objectivo de propor as

técnicas de recuperação mais adequadas. A área foi sub-dividida em quatro áreas com a área A0 a corresponder ao *background* geoquímico e as áreas A1, A2 e A3 a compreenderem distintas zonas da bacia aluvionar: A1 (margens do curso de água); A2 (zona mais alargada e espessa da planície) e A3 (planície aluvionar de um curso de água secundário).

Metodologia

Neste estudo foram realizadas análises granulométricas das amostras. A análise granulométrica da fracção grosseira (> 63 μ m), foi realizada através de peneiros (ASTM E11) compreendidos entre 2mm e 63 μ m; o tratamento estatístico dos resultados foi efectuado através da construção de curvas cumulativas e posterior cálculo dos parâmetros estatísticos de Folk e Ward (1957); a determinação das principais fracções granulométricas (areia, silte e argila) e classificação textural dos materiais sedimentares na fracção <63 μ m (silto-argilosa) realizou-se pelo método de pipetagem com pipeta de *Andersen* segundo a *Lei de Stokes*; a classificação das amostras foi obtida por representação em diagrama triangular de *Shepard* (Pettijohn, 1975); O estudo mineralógico realizado por difracção de raios-X em amostras sujeitas a duas etapas de pré-tratamento: a) remoção de compostos orgânicos por adição de peróxido de hidrogénio; b) separação da fracção argilosa baseada na *Lei de Stokes*, aplicada à sedimentação de partículas por centrifugação. A fracção argilosa (<2 μ m) de cada amostra foi utilizada na produção de um agregado orientado, montado sobre uma lâmina de vidro, com cada lâmina sujeita a duas passagens sucessivas no difractómetro de raios-X: a primeira em estado natural (seca a temperatura ambiente), a segunda após glicolação e secagem; A análise dos minerais primários, óxidos e sulfuretos associados aos elementos metálicos em estudo, foi realizada em amostras mais globais, representadas pela fracção <63 μ m (fracções siltosa e argilosa). Estas amostras foram reduzidas a pó, colocadas em porta-amostra e lidas directamente por

difracção de raios-X. Foram ainda analisados os teores em metais nas três fracções granulométricas dominantes ($> 63 \mu\text{m}$, $63\text{-}2\mu\text{m}$, $<2\mu\text{m}$), partindo de uma separação das fracções por centrifugação, seguida por digestão em solução bi-ácida por *Aqua Regia* ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$) em digestor de microondas de alta pressão e quantificação dos metais por ICP-OES.

Resultados

A granulometria da fracção arenosa ($>63\mu\text{m}$) das amostras demonstrou uma maior representatividade nos sedimentos das áreas A0 e A3, com teores médios de areia relativamente elevados, correspondendo entre 40% e 70% do total das fracções granulométricas. Nas áreas A1 e A2, a generalidade das partículas dos sedimentos apresentam dimensão mais fina (componente arenosa correspondente a apenas 20-30% dos materiais). Identificaram-se três tipos de transporte sedimentar (rolamento, saltação e suspensão) semelhantes em todas as áreas estudadas, revelando uma reduzida variabilidade granulométrica entre áreas e sugerindo uma proveniência sedimentar comum. A análise estatística verificou, em todas as áreas, a ocorrência preferencial de padrões unimodais, assimetrias negativas e valores de curtose a variar entre mesocúrtica e leptocúrtica. A fraca calibração dos grãos generalizada em todas as áreas dever-se-á essencialmente à mistura de partículas mais grosseiras com as populações finas de areia, facto verificado através dos valores negativos de assimetria. A análise textural por pipetagem permitiu uma primeira aproximação dos valores de coesão, do potencial de ressuspensão e velocidade de sedimentação dos materiais. A sua classificação por projecção das percentagens de areia, silte e argila em diagrama triangular de *Shepard* (Pettijohn, 1975) identificou as fracções siltosa e argilosa como fracções dominantes, revelando uma textura preferencialmente fina dos materiais sedimentares, seguindo uma tendência similar em todas as áreas prevalecendo as classificações entre o silte arenoso e a argila siltosa. No estudo por difracção de

Raios-X do conjunto das fracções siltosa e argilosa ($<63\mu\text{m}$), foi identificada uma composição mineralógica semelhante entre as amostras analisadas. De entre os minerais identificados verifica-se a presença de minerais secundários (goethite e gibsite) o que aponta para a importância das condições climáticas (amostras recolhidas em clima tropical) como condicionante nos processos de meteorização e formação destes minerais. A análise e quantificação mineralógica destas amostras permitiram identificar como principais minerais: (1) a ilite, geralmente muito degradada e com taxas de interestratificação elevadas, (2) a caulinite, com grau de cristalização elevado a muito elevado em todas as amostras e (3) clorite muito degradada. Como minerais secundários identificaram-se goethite e gibsite muito degradadas e, pontualmente, vermiculite também muito degradada, ocorrência reduzida de esfalerite, gesso vestigial ou nulo na maioria das amostras, hematite com ocorrência elevada, willemite (sulfureto de Zn utilizada como principal matéria prima da indústria) com teores entre o reduzido a elevado e jarosite com ocorrência reduzida em todas as amostras. A composição mineralógica da fracção argilosa ($<2\mu\text{m}$) revelou-se igualmente semelhante entre as amostras analisadas com um claro predomínio de ilite férrica e caulinite, quantidades reduzidas a vestigiais de clorite degradada e minerais interestratificados do tipo ilite-clorite e esmectite, com ocorrência reduzida e vestigial e identificada apenas em uma das áreas. Como minerais associados aos minerais argilosos verifica-se a predominância do quartzo (com teores muito elevados) e menores quantidades de goethite e gibsite. Identifica-se ainda, a ocorrência, de forma pontual, willemite (silicato de Zn) com um teor elevado na área A1 e teores moderados a vestigiais em algumas amostras das áreas A0, A2 e A3. Foram ainda identificados minerais de gesso com médio a bom grau de cristalinidade, em todas as áreas. Ocorrem ainda, em muito baixas proporções, minerais do grupo dos feldspatos, não sendo possível fazer a sua distinção através da análise dos

difratogramas de Raios-X. Tendo em conta a distribuição granulométrica das amostras e a identificação de minerais secundários contaminantes na área e em diferentes fracções (ex. willemite), foi realizada uma caracterização geoquímica para identificação das concentrações de elementos metálicos, nas principais fracções granulométricas ($>63\mu\text{m}$, $63-2\mu\text{m}$, $<2\mu\text{m}$). O conhecimento do teor em metais nas principais fracções granulométricas pretendeu, para além de um conhecimento breve sobre o efeito causado pela lixiviação das partículas mais finas, uma melhor compreensão sobre o comportamento dos metais em resposta à aplicação de técnicas de remediação. Assim, verificou-se que a generalidade dos elementos (Cd, Co, Cu, Pb, Zn) que se apresentam sob formas mais lábeis (solúveis, como catiões de troca e ligados a óxidos de Mn) à excepção do Co, atingem os valores críticos (CONAMA, 2012) em todas as fracções granulométricas. O As, o Cr e o Ni, ligados preferencialmente a óxidos de Fe cristalinos (mais estáveis), atingem valores críticos apenas na fracção mais fina, sendo que o As regista valores críticos também na fracção siltosa ($63-2\mu\text{m}$). Assim, verifica-se que nos materiais aluvionares, independentemente da área onde se depositam, os metais distribuem-se por diversas classes dimensionais, embora se concentrem preferencialmente na classe argilosa ($<2\mu\text{m}$) (Tabela 1).

Tabela 1 – Teores médios obtidos para os elementos contaminantes mais relevantes e valores de referência (CONAMA, 2012). (VC- valor crítico; VA- valor de atenção; VI- valor de investigação.)

(mg.l^{-1})	$> 63 \mu\text{m}$	$63-2 \mu\text{m}$	$< 2 \mu\text{m}$	VC	VA	VI
As	74,83	65,82	155,23	> 17	5,9	-
Cd	32,60	16,28	40,31	$> 3,5$	0,6	-
Cr	50,97	59,99	95,01	> 90	37,3	33
Cu	800,04	397,01	608,67	> 197	35,7	17
Ni	21,28	34,63	52,28	$> 35,9$	18	14
Pb	1213,26	869,30	1116,88	$> 91,3$	35	8,4
Zn	21718,58	14207,08	11220,77	> 315	123	58

Conclusão

O conhecimento da granulometria da fracção grosseira e fina das amostras, são factores importantes na caracterização física das mesmas, permitindo inferir

dados acerca da coesão das partículas, do potencial de ressuspensão, da velocidade de sedimentação, da proveniência, do tipo de transporte sofrido e sobre potenciais ambientes deposicionais. A análise por difracção de Raios-X da fracção argilosa ($<2\mu\text{m}$) e da fracção siltosa e argilosa ($<63\mu\text{m}$) permitiu verificar a ocorrência de hematite, jarosite, willemite e esfalerite, preferencialmente em partículas de maior dimensão ($<63\mu\text{m}$), sendo a willemite e a esfalerite as principais fases minerais contaminantes e os minerais utilizados como matéria-prima na unidade industrial. A determinação do teor em metais nas principais fracções granulométricas, foi relante, uma vez que foram registadas altas concentrações de metais e metaloides potencialmente tóxicos nas fracções mais finas (argilosa $<2\mu\text{m}$ e siltosa $63\mu\text{m} - 2\mu\text{m}$) destacando-se em todas as áreas o As, o Cd, o Ni, o Pb e o Zn. Este comportamento dos metais é concordante com a textura predominantemente fina das amostras, facto que contribui para a elevada perigosidade ambiental destes elementos.

Agradecimentos

Votorantim Metais S.A., - “Proposta de estratégia de remediação da área dos córregos Consciência e Barreiro Grande - Fase 2.”; Lab. HERCULES - difractor de Raios-X.; Inalentejo – Quadro de Referência Estratégica Nacional 2007-2013 (QREN).

Referências

- CONAMA, 2012. *Resoluções do CONAMA: Resoluções vigentes publicadas entre Setembro de 1984 e Janeiro de 2012*. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 1125 p.
- C. Pinho, R. Fonseca, 2013. *Avaliação geoquímica de ambientes contaminados pela extração mineira em duas distintas regiões geológicas e climáticas*. Tese de Mestrado em Engenharia Geológica, Universidade de Évora.
- Folk, R.L. & Ward, W.C., 1957. *Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters*. Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 27, nº 1, pp. 3-26.
- Pettijohn, E. J., 1975. *Sedimentary Rocks*. Harper & Row Publishers, Harper International Edition, 3ª ed., 628 p.
- Sahuquillo, A., Rigol, A. e Rauret, G., 2003. *Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments*. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 22: pp. 152-159.