

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

o

1210001544



Ilha Solteira - SP

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Um estudo dos efeitos do fósforo (P) sobre amostras de solos
contaminados com chumbo (Pb).

Joelson de Araújo Delfino

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

1210001544



Proc. 055/05 - NPD 022

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
10.03.05	30.04.05
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1544
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Ilha Solteira Autor R\$ 10,00	D349e

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - SP, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira - SP
Dezembro/2004

Co Sys 322823
Sys 58857

BCplS - FEIS - UNESP



FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP-Ilha Solteira

Delfino, Joelson de Araújo

D349e Um estudo dos efeitos do fósforo (P) sobre amostras de solos contaminados com chumbo (Pb) / Joelson de Araújo Delfino. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2004
88 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2004

Orientador: Keizo Yukimitu

Bibliografia: p. 82-88

1. Chumbo. 2. Solos - Contaminação. 3. Compostos de fósforo.

30704006



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu por sua dedicação como orientador e principalmente pela sua amizade, o qual não mediu esforços para me proporcionar a oportunidade de adquirir novos conhecimentos e evoluir como pessoa.

Aos Professores Laércio Caetano e Eudes Borges de Araújo pelas cooperações diretas no desenvolvimento desse trabalho, os quais, sempre que procurados não mediram esforços para me ajudar, e principalmente pela suas amizades.

Aos demais professores Carlos Alberto Picon, Cláudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Edinilton Moraes Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, Jean Richard Dasnoy Marinho, João Carlos Silos Moraes, João Manoel Marques Cordeiro, José Antônio Malmonge, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Luiz Francisco Malmonge, Maria Ângela de Moraes Cordeiro, Mário Susumo Haga, Newton Luiz Dias Filho, Victor Ciro Solano Reynoso, Walter Katsuni Sakamoto, Washington Luiz Pacheco de Carvalho, do Departamento de Física e Química, pelo apoio e amizade.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Villela Torres e Rosimary Galana Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos pela atenção e amizade.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Aos ex-professores de graduação Célio, João Pires, Marcos e Tércio pelo apoio e incentivo.

Aos técnicos de laboratório Gilberto Antonio Brito e Erlon Batista Nogueira, pela amizade e orientações prestadas.

Aos colegas e amigos, Cristiano, Élio, Erich, Fernanda, Gilson, Giovana, Luiz Henrique, Michela, Nair, Nilcynéia Patrícia, Reginaldo Naves, Renata, Renato, Silvia, Vabson, pela feliz convivência e pelo companheirismo durante a conclusão das disciplinas.

Aos demais colegas e amigos de curso que muito me ajudaram, em todos os aspectos para que pudesse concluir curso.

Aos companheiros de república Antônio Rafael, Bacus, Célio, Fabiano, Fábio, Francisco, Idalci, Luiz Henrique, Marcos, Renato e Wabson pela amizade oferecida durante os meses de convivência.

Agradeço a empresa Acumuladores Ajax Ltda pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto, especialmente pela concessão da bolsa a mim atribuída.

A minha sogra Marximilia, e cunhados Kleomar, Kelimar e Keliene pelo carinho e incentivo constante, e que a exemplo de minha família sempre acreditaram no meu sucesso.

Aos meus pais, José e Maria e irmãos, Jóse Antônio, Lília e Lídia juntamente com meus cunhados e sobrinhos, que sempre acreditaram em mim, e estiveram sempre a rezar pelo meu sucesso.

Aos demais familiares e amigos, que mesmo à distância contribuíram para o sucesso aqui conquistado.

E principalmente a minha esposa Kleirene e minha filha Ritha de Kássia, por seus incentivos, apoio e compreensão nos momentos mais difíceis, as quais espero um dia poder retribuir todo esse carinho, mas por enquanto só posso te dizer que vocês foram sem dúvida às pessoas mais importantes na realização deste sonho.



RESUMO

Em meio a inúmeros problemas relacionados à contaminação do meio ambiente por metais pesados, especialmente por chumbo, várias tecnologias vêm sendo desenvolvidas para tentar solucionar este problema mundial.

Com o intuito de contribuir para a solução desse problema no âmbito nacional brasileiro, este trabalho apresenta os resultados obtidos no programa de remediação de solos contaminados por chumbo, utilizando materiais a base de Fósforo (P), inicialmente o vidro $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ e depois o composto $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ denominados, ao longo do trabalho, de ARS e ARS(FC), respectivamente.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver, usando esses compostos a base de fósforo, uma metodologia de remediação *in situ* de solos contaminados baseada na imobilização do chumbo disponível no solo, através de sua precipitação na forma de minerais a base de fosfato de Chumbo, da família da piromorfita: Hidroxipiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ e Cloropiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$. Estes minerais são geoquimicamente estáveis, mesmo em condições mais adversas as quais os solos são submetidos pelas ações ambientais.

O trabalho consta de três etapas. Na primeira foram estudados os efeitos do íon $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ liberados pelo vidro $\text{Na}_2\text{O.P}_2\text{O}_5$ em solução aquosa sobre o PbO puro, sobre uma amostra de solo contaminado artificialmente com PbO e sobre amostra de solo contaminado coletado do pátio do setor metalúrgico da Acumuladores Ajax Ltda. Na segunda etapa foram estudados os efeitos dos mesmos íons $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$, agora liberados pela solução aquosa



de fosfato de amônia comercial, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, sobre amostras de PbO puro e sobre solos artificialmente contaminadas com PbO . Na terceira etapa, foi realizada a aplicação do composto $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ adicionado com NaCl em uma área piloto de 100m^2 , situada no terreno contaminado por Pb do setor metalúrgico da indústria de baterias, localizada em Bauru/SP. As técnicas de caracterização utilizadas foram a difratometria de Raios-X (XRD) e a espectroscopia de absorção no infravermelho (IR). Os resultados obtidos comprovaram a formação dos minerais Hidroxipiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ e Cloropiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$, confirmando o grande potencial de remediação de solos contaminados por chumbo usando materiais fosfatados.



ABSTRACT

Among several problems related to land contamination by heavy metals like a Lead, many technologies have been developed to reach a solution for this worldwide problem.

In this work it is presented the results obtained at The Lead contaminated land remediation using phosphate based materials research program that is in progress in our laboratory. The phosphate materials used were the binary phosphate glass – $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ – and – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – identified by ARS and ARS(FC) respectively.

The main goal of this research was the development of a method for “in-situ” remediation of Pb contaminated soil based on their immobilization in Lead phosphate mineral form. This form of phosphate crystal is known as hidroxiptyromorphite $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ cloropyromorphite $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$. These minerals are the most stable materials under environmental geochemical condition.

This report is presented by three parts. Initially in the part I were estuded the effect of $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ ions liberated by $\text{Na}_2\text{O.P}_2\text{O}_5$ in aqueous solution: on the pure Lead oxide – PbO sample; on the artificially PbO contaminated soil sample; and on the contaminated soil sample collected from internal site of a Lead battery plant (Acumuladores Ajax Ltda). In the Part II were studied the effects of the same $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ ions but now liberated from amonium phosphate - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - aqueous solution on the PbO sampie and on the artificially PbO contaminated soil sample.

Finally, in the part III the results obtained from *in-situ* application of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mixed with NaCl on the Lead contaminated experimental site are presented(100 m²). The characterization were made with X-ray powder diffractometry – XRD and Fourier



Transform Infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The results showed the growth of hidroxiyromorphite - $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, and Cloropyromorphite - $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ minerals. These results show the potential of Lead contaminated soil remediation method based on phosphate materials adding.

LISTA DE ABREVIATURAS

1. Introdução	14
2. Metodologia Experimental	15
2.1. Descrição do solo contaminado	15
2.2. Descrição dos materiais de referência	16
2.3. Descrição dos materiais de referência	16
2.4. Descrição dos materiais de referência	16
2.5. Descrição dos materiais de referência	16
2.6. Descrição dos materiais de referência	16
2.7. Descrição dos materiais de referência	16
2.8. Descrição dos materiais de referência	16
2.9. Descrição dos materiais de referência	16
2.10. Descrição dos materiais de referência	16
2.11. Descrição dos materiais de referência	16
2.12. Descrição dos materiais de referência	16
2.13. Descrição dos materiais de referência	16
2.14. Descrição dos materiais de referência	16
2.15. Descrição dos materiais de referência	16
2.16. Descrição dos materiais de referência	16
2.17. Descrição dos materiais de referência	16
2.18. Descrição dos materiais de referência	16
2.19. Descrição dos materiais de referência	16
2.20. Descrição dos materiais de referência	16
2.21. Descrição dos materiais de referência	16
2.22. Descrição dos materiais de referência	16
2.23. Descrição dos materiais de referência	16
2.24. Descrição dos materiais de referência	16
2.25. Descrição dos materiais de referência	16
2.26. Descrição dos materiais de referência	16
2.27. Descrição dos materiais de referência	16
2.28. Descrição dos materiais de referência	16
2.29. Descrição dos materiais de referência	16
2.30. Descrição dos materiais de referência	16
2.31. Descrição dos materiais de referência	16
2.32. Descrição dos materiais de referência	16
2.33. Descrição dos materiais de referência	16
2.34. Descrição dos materiais de referência	16
2.35. Descrição dos materiais de referência	16
2.36. Descrição dos materiais de referência	16
2.37. Descrição dos materiais de referência	16
2.38. Descrição dos materiais de referência	16
2.39. Descrição dos materiais de referência	16
2.40. Descrição dos materiais de referência	16
2.41. Descrição dos materiais de referência	16
2.42. Descrição dos materiais de referência	16
2.43. Descrição dos materiais de referência	16
2.44. Descrição dos materiais de referência	16
2.45. Descrição dos materiais de referência	16
2.46. Descrição dos materiais de referência	16
2.47. Descrição dos materiais de referência	16
2.48. Descrição dos materiais de referência	16
2.49. Descrição dos materiais de referência	16
2.50. Descrição dos materiais de referência	16
2.51. Descrição dos materiais de referência	16
2.52. Descrição dos materiais de referência	16
2.53. Descrição dos materiais de referência	16
2.54. Descrição dos materiais de referência	16
2.55. Descrição dos materiais de referência	16
2.56. Descrição dos materiais de referência	16
2.57. Descrição dos materiais de referência	16
2.58. Descrição dos materiais de referência	16
2.59. Descrição dos materiais de referência	16
2.60. Descrição dos materiais de referência	16
2.61. Descrição dos materiais de referência	16
2.62. Descrição dos materiais de referência	16
2.63. Descrição dos materiais de referência	16
2.64. Descrição dos materiais de referência	16
2.65. Descrição dos materiais de referência	16
2.66. Descrição dos materiais de referência	16
2.67. Descrição dos materiais de referência	16
2.68. Descrição dos materiais de referência	16
2.69. Descrição dos materiais de referência	16
2.70. Descrição dos materiais de referência	16
2.71. Descrição dos materiais de referência	16
2.72. Descrição dos materiais de referência	16
2.73. Descrição dos materiais de referência	16
2.74. Descrição dos materiais de referência	16
2.75. Descrição dos materiais de referência	16
2.76. Descrição dos materiais de referência	16
2.77. Descrição dos materiais de referência	16
2.78. Descrição dos materiais de referência	16
2.79. Descrição dos materiais de referência	16
2.80. Descrição dos materiais de referência	16
2.81. Descrição dos materiais de referência	16
2.82. Descrição dos materiais de referência	16
2.83. Descrição dos materiais de referência	16
2.84. Descrição dos materiais de referência	16
2.85. Descrição dos materiais de referência	16
2.86. Descrição dos materiais de referência	16
2.87. Descrição dos materiais de referência	16
2.88. Descrição dos materiais de referência	16
2.89. Descrição dos materiais de referência	16
2.90. Descrição dos materiais de referência	16
2.91. Descrição dos materiais de referência	16
2.92. Descrição dos materiais de referência	16
2.93. Descrição dos materiais de referência	16
2.94. Descrição dos materiais de referência	16
2.95. Descrição dos materiais de referência	16
2.96. Descrição dos materiais de referência	16
2.97. Descrição dos materiais de referência	16
2.98. Descrição dos materiais de referência	16
2.99. Descrição dos materiais de referência	16
2.100. Descrição dos materiais de referência	16

ÍNDICE

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	vi
Lista de Siglas	x
Lista de Figuras	xi
1 Introdução.....	14
2 Revisão Bibliográfica.....	15
2.1 Contaminação do meio ambiente	15
2.2 Utilização do chumbo e seus riscos à saúde humana	19
2.3 Técnicas de remediação de solo	25
2.3.1 Técnica de confinamento ou isolamento da área contaminada	26
2.3.2 Técnica de remediação "on/off-site"	27
2.3.3 Técnica de remediação " <i>in situ</i> "	27
3 Objetivos.....	32
4 Justificativas.....	32
5 Materiais e métodos experimentais.....	33
5.1 Materiais	33
5.2 Métodos de caracterização.....	34
5.3 Métodos experimentais.....	42
5.3.1 ETAPA I.....	46
5.3.2 ETAPA II.....	51
5.3.3 ETAPA III	53
6 Resultados e Discussão	60
6.1 ETAPA I.....	61



6.2	ETAPA II.....	68
6.3	ETAPA III	71
7	Conclusões	80
8	Referências	82



Lista de Figuras

Lista de Siglas

ARS – Agente remediador de solos.

ARS(FC) – Agente remediador de solos a base de fosfato comercial.

AF – Ácido fosfórico

FTIR – Espectroscopia no infravermelho à transformada de Fourier.

DRX – Difractometria de raios-X.



Lista de Figuras

Figura 2.1: As formas de poluição providas das indústrias.....	16
Figura 2.2: Identificação dos locais com maior concentração(ppm) de chumbo no Brasil(fonte modificada).....	17
Figura 2.3: Pb metálico. ²²	20
Figura 2.4: Vias de exposição humana ao chumbo durante a contaminação (Fonte modificada) ³¹	24
Figura 2.5: Exemplo de uma Barreira de Apatita.(fonte modificada). ³⁴	26
Figura 2.6: Imagem e características da piromorfita natural.....	29
Figura 2.7: Representação de uma célula unitária do cristal piromorfita $Pb_5(PO_4)_3Cl$. ⁴⁷ ..	29
Figura 2.8: Estrutura da Hidroxiapatita ⁵⁰	31
Figura 5.1: Difração de raios X por um cristal.....	35
Figura 5.2: Exemplos de modos de vibrações simétrica e assimétrica na molécula de CO ₂	40
Figura 5.3: Decantação das amostras de solo por densidade utilizando o bromofórmio.	49
Figura 5.4: Fluxograma da preparação da amostra de solo virgem.....	50
Figura 5.5: Moinho de bolas utilizado no processamento do ARS(FC).....	54
Figura 5.6: Mapeamento dos sítios em relação à concentração de Pb. (#) - concentração referente à profundidade de 0 a 2 cm. (♦) - Concentração referente à profundidade de 0 a 20 cm.	55
Figura 5.7: A) Aplicação do ARS(FC); B) Aplicação do Ácido Fosfórico (AF); C) Aplicação de água.....	57

Figura 5.8: Identificação dos sítios após a aplicação dos produtos ARS(FC) e ARS(FC) + AF.....	58
Figura 5.9: Indicação dos sítios cujas amostras foram coletadas após a aplicação do ARS(FC) e ARS(FC) + AF.	59
Figura 6.1: Espectro de infravermelho da piromorfita natural.	61
Figura 6.2: Difratoformas de raios-X para o PbO, a Amostra I (excesso de 50 mol% de ARS), a Amostra II (proporções estequiométricas de PbO e ARS) e a Amostra III (excesso de 50 mol% de PbO). No gráfico o símbolo () refere-se à presença da fase PbO.	62
Figura 6.3: Espectro de infravermelho da amostra II (proporções estequiométricas de PbO e ARS)	63
Figura 6.4: Espectro de Difração de raios-X de amostras de solo: Lote A - só solo; Lote B - solo remediado com ARS; Lote C - solo + PbO, remediado com ARS; Espectro do PbO puro.....	64
Figura 6.5: Espectro de raios-X do lote C (solo contaminada com PbO remediado com ARS por 30 dias).	65
Figura 6.6: Espectro de infravermelho das amostras de solo virgem: 1 - Lote A - só solo; 2 - Lote B - solo remediado com ARS; 3 - Lote C - solo + PbO, remediado com ARS. ...	66
Figura 6.7: a) Imagem da parte não magnética, onde pode ser observado a piromorfita b) Imagem da piromorfita crescida c) Espectro de infravermelho da amostra AJAX + ARS.	67
Figura 6.8: Espectro de Difração de raios-X de amostras AJAX + ARS.....	68
Figura 6.9: Espectro de infravermelho da amostra ARS(FC)+PbO.....	69

Figura 6.10: a) Imagem da piromorfita crescida; b) Espectro de infravermelho da amostra de solo virgem contaminada com PbO e tratada com ARS(FC).....	70
Figura 6.11: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios [3; 7; 10 e 14] remediados <i>in-situ</i> , utilizando ARS(FC) e coletadas no período de 30 dias de reação.71	
Figura 6.12: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios [3; 7; 10 e 14] remediados <i>in-situ</i> , utilizando ARS(FC) e coletadas no período de 100 dias de reação.	72
Figura 6.13: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios: [4; 8; 9 e 13] remediados <i>in-situ</i> , utilizando ARS(FC)+AF e coletadas no período de 30 dias de reação.....	74
Figura 6.14: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios: [4; 8; 9 e 13] remediados <i>in-situ</i> , utilizando ARS(FC)+AF e coletadas no período de 100 dias de reação.....	75
Figura 6.15: Espectros de Difração de Raios-X das amostras de solos dos sítios [3; 7; 10 e 14] remediados <i>in-situ</i> , utilizando ARS(FC) e coletadas no período de 30 dias de reação.....	76
Figura 6.16: Espectros de Difração de Raios-X, das amostras de solos dos sítios: [4; 8; 9 e 13] remediados <i>in-situ</i> , utilizando ARS(FC)+AF e coletadas no período de 30 dias de reação.....	77
Figura 6.17: Espectro de Difração de Raios-X da amostra do sítio 3, remediado com ARS(FC).....	78
Figura 6.18: Espectro de Difração de Raios-X da amostra do sítio 4, remediado com ARS(FC) + AF.	78



1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico impõe à sociedade a convivência com o grave problema decorrente de agressões ao seu meio ambiente. Muitas indústrias, ainda, na fabricação de seus produtos, produzem resíduos em larga escala, os quais continuam sendo dispostos deliberadamente nos meios naturais: ar, solo e água. Dada a dependência do homem desses meios, justifica-se a preocupação com as conseqüências das atividades industriais sobre o ambiente.¹

A contaminação ambiental afeta diretamente o homem. Um bom exemplo da gravidade desse problema é aquele que aconteceu em Minamata no Japão, onde dezenas de pessoas foram intoxicadas, após consumirem peixes contaminados com mercúrio.² Eventos como este, envolvendo contaminação de alimentos com poluentes industriais, têm sido comuns ao longo das últimas décadas. Os principais agentes contaminantes são os gases tóxicos liberados na atmosfera, os compostos químicos orgânicos e inorgânicos que são lançados nas águas e solos.

Entre os poluentes mais prejudiciais à saúde humana estão os metais pesados.³ Muitos desses elementos estão presentes naturalmente no ambiente e alguns deles são necessários na manutenção das atividades orgânicas dos seres vivos, como o ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, cromo, vanádio, selênio, níquel e estanho. Estes participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas e vitaminas. No entanto, quando ocorre o aumento nas concentrações desses elementos no organismo humano, efeitos deletérios podem aparecer.



2 Revisão Bibliográfica

2.1 Contaminação do meio ambiente

Os metais e seus compostos, quando lançados no meio ambiente, podem reagir com outras substâncias, dando origem a novos compostos, os quais provocam diferentes efeitos nos organismos vivos. Entre os metais pesados destaca-se o chumbo, o qual, quando em concentrações elevadas no meio ambiente, na forma de compostos como PbOH , PbCO_3 , PbO_2 , entre outros, determina o aumento de sua disponibilidade aos seres vivos^{4,5}. O contato e a absorção desses compostos de chumbo podem provocar grandes danos à saúde como mutação genética, distúrbios no sistema nervoso, sangue e rins.

A preocupação efetiva com a qualidade do meio ambiente é relativamente recente, sendo que até há pouco tempo a sociedade simplesmente era levada a ignorar o problema. Como consequência disso surgiram grandes bolsões de contaminação do solo, subsolo e águas subterrâneas por chumbo.

Como uma das principais fontes de contaminação por Pb do meio ambiente, podemos destacar, as mineradoras e siderúrgicas ligadas a fábricas de baterias automotivas⁶. Estima-se que o mercado automobilístico seja responsável pelo consumo de aproximadamente 75% da produção mundial de chumbo, tanto primário como secundário,⁷ proveniente da reciclagem de sucatas para a produção de novas baterias^{8,9,10}, acarretando assim um maior risco de contaminação por Pb. A figura 2.1 ilustra como ocorre a contaminação dos meios naturais por Pb durante o seu processamento industrial.



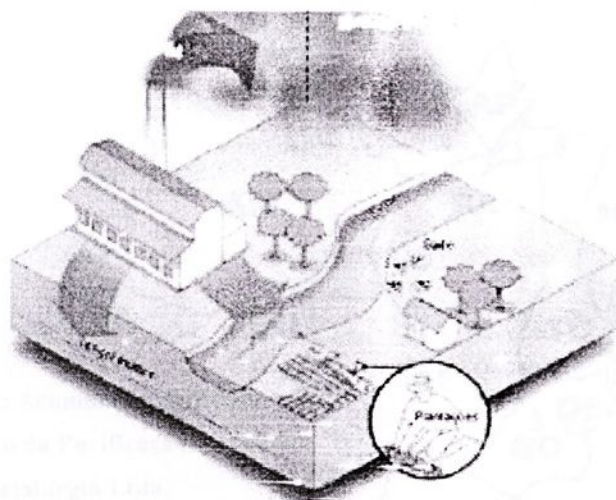


Figura 2.1: As formas de poluição provindas das indústrias¹¹

Um outro fator, que durante muitos anos contribuiu para a contaminação do meio ambiente por chumbo, foi a utilização do tetraetila de chumbo como aditivo na gasolina, o qual era utilizado com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina, provocando na sua combustão a emissão de chumbo na atmosfera. Com o objetivo de reduzir a contaminação do meio ambiente, na década de 80-90, países como Áustria, Alemanha, Dinamarca, Eslováquia, Japão, Canadá, Suécia e Estados Unidos proibiram a utilização da gasolina com chumbo.^{12,13,14}

No Brasil, ainda que não possua uma legislação específica que proíba o chumbo tetraetila como aditivo na gasolina, a partir de 1993, ficou estabelecido a obrigatoriedade de se utilizar o etanol como aditivo na gasolina¹⁵, que teve como finalidade principal reduzir o custo, e evitar o lançamento de chumbo na atmosfera. Infelizmente, em países em desenvolvimento como o Brasil, onde as leis estabelecidas à preservação do meio ambiente não são cumpridas ou até mesmo ignoradas, a contaminação de solo por Pb, provenientes de atividades industriais que utilizam este metal é bastante freqüente. Na figura 2.2, estão indicados alguns dos locais no Brasil, onde ocorreram contaminações do meio ambiente por chumbo, proveniente de atividades industriais.



Figura 2.2: Identificação dos locais com maior concentração(ppm) de chumbo no Brasil(fonte modificada)¹⁶.

ANJOS et al., 2001, relatam o caso de Santo Amaro da Purificação, na Bahia, onde o alto nível de contaminação de chumbo (Pb) e cádmio (Cd) é em decorrência da instalação de uma fábrica de beneficiamento de chumbo na cidade nos anos 60, por uma multinacional. A contaminação do solo e dos rios próximos a fábrica, ocorreram por causa do armazenamento inadequado de várias toneladas de escória de chumbo, provocando assim a contaminação da população da região¹⁷.

ADAMY et al.,2002, reportam o caso de Adrianópolis-PR, conhecida por cidade esquecida atrás das montanhas de chumbo, onde foram deixadas toneladas de resíduos de chumbo em condições inadequadas desde novembro de 1995¹⁸.

(GREENPEACE – ASPAN,1997) reporta um dos maiores, se não o maior caso de contaminação ambiental por Pb no Brasil, o qual ficou conhecido por **Chumbo Grosso**.

Esta contaminação está relacionada a uma indústria de baterias, instalada em Belo Jardim (PE) há 40 anos. No início dos anos 90, esta indústria foi responsabilizada pela contaminação de seus trabalhadores por chumbo. Na época, o Sindicato dos Metalúrgicos de Pernambuco denunciou que 62,7% dos operários examinados tinham índices superiores a 60 $\mu\text{g/dL}$, quando o aceitável é de até 40 $\mu\text{g/dL}$ para adultos. Em janeiro de 1997, a indústria foi denunciada pelo órgão não governamental Greenpeace por importar dos EUA, cinco mil toneladas de sucata de chumbo de baterias. Esta importação infringiu a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente-Conama 23/96, a qual torna irregular a importação de resíduos de chumbo por empresas brasileiras.¹⁹

Em 42 anos de existência em Belford Roxo RJ, uma indústria química, sofreu inúmeros autos de infração efetuados pelo órgão ambiental do Estado do Rio de Janeiro, pela emissão de metais pesados no solo, os quais foram constatados através de análises de sedimento. Essas análises apresentaram um nível bastante elevado de metais pesados como chumbo e outros. Em relatório para o Programa de Despoluição da Baía de Guanabara, uma outra multinacional ligada a indústria química foi citada como uma das principais fontes de metais pesados lançados nas águas da Baía.²⁰

Recentemente, em Firminópolis (GO), uma empresa de baterias automotivas, foi interditada por depositar inadequadamente nas áreas vizinhas à fábrica, resíduos de acumuladores. Devido ao elevado índice de chumbo, presente nestes materiais depositados diariamente no solo, teve como consequência direta a contaminação do meio ambiente e da população circunvizinha¹¹.

Em 2002, a CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, através de uma liminar da Justiça suspendeu as atividades do setor metalúrgico da empresa

Acumuladores Ajax Ltda em Bauru-SP, devido a elevadas concentrações de chumbo no solo circunvizinho da indústria (GREENPEACE,2002). Exames realizados em crianças da região próximas a fábrica, constataram a contaminação por chumbo em concentrações acima do tolerável. Laudos de diversos outros órgãos também comprovam a contaminação por chumbo no solo, vegetação, animais e também em crianças nas proximidades da empresa²¹.

2.2 Utilização do chumbo e seus riscos à saúde humana

O chumbo não é um elemento muito abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20mg/Kg, ficando aquém das taxas relativas a outros metais como o alumínio, ferro, magnésio, titânio, níquel, etc. No entanto, é mais abundante que o cobalto, estanho, cádmio ou ouro^{22,23}. As maiores fontes geológicas de chumbo são rochas metamórficas²³. Os minérios de chumbo mais importantes são a galena (PbS), a anglesite (PbSO₄) e a cerussite (PbCO₃), respectivamente com 86%, 68% e 77% de chumbo. Outros minerais que contêm chumbo são a linarita, piromorfita, mimetite, vanadinita, crocosoita e a wulfenita.²² O Pb por apresentar quatro isótopos estáveis, cuja a abundância relativa são, ²⁰⁶Pb (24,1%); ²⁰⁷Pb (22,1%); ²⁰⁸Pb (52,4%); ²⁰⁴Pb (1,4%)²⁴.

O chumbo foi um dos primeiros metais a ser trabalhado pelo Homem, sendo conhecido aproximadamente desde 5000 a.C., com os Egípcios, que utilizavam para cunhagem de moedas e fabricação de cosméticos. De acordo com descobertas arqueológicas feitas no Egito. A peça de chumbo mais antiga que se conhece está no Museu Britânico e data de 3800 a.C.



As maneiras como os povos antigos extraíam o chumbo dos seus minerais não é bem conhecido, no entanto, existem vestígios de fornalhas muito rudimentares, feitas de pedra, onde se supõe que estes povos fundiam os minérios de chumbo. Existem evidências de que os Chineses também já produziam chumbo metálico por volta de 3000 a.C., e de que os Fenícios tinham explorações perto de depósitos na Espanha, em 2000 a.C.

Os principais depósitos de minérios de chumbo primário estão localizados nos EUA, Peru, Argentina, Bolívia, Austrália, Zâmbia, África do Sul, Alemanha, Espanha, Suécia, Itália e Sérvia.²² No Brasil há inúmeras ocorrências de chumbo, porém, poucas tem revelado potencial econômico efetivo. O chumbo pode ser encontrado nos Estados da Bahia, Minas Gerais, São Paulo, Paraná e Goiás²³. Porém, a produção de chumbo no Brasil refere-se exclusivamente ao chumbo secundário obtido a partir da recuperação do metal de sucatas e rejeitos. Além do Brasil, existem outros países que dependem exclusivamente da produção secundária do chumbo, como Áustria, Jamaica, África do Sul e outros.⁷

Após a sua extração, o minério é britado e moído, passando por um processo onde inclui as operações de sinterização (converter sulfetos em óxidos e sulfatos, em uma máquina de sinterizar a 1000 °C), fundição (remover as impurezas, reduzir componentes do Pb contendo 94-98% de Pb e escória) e drosagem (remoção de Cu, S, As, Sb e Ni da solução)²⁵. Tornando-se chumbo metálico, como mostra a figura 2.3.



Figura 2.3: Pb metálico.²²

Utilização do chumbo

No século V a.C. os Romanos já realizavam explorações extensivas em depósitos de chumbo em toda a Península Ibérica,²² ²⁶ os quais, utilizaram o metal pra construir um incrível sistema de abastecimento de água com tubulações feitas de chumbo, com até 40 km de extensão entre os lagos e as cidades. Além das tubulações de água, o chumbo era usado numa variedade de outros produtos, como utensílios domésticos, tendo como consequência, muitos envenenamentos com chumbo, relatados em vários momentos da História.²³

Na Idade Média, o Pb foi muito utilizado em encanamentos, tetos e vitrais de castelos e catedrais, sendo também nas guerras, devido ao seu baixo ponto de fusão, pois quando derretido era lançado sobre os inimigos, e pela sua densidade era utilizado na fabricação de balas de canhão e outras munições²⁷.

O chumbo pode ser utilizado na forma de metal, puro ou ligado com outros metais, ou como compostos químicos, principalmente na forma de óxidos¹². Sendo considerado um dos metais mais utilizados na indústria, ultrapassado apenas por outros metais como o ferro, o cobre, o zinco e o alumínio.

Compostos de Pb são utilizados em vários produtos industriais e comerciais, como tintas, plásticos, baterias, ligas metálicas, cerâmicas, equipamentos de proteção contra radiação (raio-X), frascos para líquidos corrosivos, fabricação de cristais finos e lentes com auto grau de refração, fabricação de gasolina, munição para armas de fogo etc. Mas a principal aplicação do chumbo e do seu óxido (PbO), é na fabricação de baterias elétricas para automóveis. Seu uso diversificado é atribuído principalmente à maleabilidade e resistência à corrosão.²²



Risco do chumbo à saúde Humana

Existem duas classes de compostos de chumbo: os inorgânicos, que são os formados por sais e óxidos de chumbo, e os orgânicos que são os chumbo tetraetila e o chumbo tetrametila. Uma vez absorvidos, todos os compostos inorgânicos atuam no organismo da mesma forma. Os compostos orgânicos são lipossolúveis e podem ser absorvidos pela pele e por via respiratória. Por serem lipossolúveis haverá um predomínio dos transtornos nervosos. A absorção do chumbo pelo corpo humano é lenta e depende não só da dose como também de fatores tais como a idade do indivíduo, condições fisiológicas e nutricionais e possivelmente fatores genéticos.

A contaminação humana por chumbo está baseada na inalação do pó ou gases, emitidos durante a fabricação do chumbo metálico ou reações químicas a base de compostos de chumbo^{22,23,4}. A absorção de partículas de chumbo no organismo pelo sistema respiratório, depende de fatores como: tamanho da partícula inalada, densidade, forma química, solubilidade, ritmo respiratório e duração da exposição. A contaminação por chumbo traz conseqüências graves, interferindo no equilíbrio ambiental e causando prejuízos à saúde de populações vizinhas a fábricas centros industriais e rodovias²⁸, prejudicando a química cerebral e o sistema nervoso. Além disso, compete com o cálcio, depositando-se nos ossos, e por ser um imunodepressor, reduz a resistência aos vírus.¹²

De acordo com²⁸ a *World Health Organization*, a concentração de chumbo no sangue não deve ultrapassar de 40µgPb/dL de sangue para os adultos, com exceção das mulheres grávidas que devem apresentar uma concentração de chumbo abaixo de 20µg/dL e crianças abaixo de 10µg/dL. Dados da Environmental Protection Agency (EPA)



confirmam que 30% de Pb ingerido por crianças, através de solos contaminados, são absorvidos pelo sistema circulatório.²⁹

Os primeiros sintomas são os dores de cabeça e musculares, fadiga, emagrecimento, vômitos, anemia e dificuldade de concentração. Uma intoxicação maior provoca agitação, irritabilidade, perda de memória e de coordenação, vertigens e depressão aguda, fortes dores abdominais, náuseas, vômitos, debilidade muscular.¹²

Cerca de 95% do chumbo ingerido é eliminado pelo organismo humano. Os restantes 5% vão rapidamente para os ossos e tecidos moles. A estrutura óssea dos homens atuais contém entre 500 a 1.000 vezes mais chumbo do que os dos nossos antepassados. Não é fácil avaliar a quantidade de chumbo depositada no corpo. Uma técnica muito usada para determinar o teor de chumbo no organismo humano é a mineralograma do fio de cabelo.³⁰ A contaminação ocorre através do ar (30% do chumbo é inalado), por via oral (ingestão de água e alimentos contaminados) e pela pele (absorção cutânea). Com base nos estudos realizados pela IPCS-1995. (*International Programme on Chemical Safety*), a figura 2.4, ilustra as rotas de exposição humana ao chumbo, e os órgãos vitais onde o metal se aloja após sua absorção.³¹

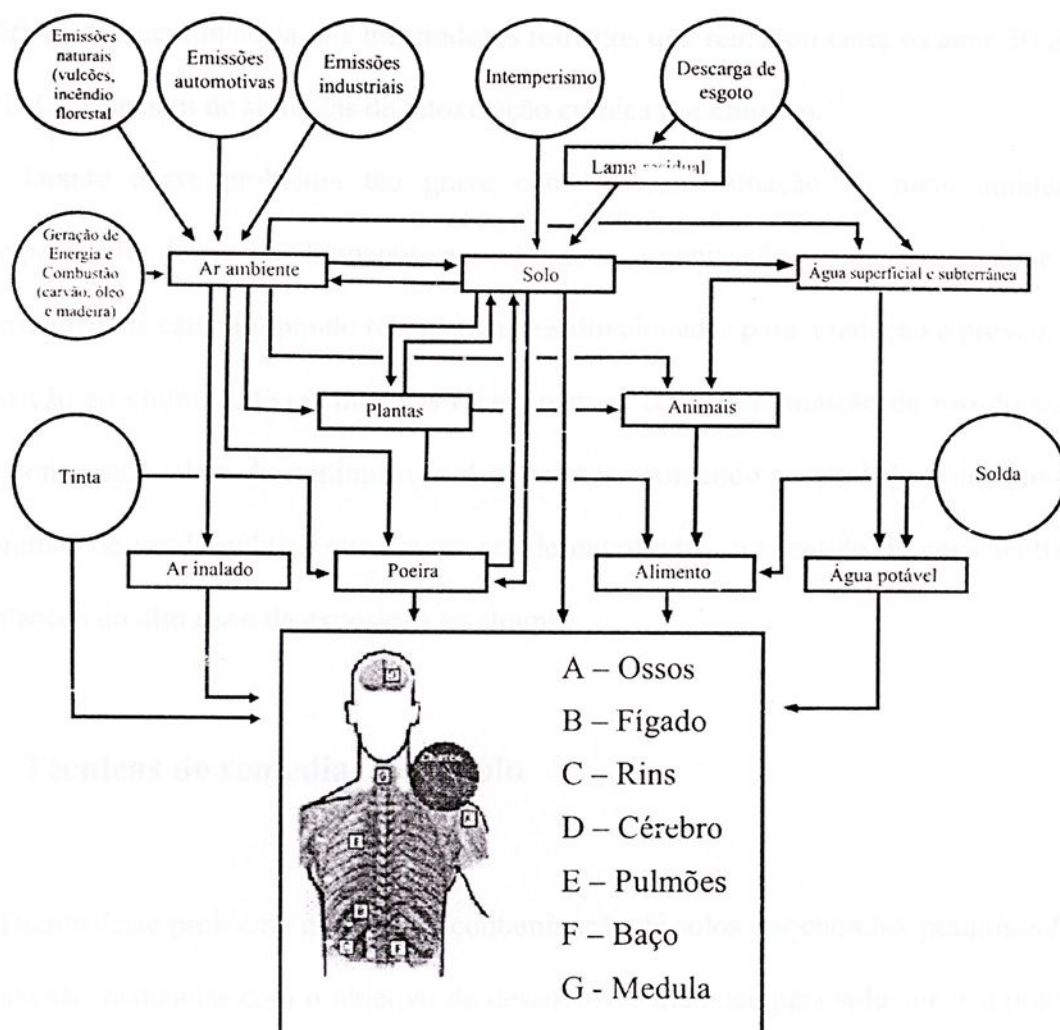


Figura 2.4: Vias de exposição humana ao chumbo durante a contaminação (Fonte modificada)³¹.

Vários registros históricos evidenciam que a gota, uma das doenças causadas pelo chumbo, foi pandêmica durante o Império Romano e que a forma saturnina da doença foi sem dúvida prevalente. Estudiosos chegam a hipotetizar que uma das prováveis causas da queda do Império Romano foi o envenenamento crônico por Pb, através da ingestão de alimentos, especialmente de vinhos contaminados, ocorrido principalmente na aristocracia romana, amante dos excessos da mesa e do copo. Existem, inclusive, claras evidências

históricas de que a maioria dos imperadores romanos que reinaram entre os anos 30 A.C. e 220 D.C. padeciam de sintomas de intoxicação crônica por chumbo.³²

Diante desse problema tão grave como a contaminação do meio ambiente e principalmente dos seres humanos por chumbo, organizações governamentais e não-governamentais estão propondo recomendações direcionadas para a redução e prevenção da exposição ao chumbo. Essas medidas relacionam-se com a diminuição do uso do metal e seus compostos, além da minimização das emissões contendo o metal. E assim promover programas de saúde pública que devem ser desenvolvidos, no sentido de conscientizar as populações do alto risco da exposição ao chumbo.

2.3 Técnicas de remediação de solo

Diante deste problema mundial de contaminação de solos por chumbo, pesquisas foram e ainda são realizadas com o objetivo de desenvolver métodos para solucionar o problema de contaminação de solos por chumbo. Entretanto, é fundamental para o sucesso das ações escolhida que as seguintes etapas sejam abordados: Identificação (inventários), Diagnóstico e Avaliação das áreas contaminadas, e, se possível, a escolha e execução da técnica de remediação das áreas contaminadas.^{3, 33}

Atualmente consideram-se três grupos de métodos de remediação de solo:

- Confinamento/isolamento da área contaminada.
- descontaminação fora do local ("on/off-site");
- descontaminação no local ("in-situ");

2.3.1 Técnica de confinamento ou isolamento da área contaminada

O método de confinamento ou isolamento da área contaminada, não se trata verdadeiramente de um processo de descontaminação, mas sim de uma solução provisória para o problema, principalmente se o contaminante for não degradável, como é o caso dos compostos de metais pesados.

Um exemplo da aplicação dessa técnica é a utilização de barreiras de apatita para o isolamento de áreas contaminadas por chumbo figura 2.5. Esta técnica é muito usada em áreas próximas a depósitos de metais pesados como o chumbo, com o objetivo de impedir a percolação desses resíduos lixivados pela água da chuva no solo, evitando assim a contaminação de uma área maior. Entretanto, essa técnica é considerada inviável para muitos países, devido ao seu alto custo, por causa da grande quantidade de apatita utilizada na formação dessas barreiras.³⁴

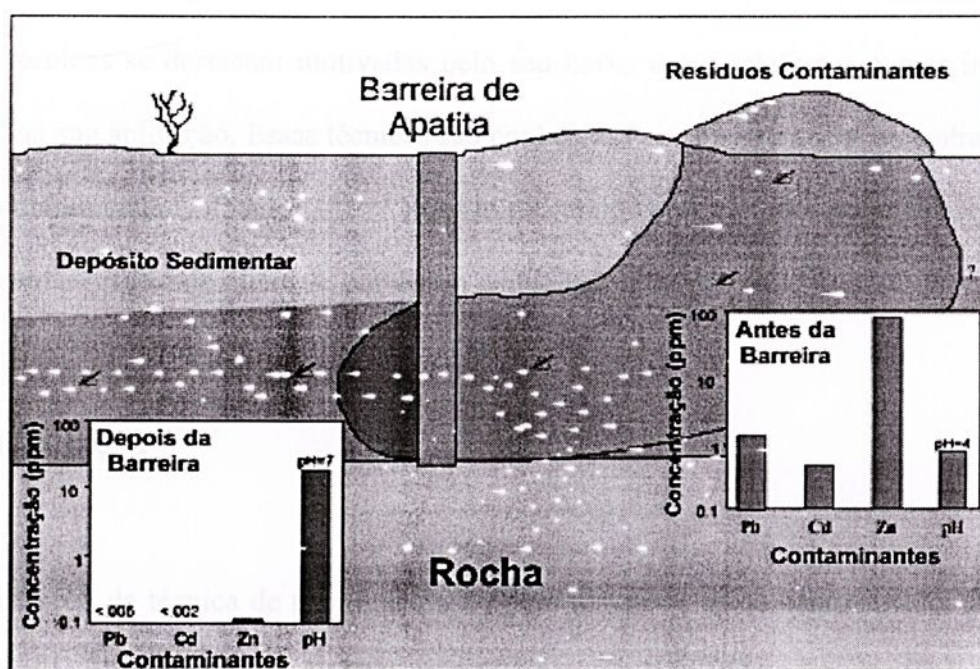


Figura 2.5: Exemplo de uma Barreira de Apatita.(fonte modificada).³⁴

2.3.2 Técnica de remediação "on/off-site"

As técnicas "on/off site" exigem a extração por escavação do solo contaminado. Este solo pode ser tratado no local ("on-site") ou em estações de tratamento ("off site"), onde são utilizados equipamentos como bioreatores e fornos para tratamentos térmicos. O solo, depois de tratado, é reposto no local de origem ou em local apropriado. Porém esta técnica é bastante dispendiosa, e corre o risco de provocar uma contaminação secundária, ou seja, a contaminação de outra área durante a remoção do solo contaminado para o local de tratamento¹⁰.

2.3.3 Técnica de remediação "in situ"

Embora existam alguns métodos de remediação "in situ" de solos contaminados com Pb, duas técnicas se destacam motivadas pelo seu baixo custo relativo e menor impacto ambiental na sua aplicação. Essas técnicas são conhecidas por Fitorremediação e através da utilização de minerais fosfatados.^{35, 36, 37} Nos últimos anos, esses métodos de remediação "in situ" despertaram grande interesse por serem ambientalmente corretos.³⁸

Fitorremediação

A utilização da técnica de fitorremediação para recuperar solos contaminados por Pb, foi introduzida primeiramente em 1983, e baseia-se na propriedade que algumas plantas



apresentam de absorver metais pesados, armazenando-os em suas raízes.^{39,40} Algumas dessas plantas pertencem às seguintes famílias: Brassicaceae (*Brassica juncea* “couve, mostarda”), Cichoriaceae (*Taraxacum officinale* “dente-de-Leão, erva caule), Asteraceae (*Helianthus annuus* “ girassol”), Myrtaceae (*herbacea Pfaffia* “eucalipto”) e Poaceae (*Zea mays* “milho”) e outras.³⁹

Esta técnica foi aplicada em 1996, em uma área industrial situada em Bayonne, Nova Jersey-USA, onde foram registrados níveis elevados de Pb no solo. Antes da aplicação da técnica de fitorremediação, a concentração de Pb no solo de superfície (0-15 cm) variava de 1.000 a 6.500 mgPb/kg, com uma média de 2.055 mgPb/kg. Após a aplicação da técnica, foi observado uma redução do Pb no solo para uma média de 960 mg/kg.³⁹

No Brasil, pesquisadores na Universidade Federal de Lavras (Ufla), utilizaram-se desta técnica, em uma área situada próxima a uma unidade industrial, localizada no município de Três Marias, na região Central de Minas Gerais. O objetivo foi de remediar esta área contaminada por chumbo e outros metais, proveniente de atividades de mineração. A proposta elaborada pela equipe de pesquisadores foi de desenvolver uma "tecnologia de recomposição florística em áreas de solos contaminados por metais pesados", na qual foram utilizadas espécies de plantas como *herbacea Pfaffia*(eucalipto) e uma crucífera, a *Brassica*.⁴¹

Utilização da técnica de imobilização de metais por minerais fosfatados

Em 1994, RUBY et al, propôs uma nova técnica de remediação de solos contaminados com chumbo. Esta técnica utiliza minerais a base de fosfatos como: apatita, hidroxiapatita,

rochas fosfáticas e outros^{29,42}. Esses minerais, em meio aquoso liberam íons $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ que reagem com os íons de Pb disponível no solo, transformando-se em um mineral quimicamente mais estável, pertencente à família da piromorfita: hidroxiapiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, fluorpiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, cloropiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ e bromopiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}]$.^{42, 43, 44, 45, 46}

As características da piromorfita natural estão descritas na figura 2.6.

▪ **Fórmula Química** - $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$

▪ **Composição** - Fosfato de chumbo e cloro. 15,7% P_2O_5 , 81,3% PbO , 2,6% Cl

▪ **Cristalografia** - Hexagonal

▪ **Classe** - Bipiramidal hexagonal

▪ **Clivagem** - Imperfeita em (10-10) e (10-11)

▪ **Dureza** - 3,5 - 4

▪ **Densidade relativa** - 6,5 - 7,1

▪ **Cor** - Verde, amarelo, amarrum

▪ **Associação** - Associada a minerais de Pb, como galena e cerussita

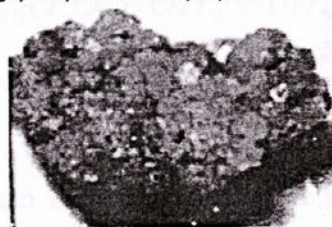


Figura 2.6: Imagem e características da piromorfita natural

Na figura 2.7, está representada a estrutura da célula unitária da cloropiromorfita, determinada através de seus dados cristalográficos.⁴⁷

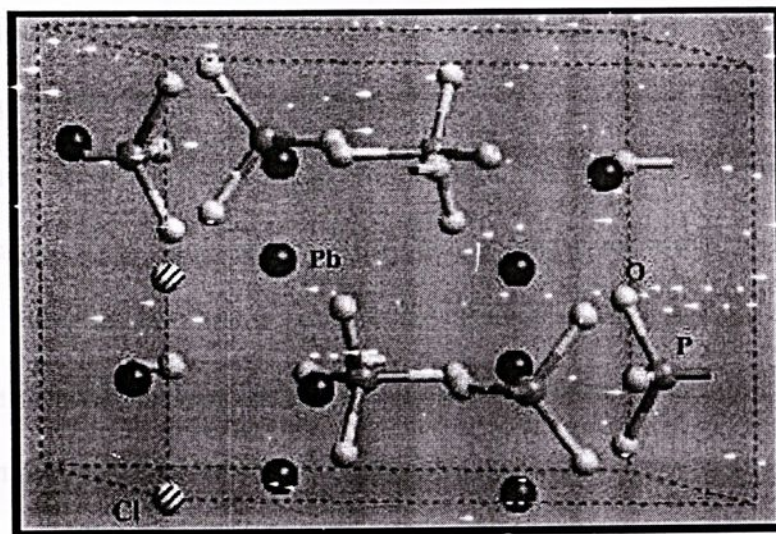
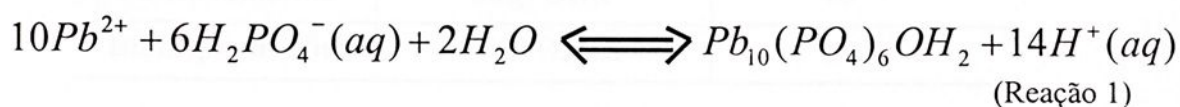
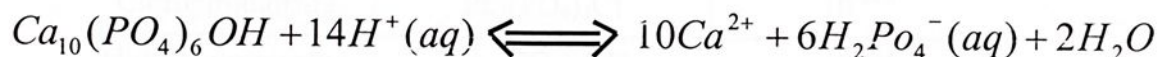


Figura 2.7: Representação de uma célula unitária do cristal piromorfita $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.⁴⁷

Dentre os minerais à base de fosfato utilizados para remediar solos contaminados por chumbo, temos os minerais de apatita como a hidroxiapatita, e sua utilização se deve a facilidade de troca dos íons de cálcio pelos íons Pb em meio aquoso, como indicado a reação 2.1⁴⁸.



Estudos realizados também demonstraram que o pH, é um fator importante que pode influenciar na eficiência da imobilização do Pb na forma do mineral piromorfita²⁹. Diante desse problema, estudos realizados recentemente em Jacksonville, Florida, mostraram que o uso em proporções adequadas de H_3PO_4 juntamente com compostos de fósforo como fosfato monocálcio $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ ou com rochas fosfáticas $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{F}_2]$, foram bastante eficientes para ajudar na redução do pH em solos temperados, proporcionando uma melhor condição para a precipitação do mineral piromorfita.⁴⁹

As constantes de solubilidade (K_{ps}) dos minerais da família da piromorfita estão descritos na Tabela 2.1, juntamente com alguns dos compostos de chumbo mais encontrados em solos contaminados pelo metal⁵. Podemos observar que os minerais da família da piromorfita é um dos minerais mais estáveis entre os compostos de chumbo encontrados na natureza.^{29,5} Desta forma a transformação do chumbo disponível no solo em piromorfita determina a redução de sua disponibilidade, reduzindo assim o risco de contaminação aos seres vivos.

Tabela 2.1: Representa os valores das constantes de solubilidade (K_{ps}) dos minerais da família da piromorfita

Mineral	Fórmula	K_{ps}
Litargírio	PbO	$10^{12,9}$
Anglesita	PbSO ₄	$10^{-7,7}$
Cerussita	PbCO ₃	$10^{-12,8}$
Cloropiromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	$10^{-84,4}$
Hidroxipiromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH	$10^{-76,8}$
Fluoropiromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ F	$10^{-71,6}$
Bromopiromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Br	$10^{-78,1}$

Muitos estudos foram conduzidos para compreender o mecanismo de imobilização do Pb através da adição de Hidroxiapatita que é formada por átomos dos elementos químicos cálcio, fósforo, oxigênio e hidrogênio, conforme sua fórmula: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ³⁸. O fósforo forma com o oxigênio o grupo fosfato, esse grupo, juntamente com a hidroxila (OH) e o cálcio, distribuem-se espacialmente segundo um arranjo em forma hexagonal figura 1.6.⁵⁰

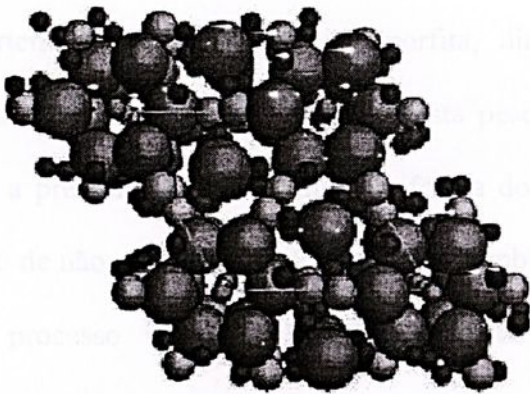


Figura 2.8: Estrutura da Hidroxiapatita⁵⁰

A estrutura dos fosfatos permite que seus constituintes sejam substituídos facilmente por uma grande variedade de metais como chumbo (Pb⁺²), cádmio (Cd⁺²), cobre (Cu⁺²), zinco (Zn⁺²), estrôncio (Sr⁺²), cobalto (Co⁺²)⁵⁰.

3 Objetivos

Avaliar a viabilidade de se utilizar materiais a base de fosfato, para remediação *in situ* de solos contaminados com Pb por meio da sua imobilização em um composto a base fósforo (P), pertencente a família da piromorfita.

4 Justificativas

Em meio a tantos problemas relacionados à contaminação do meio ambiente por metais pesados como o chumbo, pesquisas com o objetivo de minimizar os efeitos dessas contaminações estão sendo realizadas por vários grupos de pesquisadores espalhados pelo mundo. Com o objetivo de contribuir para a solução desse problema no Brasil, o trabalho aqui desenvolvido, propõe uma técnica de remediação *in-situ* de áreas contaminadas por chumbo, que utiliza minerais a base de fosfato, com intuito de imobilizar o chumbo em um mineral mais estável pertencente à família da piromorfita, diminuindo assim, a sua disponibilidade no meio ambiente. É bom ressaltar que esta pesquisa, teve como ênfase verificar qualitativamente a precipitação do chumbo na forma do mineral piromorfita. A sua escolha se deve ao fato de não provocar impactos ao meio ambiente, sendo do ponto de “vista econômico”, um processo viável, quando comparados a outras técnicas de remediação de solos já conhecidas.



5 Materiais e métodos experimentais

5.1 Materiais

Os materiais utilizados como fonte de fósforo nesta pesquisa, foram o Vidro($\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$), e o composto comercial fosfato de amônia ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), os quais em meio aquoso liberam os íons a base de fósforo (H_2PO_4)⁻ necessários para a precipitação do chumbo em piromorfita. A síntese e preparação desses materiais serão descritas a seguir.

Síntese do vidro $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

Foram preparadas composições nominais do vidro $50\text{Na}_2\text{O}-50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) a partir da fusão em forno elétrico dos reagentes comerciais Na_2CO_3 e P_2O_5 em um cadinho de platina a 1100°C por 30 minutos. A taxa de aquecimento foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 400°C , mantendo-se a mistura nesta temperatura por 30 minutos, e finalmente de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1100°C . O patamar inicial de 400°C , foi determinado com o objetivo de calcinar eventuais resíduos orgânicos e evitar perdas de material durante a liberação de CO_2 . Ao final da fusão o líquido foi vertido sobre uma placa de aço e submetido a um resfriamento rápido, obtendo-se ao final o vidro desejado.

Devido a sua hidrosopicidade, o vidro ($\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$) obtido foi imediatamente moído em almofariz de ágata, até atingirem partículas com dimensões de aproximadamente

1mm e encerrados em embalagens hermeticamente fechados para evitar o contato com a umidade do ar.

5.2 Métodos de caracterização

Os métodos utilizados para a caracterização e monitoração da mineralização da Piromorfita, foram a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raio-X (XRD), com destaque para a primeira técnica, a qual ainda não foi reportado a sua utilização em trabalhos direcionados à identificação da piromorfita em solos.

Raios-X

A descoberta do Raios-X se deu no ano de 1895 pelo físico alemão Roentgen⁵¹, da Universidade de Wurzburg na Alemanha. Foi somente em 1912 que Van Laue⁵¹, utilizando a teoria eletromagnética previu teoricamente que os raios-X podiam ser difratados pelos cristais. Pouco depois, em 1913, os físicos ingleses Sir W.H. Bragg e seu filho Sir W.L. Bragg, determinaram experimentalmente a constante de rede do reticulado cristalino de alguns cristais utilizando a difração de Raios-X.⁵²

Bragg demonstrou que se um feixe de Raios-X, com uma dada frequência, incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. As vibrações destes elétrons emitirão Raios-X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados, como em um reticulado cristalino e a radiação tiver comprimento



da ordem da distância entre os planos cristalinos desse material, poderá ocorrer interferência construtiva em certas direções e destrutivas em outras.^{51,52}

A figura 5.1, mostra um feixe monocromático de Raios-X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

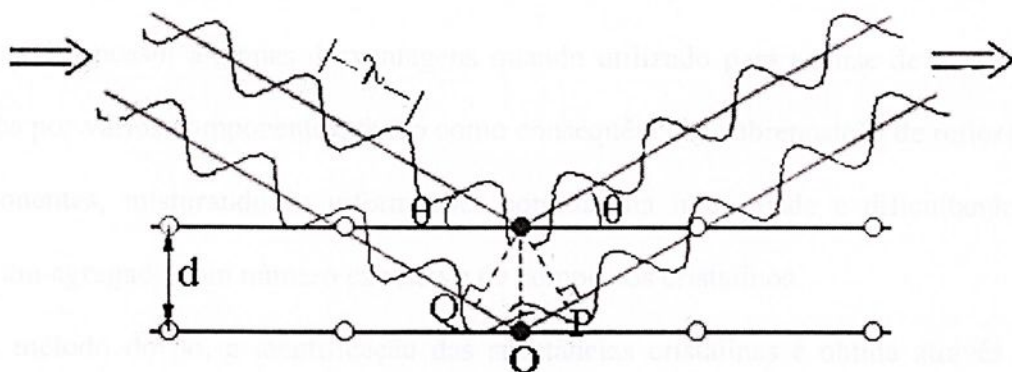


Figura 5.1: Difração de raios X por um cristal.

De acordo com Bragg, só ocorrerá interferência construtiva se a distância extra percorrida pelo feixe difratado no segundo plano de átomos, for múltiplo inteiro de λ , como representado na equação 5.1. Esta equação ficou conhecida como a Lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg.⁵¹

$$PO + OQ = n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 5.1})$$

Em 1916, na Alemanha, Debye e Scherrer⁵¹ desenvolveram um novo método de difração de raios-X denominado por método de pó. Este método estuda a difração de um feixe de raios-X monocromático por uma amostra na forma de pó.

No estudo através do método do pó, a amostra é pulverizada, fixada a um porta-amostra usando normalmente uma pasta (graxa de silicone) e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. Porém, este método também possui algumas desvantagens quando utilizado para análise de materiais constituídos por vários componentes, tendo como consequência à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos.

No método do pó, a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos. Com tal método, pode-se executar vários tipos de estudos como, transformação de fase com relação a estrutura cristalina, estudo da variação do parâmetro de rede como função da porcentagem de impurezas, determinação de estruturas cristalinas, identificação de fases cristalinas e materiais amorfos.

Atualmente os modernos difratômetros permitem a coleta de dados, que são armazenados no computador, permitindo a aplicação da difração no refinamento de estruturas cristalinas e quantificação de compostos polifásicos.

Para as medidas de raios-X realizadas neste trabalho, foram usadas amostras na forma de pó, e realizadas em um equipamento da marca Rigaku Rotaflex RU200B, com anodo rotatório e radiação CuK_{α} . Essas medidas foram obtidas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos, USP e Laboratório de Cristalografia do



Instituto de Física da USP, Campus de S.Paulo. Os resultados obtidos por este método, foram comparados com dados cristalográficos dos minerais hidroxipiromorfita e cloropiromorfita, usando como referência a base de dados JCPDS, representados pelas tabelas 5.1, e 5.2 respectivamente.

Tabela 5.1: Dados cristalográficos da hidroxipiromorfita, referente a base de dados JCPDS:

FOSFATO DE CHUMBO					
Hidroxipiromorfita $Pb_5(PO_4)_3OH$ – N° 8-259					
Ângulo 2θ	Intensidade (%)	Famílias dos planos (h k l)	Ângulo 2θ	Intensidade (%)	Famílias dos planos (h k l)
17.978	18	1 1 0	46.158	18	2 1 3
20.736	25	2 0 0	47.887	16	3 2 1
21.604	40	1 1 1	48.706	10	3 0 3
23.966	10	0 0 2	48.761	14	4 1 0
26.110	20	1 0 2	49.041	20	0 0 4
27.593	30	2 1 0	52.649	<1	1 1 4
30.115	100	2 1 1	53.750	<1	2 0 4
31.339	40	3 0 0	54.935	<1	4 1 2
31.866	<1	2 0 2	55.078	<1	5 0 1
36.357	<1	2 2 0	57.089	6	4 2 0
37.916	<1	3 1 0	57.166	8	2 1 4
39.837	4	3 0 2	59.387	6	3 0 4
40.719	10	1 1 3	59.471	8	5 0 2
42.235	6	4 0 0	60.197	6	5 1 0
44.005	18	2 2 2	61.660	10	5 1 1
45.305	14	3 1 2			

Tabela 5.2: Dados cristalográficos da cloropiromorfita referente a base de dados JCPDS:

FOSFATO DE CHUMBO					
Cloropiromorfita $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ – N° 19-701					
Ângulo 2 θ	Intensidade (%)	Famílias dos planos (h k l)	Ângulo 2 θ	Intensidade (%)	Famílias dos planos (h k l)
17.760	8	1 1 0	46.358	20	2 1 3
20.494	20	2 0 0	47.436	25	3 2 1
21.498	45	1 1 1	48.211	20	4 1 0
24.231	8	0 0 2	48.901	25	4 0 2
26.346	25	1 0 2	49.698	10	0 0 4
27.249	35	2 1 0	53.177	2	1 1 4
29.909	100	2 1 1	53.512	2	3 1 3
30.178	100	1 1 2	54.301	2	2 0 4
30.971	60	3 0 0	54.651	4	4 1 2
35.936	2	2 2 0	56.289	8	4 2 0
36.805	2	2 1 2	56.667	6	3 3 1
39.745	6	3 0 2	57.596	6	2 1 4
41.088	16	1 1 3	59.471	4	5 1 0
41.744	8	4 0 0	59.725	8	3 0 4
43.848	35	2 2 2	60.024	6	3 2 3
45.138	18	3 1 2	60.941	8	5 1 1
45.715	10	3 2 0	61.119	10	3 3 2

Espectroscopia no Infravermelho

A radiação no infravermelho foi descoberta por Herschel em 1800⁵³, mas foi por volta de 1900 que Coblenz⁵³ obteve espectros de absorção no infravermelho em grande número de compostos orgânicos em estados sólidos, líquidos e vapor. Porém, o grande avanço na espectroscopia no infravermelho, ocorreu somente a partir da década de 1960, com o desenvolvimento dos instrumentos interferométricos utilizando transformadas de Fourier.

A espectroscopia no infravermelho é uma importante técnica para se obter informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas. A técnica

de infravermelho está baseada em vibrações moleculares, e estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. No caso de moléculas, a região espectral, onde estas transições são observadas, depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Porém a energia total de uma molécula é igual a soma das energias desses níveis: $E_T = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$, sendo a última só no caso de moléculas em fases gasosas.^{53,54}

Devido às diferenças de energias entre esses níveis, os quais nos permite considerá-los separadamente, isto é, cada tipo de espectro possa ser estudado indiferente das interações entre eles. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (em casos particulares também no infravermelho longínquo). As análises das diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados. Porém, serão abordados somente os fundamentos relacionados a espectroscopia na região do infravermelho, a qual foi utilizada como umas das técnicas de caracterização neste trabalho.⁵³

No infravermelho, a interação de radiação eletromagnética com o movimento vibracional das estruturas moleculares, origina o espectro vibracional no infravermelho. A maneira usual de se observar os espectros vibracionais no infravermelho, é por absorção.

A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação multiplicada pela constante de Planck ($E = h\nu$) tenha o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, onde esse processo envolva uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética. Porém, nem todas as vibrações moleculares provocam absorção no infravermelho, pois para que ocorra a absorção, é necessário que haja variação do momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$) durante essa vibração.



Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devido a variação periódica de seu momento de dipolo elétrico ($\vec{\mu}$), sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à oscilação do dipolo. Assim, desde que o momento de dipolo ($\vec{\mu}$), ou uma de suas três componentes, possa oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. O momento de dipolo é determinado pela configuração nuclear e quando a molécula vibra o momento de dipolo pode sofrer variação.

Um fator importante que se deve levar em conta para se obter uma absorção de uma amostra no infravermelho, está relacionado aos tipos de vibrações moleculares dos átomos dos elementos que compõem a amostra. Os dois principais tipos de vibrações moleculares são as deformações axiais (*stretching*) e as deformações angulares (*bending*). Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angulares correspondem a variações do ângulo de ligação.

Tomemos como exemplo uma molécula de CO_2 , onde duas vibrações com deformações axiais são possíveis, uma simétrica e outra assimétrica, como mostra a figura 5.2.

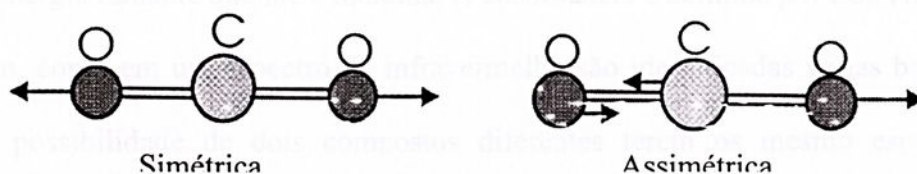


Figura 5.2: Exemplos de modos de vibrações simétrica e assimétrica na molécula de CO_2 .

Neste exemplo, se calcularmos a resultante do momento de dipolo da molécula CO_2 para a vibração com deformação axial simétrica da molécula, esta resultante seria nula,

conseqüentemente, o modo de vibração de deformação axial simétrico dessa molécula não é ativo no infravermelho. O mesmo não acontecendo com a deformação assimétrica.

Os instrumentos usados nas medidas das vibrações moleculares (espectros) são chamados de espectrofotômetro de infravermelho. Os equipamentos mais atuais têm seu funcionamento baseado na interferometria para produzir o espectro, e esta técnica é chamada de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados obtidos pelas análises realizadas no espectrofotômetro de infravermelho são registrados na forma de um gráfico, o qual define a absorção em função da frequência ou do comprimento de onda. A localização das bandas (ou picos) de absorção no infravermelho podem ser especificadas em unidades relacionadas com a frequência, pelo número de onda ($\bar{\nu}$) ou pelo comprimento de onda (λ), dada pela equação 5.2.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

(equação 5.2)

As intensidades destas bandas ou picos são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que lhe é incidida. A absorbância é definida por $\text{Log}(1/T)$.

Assim, como em um espectro de infravermelho são identificadas várias bandas de absorção, a possibilidade de dois compostos diferentes terem os mesmo espectros é mínima, devido as suas ligações químicas.

Para as medidas de espectroscopia na região do infravermelho realizadas neste trabalho, foi utilizado um espectrômetro à Transformada de Fourier (FTIR), da marca



Nicolet, modelo Nexus 670, existente no Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, campus de Ilha Solteira da UNESP. Como referência para os resultados obtidos no infravermelho, inicialmente foi obtido um espectro de transmissão no infravermelho de uma amostra da piromorfita natural, adquirida junto ao Museu de Geologia da USP (Fig. 1.4) – campus São Paulo. A preparação da amostra para análise no infravermelho, foi feita obedecendo ao processo padrão, sendo a amostra dissolvida em KBr, com razão entre massa [amostra/KBr]=1:200, em seguida esta mistura foi pulverizada em um almofariz de ágata e posteriormente prensada na forma de pastilha em um anel de metal com uma pressão de 10 MPa, sendo a medida realizada a temperatura ambiente.

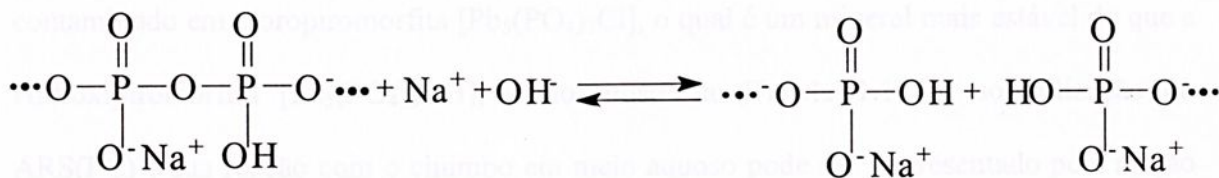
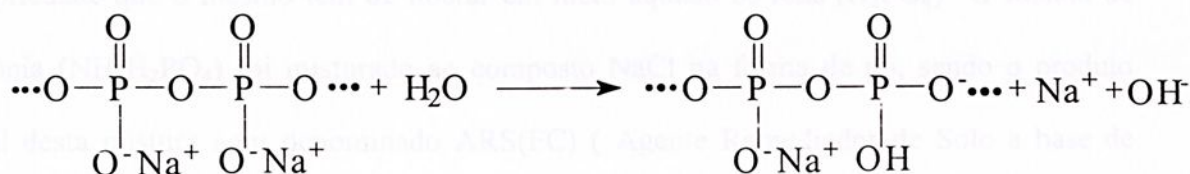
5.3 Métodos experimentais

Este trabalho visou verificar qualitativamente a transformação do Pb em piromorfita, sendo o mesmo dividido em três etapas. Na primeira etapa (ETAPA I), foi utilizado como fonte de fósforo, o vidro ($\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$), o qual foi aqui denominado por ARS (Agente Remediador de Solos). Nesta etapa, como já foi mencionado, foram estudados os efeitos do ARS sobre amostras de PbO puro, amostras de solo virgem (nominalmente não contaminada com chumbo) e com amostras de solo contaminada retirada do pátio do setor metalúrgico da AJAX. As amostras de solo virgem utilizadas nesta etapa e na etapa II foram retiradas de um perfil de solo correspondente a aproximadamente três metros de profundidade, localizada a jusante da barragem de Ilha Solteira, margem direita do Rio Paraná, pertencente à Fazenda de pesquisa Animal da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP, um local onde uma grande quantidade de solo foi removida para uma



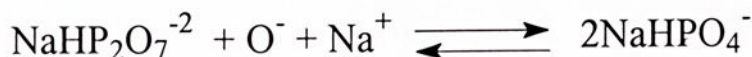
futura construção de aterros, sendo o subsolo constituído de latossolo vermelho. Esta profundidade foi estabelecida com objetivo de se obter uma amostra de solo que não apresentasse concentração nominal de chumbo. A utilização dessas amostras de solos com adição de PbO, teve como objetivo de se obter um solo contaminado artificialmente com Pb, com o intuito iniciar os estudos dos efeitos do vidro – Na₂O-P₂O₅ – (ARS) na transformação do chumbo no mineral piromorfita. A utilização do ARS, está baseada em um estudo laboratorial⁵⁵, o qual reporta que o vidro – Na₂O-P₂O₅ – em meio aquoso dissolve-se liberando os íons (H₂PO₄)⁻, os quais reagem com o Chumbo disponível no solo, precipitando-se em hidroxipiromorfita [Pb₅(PO₄)₃OH]. A solubilização do vidro – Na₂O-P₂O₅ – e sua reação com o chumbo em meio aquoso é representado pelas reações 5.1 a 5.3.

55

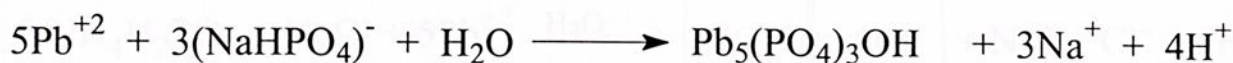


(Reação 5.1)

Reescrevendo a reação 2 obtemos a seguinte equação de equilíbrio.



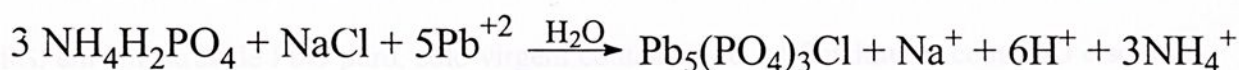
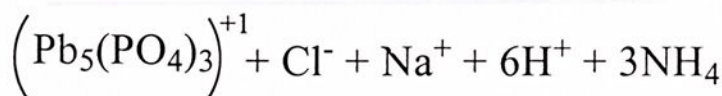
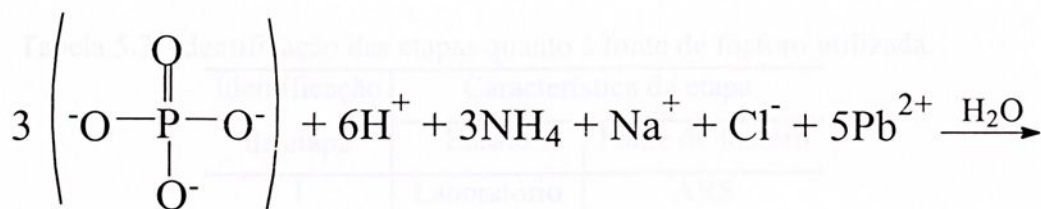
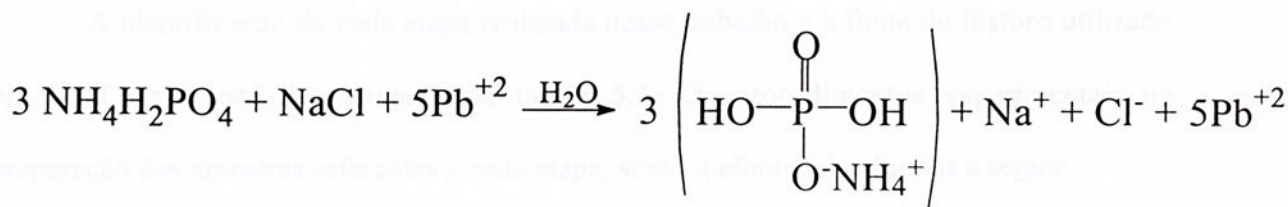
(Reação 5.2)



(Reação 5.3)

A quantidade de ARS, utilizada nesta etapa, foi calculada em função da quantidade de fósforo(P) necessária para a transformação total do chumbo nas amostras de PbO puro, solo virgem contaminado artificialmente com PbO e da amostra de solo contaminado coletado no pátio da AJAX em hidroxipiromorfita.

Visando evitar os custos envolvidos na produção do vidro - $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, o ARS, nas ETAPAS II e III, este foi substituído por uma fonte de fósforo comercial que é o fosfato de amônia ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), o qual apresentou ser um material alternativo. Isso se deve a propriedade que o mesmo tem de liberar em meio aquoso os íons (H_2PO_4)⁻. O fosfato de amônia ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) foi misturado ao composto NaCl na forma de pó, sendo o produto final desta mistura aqui denominado ARS(FC) (Agente Remediador de Solo a base de Fosfato Comercial). O objetivo desta mistura, foi de se obter em meio aquoso a liberação dos íons de Cl^- necessários para a transformação de chumbo disponível no solo contaminado em cloropiromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$], o qual é um mineral mais estável do que a Hidroxipiromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$], como mostra a (Tabela 1.1). A solubilização do ARS(FC) e sua reação com o chumbo em meio aquoso pode ser representado pela reação 5.4.



(Reação 5.4)

Na Segunda etapa (ETAPA II), foram realizados ensaios em laboratório com amostras de PbO puro e amostras de solo virgem contaminadas artificialmente com PbO, e as quantidades de ARS(FC) utilizadas, foram calculadas em função da quantidade do fósforo(P) necessária para a transformação total do chumbo existente nas amostras em Cloropiromorfita – $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$.

Posteriormente, a terceira etapa (ETAPA III) foi desenvolvida através de uma aplicação *in-situ*, em uma área piloto de 100 m², situada no pátio do setor metalúrgica da Indústria Acumuladores AJAX Ltda, na qual foi também utilizada como fonte de fósforo o ARS(FC).

A identificação de cada etapa realizada nesse trabalho e a fonte de fósforo utilizado em cada uma, esta representado na tabela 5.3. Os procedimentos experimentais na preparação das amostras referentes a cada etapa, serão melhores detalhados a seguir.

Tabela 5.3: Identificação das etapas quanto à fonte de fósforo utilizada.

Identificação da etapa	Característica da etapa	
	Ensaio	Fonte de fósforo
I	Laboratório	ARS
II	Laboratório	ARS(FC)
III	<i>In situ</i>	ARS(FC)

5.3.1 ETAPA I

Nesta etapa foram realizados ensaios em laboratório utilizando como fonte de fósforo o ARS, em amostras de PbO puro, solo virgem contaminado artificialmente com PbO e solo coletado no pátio do setor industrial da Acumuladora AJAX. As quantidades de matérias utilizados em cada ensaio está descrito na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Identificação dos ensaios realizados na etapa I.

Tipos de tratamentos				
	Identificação das amostras	Massa de ARS (g)	Massa de PbO (g)	Massa de Solo (g)
Mistura do ARS em solução aquosa de PbO	I	0,405	0,0740	-
	II	0,405	0,7410	-
	II	0,405	0,2010	-
Mistura do ARS com solo virgem contaminado artificialmente em solução aquosa de PbO	Lote A	-	-	100
	Lote B	14,8	-	100
	Lote C	14,8	5	100
Mistura do ARS em solução aquosa com amostra de solo do setor metalúrgico da indústria de Acumuladores AJAX.	AJAX + ARS	2	-	100

Mistura do ARS em solução aquosa de PbO

Para o estudo da ação do ARS sobre o óxido de chumbo foram preparados três ensaios. O primeiro ensaio (Amostra I), compreendeu na mistura em solução aquosa (50 ml) de PbO e o vidro ARS, com excesso de ARS em função da quantidade de fósforo necessário para precipitação do chumbo na existente na amostra de PbO no mineral hidroxipiromorfita, $Pb_5(PO_4)_3OH$, o segundo ensaio (Amostra II), em proporções estequiométricas e o terceiro ensaio (Amostra III), com excesso de Pb existente no PbO em função da quantidade de fósforo existente no ARS. Todas as três amostras foram mergulhadas em 50ml de H_2O destilada, em um béquer de Pirex, e reservado para reação por 30 dias. As quantidades utilizadas nos diferentes ensaios estão dispostas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Quantidades utilizadas de PbO e ARS nos ensaios das amostra I, II e III.

Amostras	Massa de PbO (g)	Massa de ARS (g)
Amostra I	0,0740	0,0405
Amostra II	0,7410	0,0405
Amostra III	2,0100	0,0405

Passado esse período de reação, notamos a formação de um pó branco, os quais foram analisados pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho, e difratometria de raios-X.



Mistura do ARS com solo virgem contaminado artificialmente em solução aquosa de PbO.

Diante dos resultados obtidos com o PbO+ARS, passamos então a estudar a reação do ARS em solos contaminados artificialmente com Pb. Utilizamos uma amostra de solo o qual não apresentou contaminação por Pb, aqui denominado solo virgem. A quantidade de ARS foi calculada supondo a transformação total do Pb existente na amostra de PbO, misturado no solo em hidroxipiromorfita. Esta amostra de solo foi secada e peneirada em uma peneira de malha ~1 mm, com o objetivo de se retirar restos orgânicos existentes. Em seguida a amostra foi fracionada em 3 lotes de 100 g cada um, os quais foram denominados de A, B e C. O lote A foi reservado para referência. O lote B foi misturado com 14,8 g de ARS diluído em 100 ml de H₂O destilada em um béquer de Pirex e reservado para reação. O lote C foi misturado com 5g de PbO pulverizado em almofariz e submetido à mesma solução de 14,8 g de ARS. Os lotes B e C foram reservados durante 30 dias. Após o período de incubação, as parcelas foram preparadas para análises. As amostras B e C foram novamente submetidas à secagem numa estufa a 104°C durante 24 horas. Após a secagem, as amostras B e C, juntamente com a mostra A foram dispersas em um almofariz de porcelana, e colocadas em um béquer de Pirex com bromofórmio-CHBr₃- ($d=2,81\text{g/cm}^3$) e levadas ao ultra-som da marca CLEANER T-14, para uma melhor dispersão dos grãos. Em seguida as amostras juntamente com o bromofórmio foram colocadas em funis de decantação, com objetivo de obter a separação por densidade dos minerais mais densos que o bromofórmio de acordo com a figura 5.3.

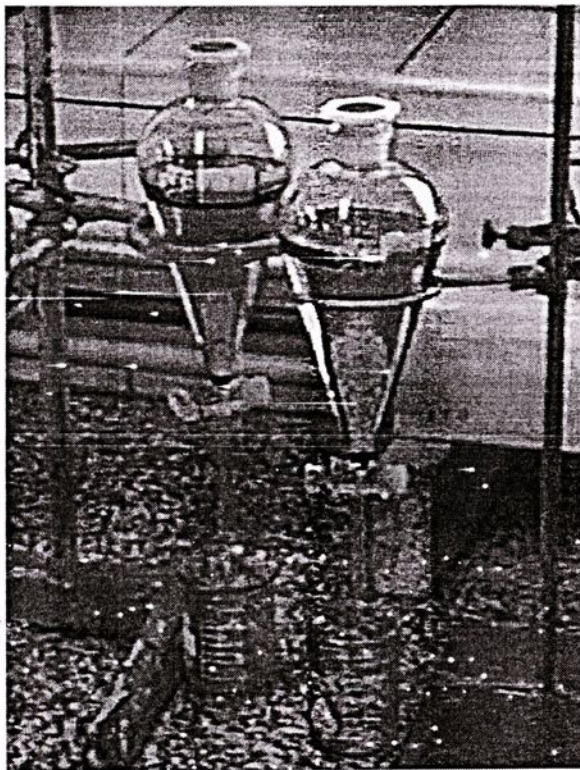


Figura 5.3: Decantação das amostras de solo por densidade utilizando o bromofórmio.

Os minerais decantados foram lavados com água destilada e postos novamente a secar em estufa a 40°C, durante 24 horas. Posteriormente, à parte ferromagnética dos minerais decantados, foram separados usando-se um ímã. A parte não magnética passou por um processo de separação visual usando-se um microscópio óptico, onde foram separados grãos identificados como piromorfita suficiente para análise de Espectroscopia de infravermelho. A identificação do mineral no microscópio foi feita levando em conta a sua cor e sua forma pontiaguda, características de um mineral que acaba de ser precipitado. O restante da amostra foi pulverizado em um almofariz de ágata em partículas menor do que 38 μ m. Alíquotas deste material foram separadas para análise de difratometria de raios-X. A figura 5.4, ilustra os procedimentos para preparação das amostras, até que as mesmas

foi verificar se o ARS teria a mesma eficiência em uma amostra de solo contaminado coletada no pátio do setor metalúrgico da Indústria de Acumuladores AJAX. A determinação da concentração de chumbo na amostra, e foi realizada pelo método de absorção de atômica utilizando um extrato ácido, e foi determinado em um espectrofotômetro da marca Varian 10 Aplus, pertencente ao laboratório de análise química da indústria Acumuladores AJAX, a qual apresentou uma concentração de 13000ppm de Pb

Inicialmente, foi utilizada uma amostra de 100g solo, a qual foi denominada (AJAX+ARS). Esta amostra foi colocada em reação durante 30 dias com 2g de ARS diluído em H_2O . A quantidade de ARS utilizada foi de uma estequiometria de 5:1 em relação à concentração de chumbo, existente na amostra. Esse procedimento foi adotado devido à afinidade que os íons $(H_2PO_4)^-$ possuem com outros íons contidos no solo, podendo assim prejudicar a precipitação da piromorfita desejada. Em seguida a amostra foi reservada por trinta dias. Após o período de encubação, a amostra passou pelo mesmo processo de separação utilizado na amostra de solo virgem contaminada artificialmente com PbO , e em seguida foi analisada no infravermelho e difração de Raios-X.

5.3.2 ETAPA II

Nesta etapa foram realizados ensaios em laboratório utilizando como fonte de fósforo o ARS(FC), em amostras de PbO puro, amostra de solo contaminado artificialmente com PbO . As quantidades de matérias utilizados em cada ensaio está descrito na tabela 5.6.



Tabela 5.6: Identificação dos ensaios realizados na etapa II.

Tipos de tratamentos				
	Identificação das amostras	Massa de ARS (g)	Massa de PbO (g)	Massa de Solo (g)
Mistura do ARS(FC) em solução aquosa de PbO.	ARS(FC)+PbO	4,694	3	-
Mistura do ARS(FC) com solo virgem contaminado artificialmente em solução aquosa de PbO.	Solo virgem + ARS(FC)+ bO	0,44	0,285	50

Mistura do ARS(FC) com solução aquosa de PbO

Nesta parte do trabalho, foi utilizada uma amostra composta de 4,694g de ARS(FC) 3g de PbO. Estas alíquotas de ARS(FC) e PbO foram estequiometricamente calculadas em função do chumbo existente no PbO e a quantidade de P para a precipitação do mineral piromorfita. Em seguida a amostra foi submetida a uma reação em meio aquoso durante trinta dias. Após este período de reação, a mesma passou pelo processo de preparação para análise no infravermelho, obedecendo à metodologia aplicada nas amostras de PbO+ARS.

Mistura do ARS(FC) com solo virgem contaminada artificialmente com PbO.

Para esta parte do trabalho, foi utilizada uma amostra de 50g de solo virgem, sendo a mesma referente ao lote da amostra utilizada na ETAPA I. A esta amostra foi adicionado 0,285g de PbO puro pulverizado em um almofariz de ágata, e 0,44g de ARS(FC) diluído

em 100ml de H_2O . Em seguida, a amostra foi reservada durante trinta dias. A metodologia utilizada na preparação da amostra para análise no infravermelho e pela difração de raios-X, foi a mesma utilizada nas amostras de solo virgem contaminadas artificialmente com PbO e tratadas com ARS, referente a ETAPA I.

5.3.3 ETAPA III

Frente a todos os resultados laboratoriais alcançados, os quais comprovaram que a ação do ARS e do ARS(FC) em solos contaminados com chumbo promoveram a cristalização do mineral Hidroxipiromorfita e Cloropiromorfita respectivamente, passamos para a aplicação do processo de remediação *in situ*, utilizando como fonte de fósforo o ARS(FC). As quantidades de $(NH_4H_2PO_4)$ e NaCl, utilizadas para se obter o ARS(FC) nesta etapa foram 140kg e 20kg respectivamente, as quais foram processadas em um moinho de bola no Laboratório de Engenharia Civil da CESP de Ilha Solteira figura 5.5, durante um tempo de 30 minutos, obtendo assim um produto final homogêneo e com uma menor granulometria. A redução dos tamanhos dos grãos se deve ao objetivo de tentar acelerar sua dissolução em meio aquoso, favorecendo assim a liberação dos íons $(H_2PO_4)^-$ necessários para a precipitação do chumbo no mineral cloropiromorfita $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$.



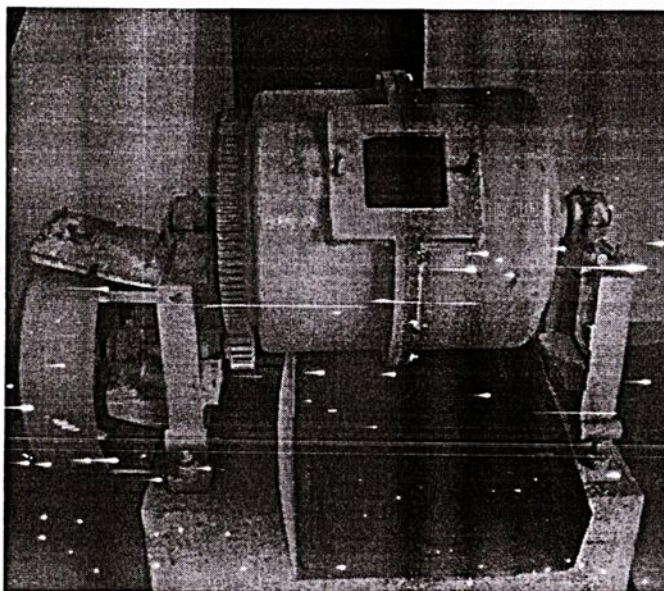


Figura 5.5: Moinho de bolas utilizado no processamento do ARS(FC).

Esta etapa foi realizada em uma área piloto experimental com 100 m^2 , a qual foi dividida em 16 sítios de mesma dimensão ($2,5\text{m} \times 2,5\text{m}$). Em cada sitio foi feito uma análise para determinação da concentração de chumbo nas amostras, em duas profundidades, sendo de 0 a 2cm e 0 a 20cm. Foi constatada uma expressiva variação na concentração de chumbo, chegando a 5300 ppm em um sítio, em um outro sitio próximo, a concentração de Pb foi de 370 ppm. A figura 5.6, ilustra o mapa da área experimental, onde estão indicadas as concentrações de chumbo nas diferentes profundidades. As concentrações de chumbo das amostras foram determinadas, usando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Varian 10 Aplus, pertencente ao laboratório de análise química da indústria Acumuladores AJAX,

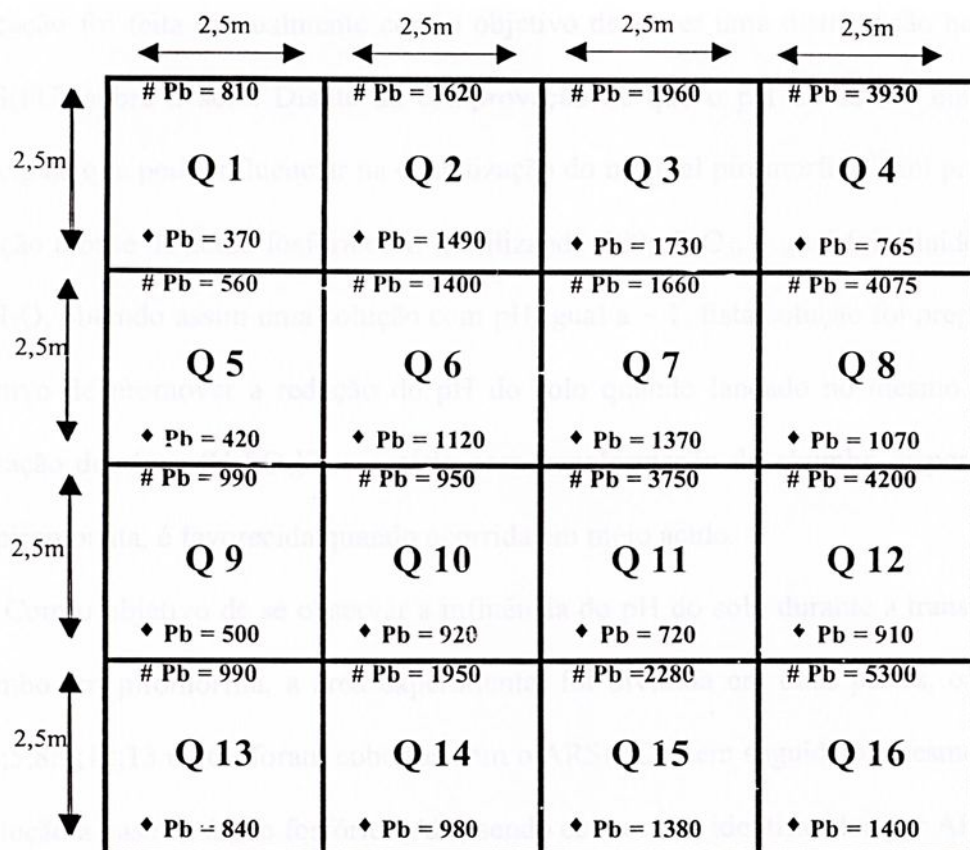


Figura 5.6: Mapeamento dos sítios em relação à concentração de Pb. (#) - concentração referente à profundidade de 0 a 2 cm. (♦) - Concentração referente à profundidade de 0 a 20 cm.

Devido a não homogeneidade da concentração de chumbo apresentado na área determinada para essa etapa do trabalho como ilustra a figura 5.6, a quantidade de ARS(FC) a ser aplicada em cada sítio foi determinada tomando como referência a concentração de chumbo apresentado no sítio 16, o qual apresentou maior concentração do metal, a onde foi determinado a aplicação de 10kg de ARS(FC) em cada sítio. Essa quantidade de ARS(FC) utilizada para remediação foi de uma proporção de 5:1 em relação a quantidade de fósforo necessário para transformação do chumbo existente no solo em piromorfita, sendo a mesma proporção estabelecida para a amostra de solo coletado no pátio do setor metalúrgico da indústria de Acumuladores AJAX remediado com ARS. A

aplicação foi feita manualmente com o objetivo de se ter uma distribuição homogênea do ARS(FC) sobre o solo. Diante da comprovação de que o pH do solo é um dos fatores principais que pode influenciar na cristalização do mineral piromorfita,⁴⁹ foi preparada uma solução a base de ácido fosfórico(AF), utilizando 500g P_2O_5 , o qual foi diluído em 8 litros de H_2O , obtendo assim uma solução com pH igual a ~ 1 . Esta solução foi preparada com o objetivo de promover a redução do pH do solo quando lançado no mesmo, visto que a liberação dos íons $(H_2PO_4)^-$ necessário para transformação do chumbo disponível no solo em piromorfita, é favorecida quando ocorrida em meio ácido.

Com o objetivo de se observar a influência do pH do solo durante a transformação do chumbo em piromorfita, a área experimental foi dividida em duas partes, onde os sítios (1;4;5;8;9;12;13 e 16), foram cobertos com o ARS(FC) e em seguida os mesmos receberam a solução a base de ácido fosfórico(AF), sendo os mesmos identificados por ARS(FC) + AF. Os sítios (2;3;6;7;10;11;14 e 15) receberam somente a aplicação do ARS(FC).

Em seguida todos os sítios foram molhados até que todo o ARS(FC) fosse dissolvido e penetrasse no solo, ficando determinado que o local em tratamento permanecesse sempre úmido durante o período de 30 dias, com o objetivo de facilitar a movimentação dos íons $(H_2PO_4)^-$ e a cristalização da cloropiromorfita. A figura 5.7, mostra flagrantes da aplicação da técnica de remediação *in situ* por imobilização do Pb.

A figura 5.8, mostra a identificação dos sítios após a aplicação das produtos

ARS(FC) e ARS(FC) + AF



Figura 5.7: A) Aplicação do ARS(FC); B) Aplicação do Ácido Fosfórico (AF); C) Aplicação de água.

A figura 5.7(A) mostra o processo quando o ARS(FC) é lançado nos sítios, no qual tomou-se cuidado para que a cobertura do solo com o ARS(FC) fosse homogênea. A figura 5.7(B) mostra o momento em que a solução de ácido fosfórico foi lançada ao solo, e a figura 5.7(C), mostra os sítios sendo molhados, procedimento esse que se repetiu diariamente durante trinta dias consecutivos.

A figura 5.8, mostra a identificação dos sítios após a aplicação dos produtos ARS(FC) e ARS(FC) + AF

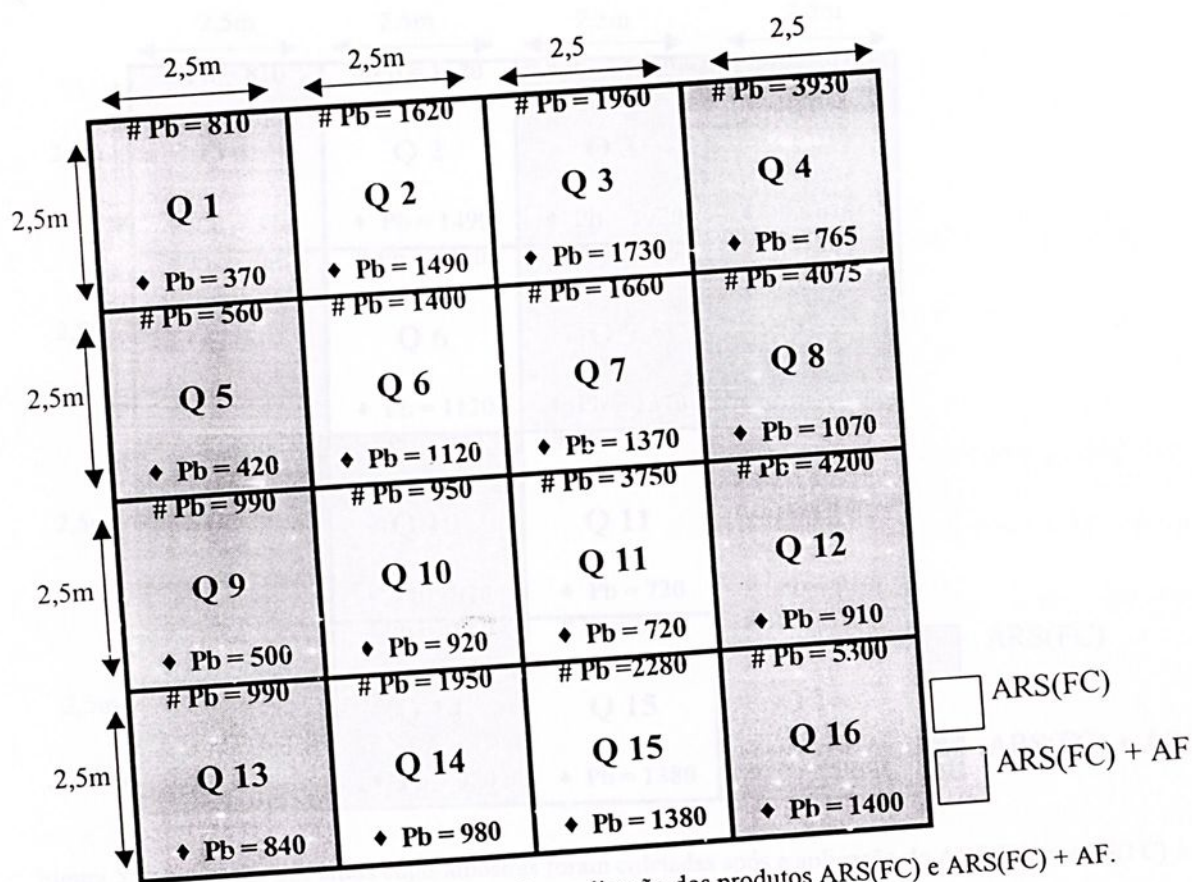


Figura 5.8: Identificação dos sítios após a aplicação dos produtos ARS(FC) e ARS(FC) + AF.

Foram realizadas duas coletas das amostras, sendo uma após 30 dias e a outra após 100 dias da aplicação do ARS(FC). Foram coletadas amostras de oito sítios, nas profundidades de 0 a 2cm e 0 a 20cm de cada sítio, sendo que quatro deles (3;7;9 e 14) foram remediados somente com ARS(FC) e os outros quatro sítios (4;8;9 e 13) remediados com ARS(FC)+AF. Na figura 5.9, estão indicados os sítios nos quais foram realizadas as coletadas amostras.

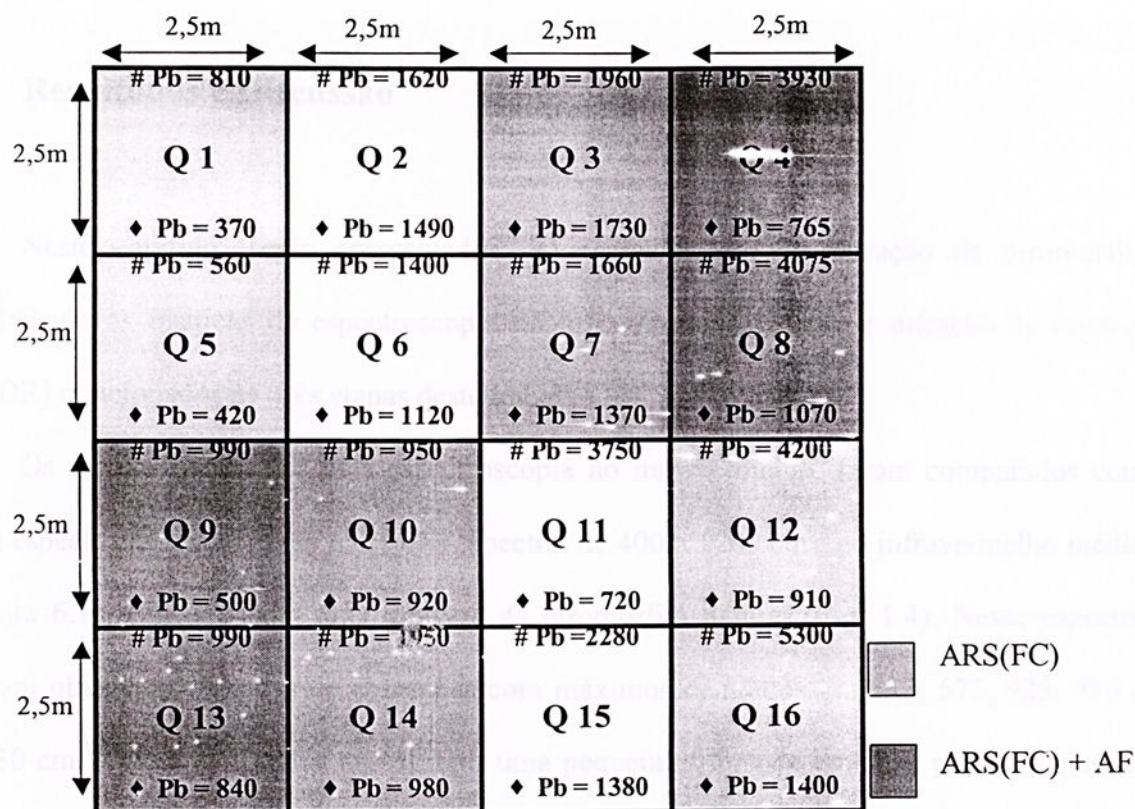


Figura 5.9: Indicação dos sítios cujas amostras foram coletadas após a aplicação do ARS(FC) e ARS(FC) + AF.

Em seguida as amostras passaram pelo processo de preparação, já definido nas ETAPAS I e II desse trabalho, para as análises de espectroscopia de infravermelho e difratometria de Raios-X.

6 Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados de identificação da piromorfita utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (XDR) relacionados às três etapas deste trabalho.

Os resultados obtidos pela espectroscopia no infravermelho, foram comparados com um espectro de transmissão na região espectral de 400 a 1200 cm^{-1} no infravermelho médio figura 6.1, realizado com uma amostra da piromorfita natural (Fig. 1.4). Nesse espectro foram observados bandas de absorções com máximos centrados em 543, 573, 925, 970 e 1030 cm^{-1} . Estes resultados apresentam uma pequena diferença em suas posições quando comparados aos resultados obtidos por BOTTO *et al*⁵⁶, que em seus estudos realizados com amostras de piromorfita natural obteve bandas de absorções nas regiões de 541, 573, 967 e 1029 cm^{-1} . Essas pequenas diferenças nas posições dos picos devem ser atribuídas a diferença de calibração entre os equipamentos utilizados para as análises das amostras. Segundo BOTTO, essas bandas são resultantes da absorção dos quatro modos vibracionais do tetraedro PO_4 , ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 . Os modos ν_1 e ν_3 são atribuídos à ligação P-O e correspondem as deformações axiais “*stretching*”, simétrico e anti-simétrico respectivamente. Os modos ν_2 e ν_4 , são atribuídos as vibrações da ligação O-P-O, e correspondem as deformações angulares “*bending*”, anti-simétrico e simétrico respectivamente. As bandas observadas em 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} , são associadas ao modo ν_4 - PO_4 , enquanto que as bandas centradas em 1030 cm^{-1} e 970 cm^{-1} ao modo ν_3 - PO_4 . A banda em 925 cm^{-1} é atribuída ao modo ν_1 - PO_4 ⁵⁶. De acordo com a literatura, a presença

do mineral piromorfita em uma amostra analisada no infravermelho, pode ser determinada pela existência das bandas centradas em 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional $\nu_4\text{-PO}_4$ ⁵⁶.

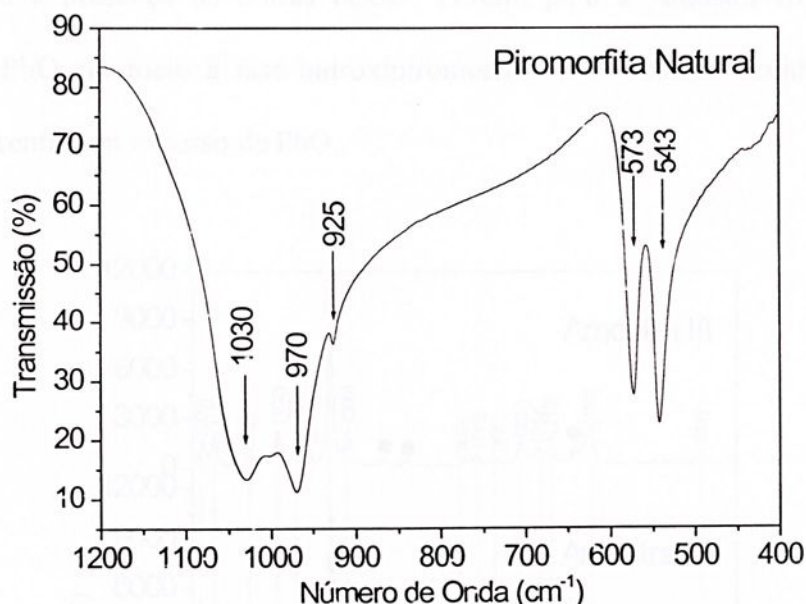


Figura 6.1: Espectro de infravermelho da piromorfita natural.

6.1 ETAPA I

Mistura do ARS em solução aquosa de PbO

A figura 6.2 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras I, II e III obtidos a partir da reação PbO puro com o ARS, nos quais pode ser observado claramente a formação da fase hidroxipiromorfita, quando comparado com o difratograma do PbO puro, tomado como referência. Os picos indexados na figura 6.2, são referentes à fase do mineral hidroxipiromorfita, (Tabela 5.1). Comparando o espectro da amostra I (excesso de ARS)

com os espectros das amostras II (estequiométrico) e III (excesso de PbO), é possível notar que embora tenha ocorrido a formação da fase hidroxiromorfito na amostra I, a cristalização foi mais efetiva nas amostras II e III, fato comprovado pelos picos mais bem definidos. Por outro lado, nas Amostras I e II, com excesso de vidro e estequiométrico, não foi observada a presença de outras fases. Porém, para a Amostra III, verificou-se a presença de PbO em meio à fase hidroxiromorfito. Isso ocorreu devido ao fato dessa amostra apresentar um excesso de PbO.

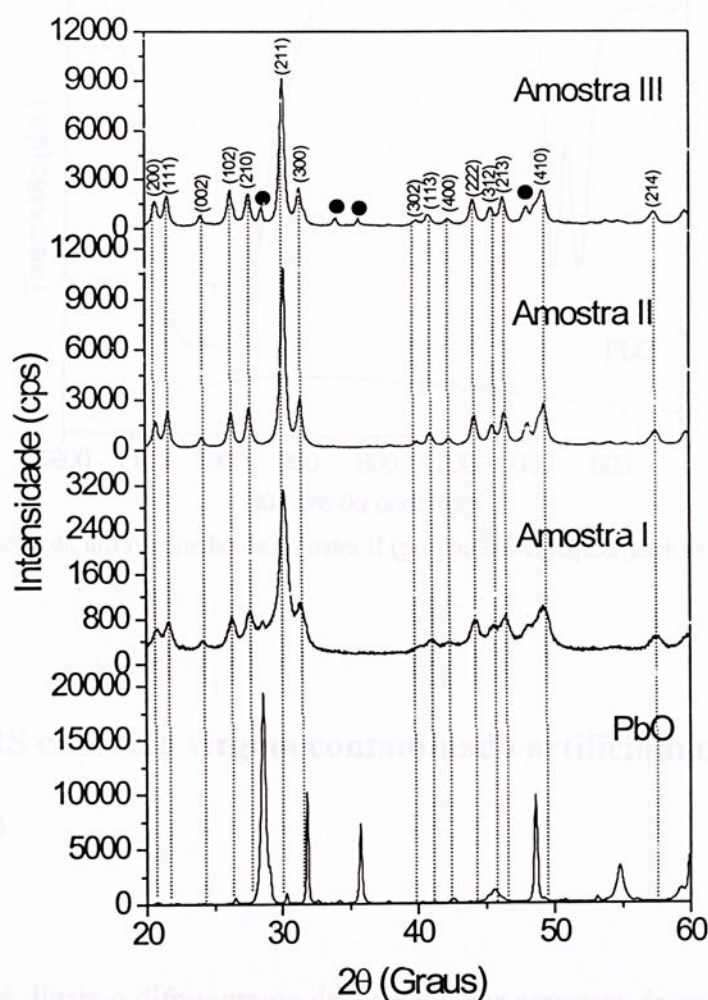


Figura 6.2: Difractogramas de raios-X para o PbO, a Amostra I (excesso de 50 mol% de ARS), a Amostra II (proporções estequiométricas de PbO e ARS) e a Amostra III (excesso de 50 mol% de PbO). No gráfico o símbolo (·) refere-se à presença da fase PbO.

Na figura 6.3, estão representados os espectros de infravermelho das amostras PbO e Amostra II, onde foi possível verificar os picos nas regiões de 543 cm^{-1} e 575 cm^{-1} característicos do mineral piromorfita, servindo como referência para comprovar a eficiência da técnica de infravermelho, como uma técnica de caracterização em pesquisas relacionadas a ao crescimento do mineral piromorfita.

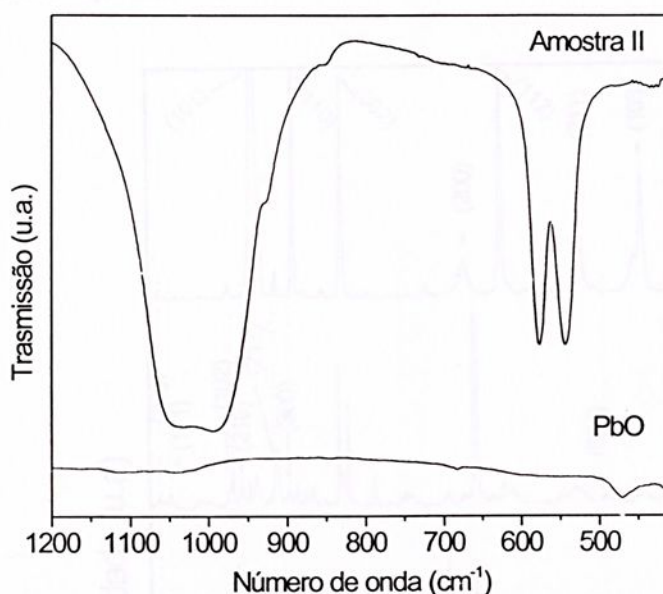


Figura 6.3: Espectro de infravermelho da amostra II (proporções estequiométricas de PbO e ARS) .

Mistura do ARS com solo virgem contaminado artificialmente em solução aquosa de PbO

A figura 6.4, ilustra o difratograma de Raios-X das amostras de solo virgem - lote A, solo virgem submetido à ação do ARS - lote B, solo virgem contaminado artificialmente com PbO e submetido ao tratamento com ARS - lote C e um espectro de PbO puro - lote D.

Os picos referentes a cristalização da hidroxiromorfito, foram observados somente no difratograma correspondente ao lote C. A comprovação da formação da fase hidroxiromorfito no lote C, também pode ser notada quando comparado com o difratograma do PbO , tomado como referência. Foram também identificados picos correspondentes aos minerais não-magnéticos, porém um estudo mais sistemático de indexação de todos os picos não foi feito, pois o objetivo do momento era a comprovação da cristalização da hidroxiromorfito.

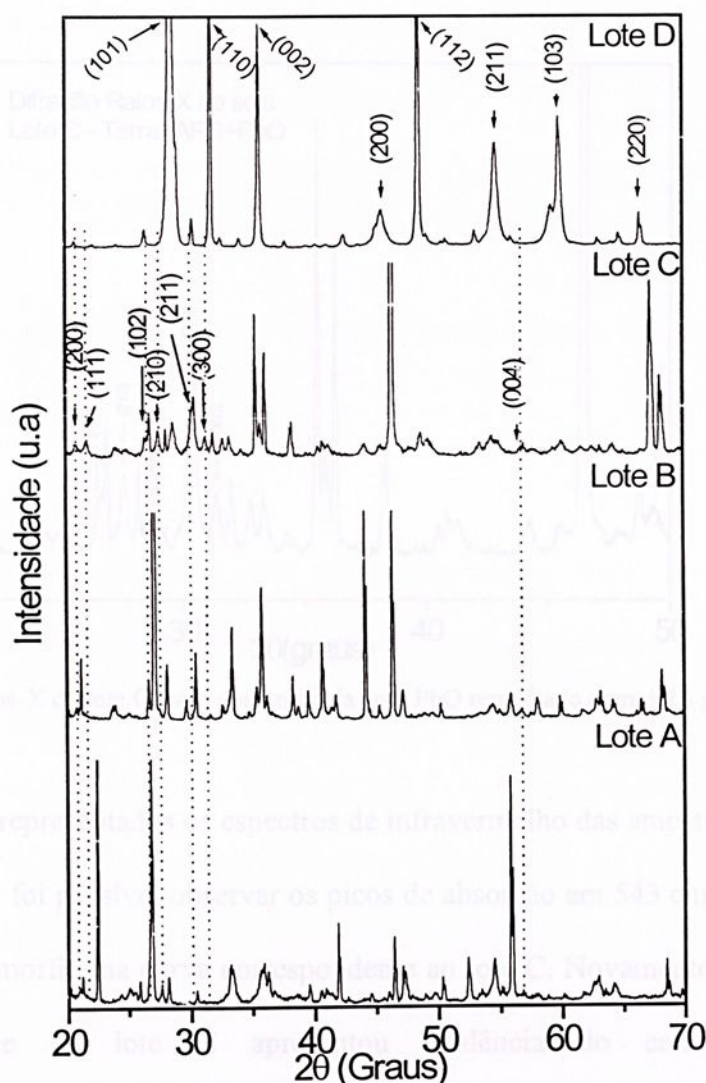


Figura 6.4: Espectro de Difração de raios-X de amostras de solo: Lote A - só solo; Lote B - solo remediado com ARS; Lote C - solo + PbO , remediado com ARS; Espectro do PbO puro.

Para melhor visualização e entendimento, está apresentado na figura 6.5, o resultado de difração de raios-X correspondente ao lote C, solo virgem contaminada artificialmente com PbO e submetido a reação em solução aquosa com ARS. A indexação dos picos correspondentes à hidroxiplomorfita foi feita usando a base de dados JCPDS, referentes a Tabela 5.1. Foram assinaladas na figura as linhas correspondentes a intensidades maiores do que 20 % relativas ao plano (211).

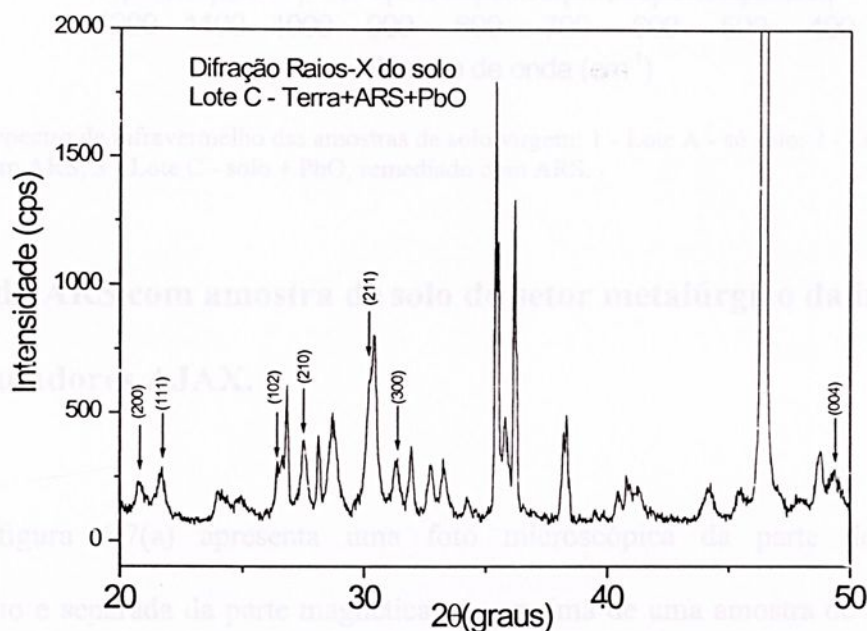


Figura 6.5: Espectro de raios-X do lote C (solo contaminada com PbO remediado com ARS por 30 dias).

Na figura 6.6, estão representados os espectros de infravermelho das amostras dos lotes A, B e C. Neste espectro foi possível observar os picos de absorção em 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} , característicos da piromorfita na curva correspondente ao lote C. Novamente, somente o espectro correspondente ao lote C apresentou evidência do crescimento da hidroxiplomorfita.

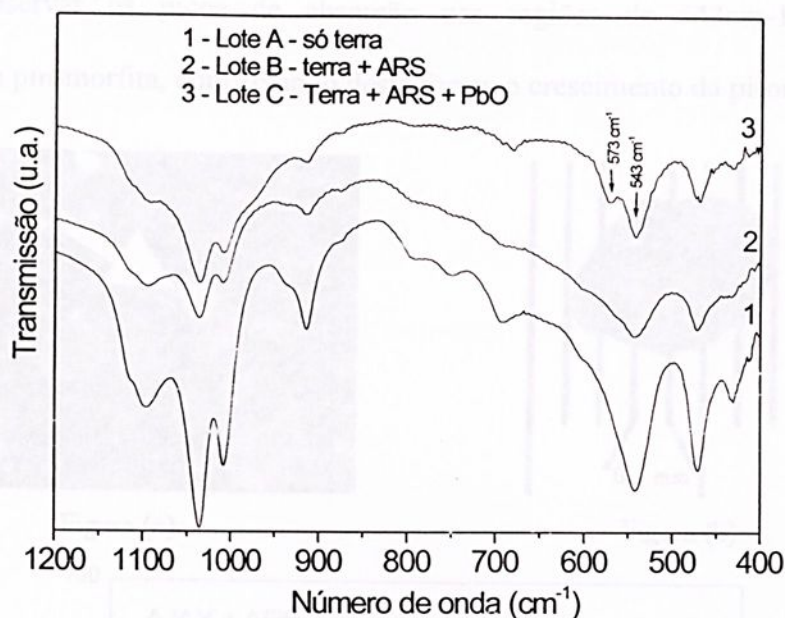


Figura 6.6: Espectro de infravermelho das amostras de solo virgem: 1 - Lote A - só solo; 2 - Lote B - solo remediado com ARS; 3 - Lote C - solo + PbO, remediado com ARS.

Mistura do ARS com amostra de solo do setor metalúrgico da indústria de Acumuladores AJAX.

A figura 6.7(a) apresenta uma foto microscópica da parte decantada em bromofórmio e separada da parte magnética por um ímã de uma amostra de solo coletada no pátio do setor metalúrgico da indústria Acumuladores AJAX Ltda. Na foto é possível identificar o mineral hidroxipiromorfita. A figura 6.7(b) é a imagem ampliada do mineral na figura 6.7(a). A identificação do mineral referente à figura 6.7(a), foi feita levando em conta a sua cor e sua forma pontiaguda, características de um mineral recentemente precipitado. A confirmação de que os grãos selecionados ao microscópio, como o da figura 6.7(b), se tratavam do mineral hidroxipiromorfita, está representado pela figura 6.7(c), a qual ilustra o espectro de infravermelho da amostra coletadas no microscópio. Nesta figura,

foi possível observar os picos de absorção nas regiões de 543cm^{-1} e 573cm^{-1} característicos da piromorfita, confirmando desta forma o crescimento da piromorfita.

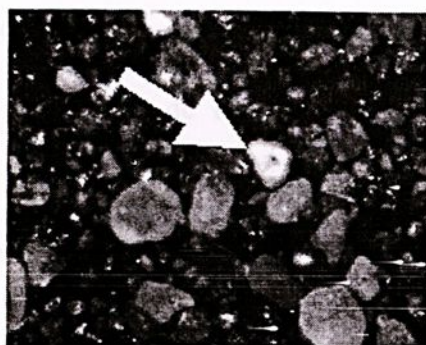


Figura (a)

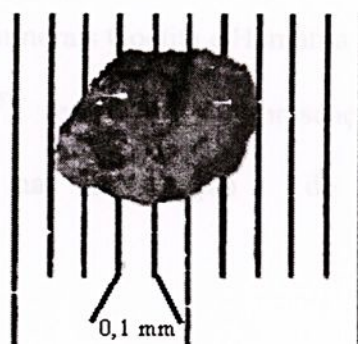


Figura (b)

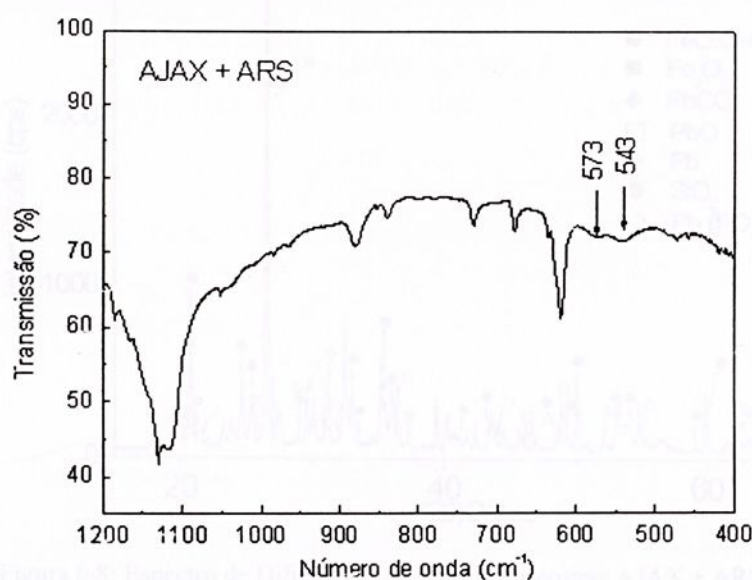


Figura (c)

Figura 6.7: a) Imagem da parte não magnética, onde pode ser observado a piromorfita b) Imagem da piromorfita crescida c) Espectro de infravermelho da amostra AJAX + ARS.

A figura 6.8, apresenta o resultado de difração de raios-X correspondente à amostra (AJAX + ARS), no qual foi possível identificar os picos correspondentes ao mineral Hidroxipiromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), comparados com os dados da tabela 5.1. Estudos mais detalhados sobre esta amostra, comprovaram também a presença de picos correspondentes

aos compostos de chumbo como Cerusita(PbCO_3), Litargírio(PbO) e Pb, e de outros minerais como os óxidos de ferro Goetita($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}$) e Hematita(Fe_2O_3), e do mineral Quartz(SiO_2). De acordo com (SAMBATTI et al.) os minerais Goetita e Hematita possuem afinidade pelos íons de fósforo disponível no meio⁵⁷, sendo assim, a presença desses minerais no solo pode interferir diretamente na cristalização do mineral Hidroxiromorfitita($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).

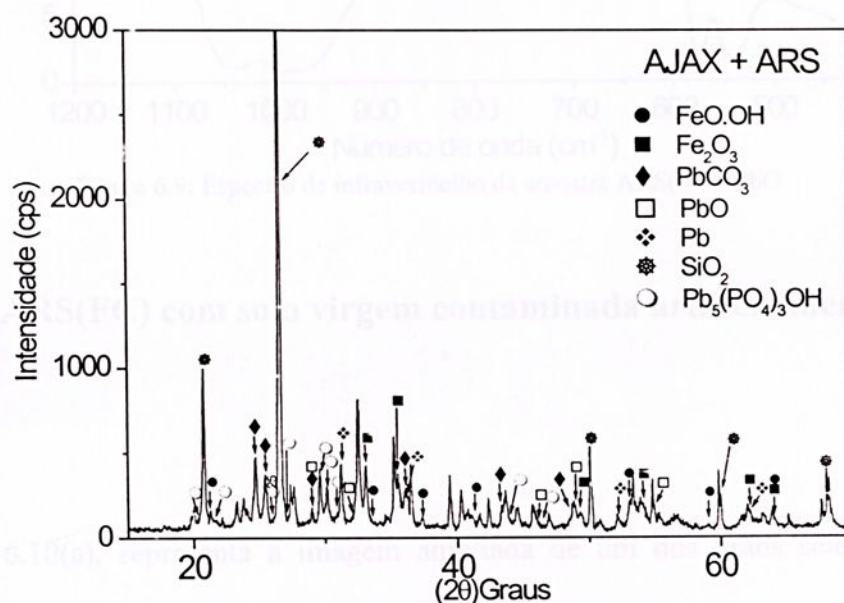


Figura 6.8: Espectro de Difração de raios-X de amostras AJAX + ARS.

6.2 ETAPA II

Mistura do ARS(FC) com solução aquosa de PbO

A figura 6.9, representa o espectro de infravermelho da amostra ARS(FC) com PbO puro, no qual, a exemplo da amostra ARS com PbO (Amostra II – ETAPA I), pôde-se observar os picos na região de 543cm^{-1} e 573cm^{-1} , evidenciando assim a cristalização da cloropiromorfitita.

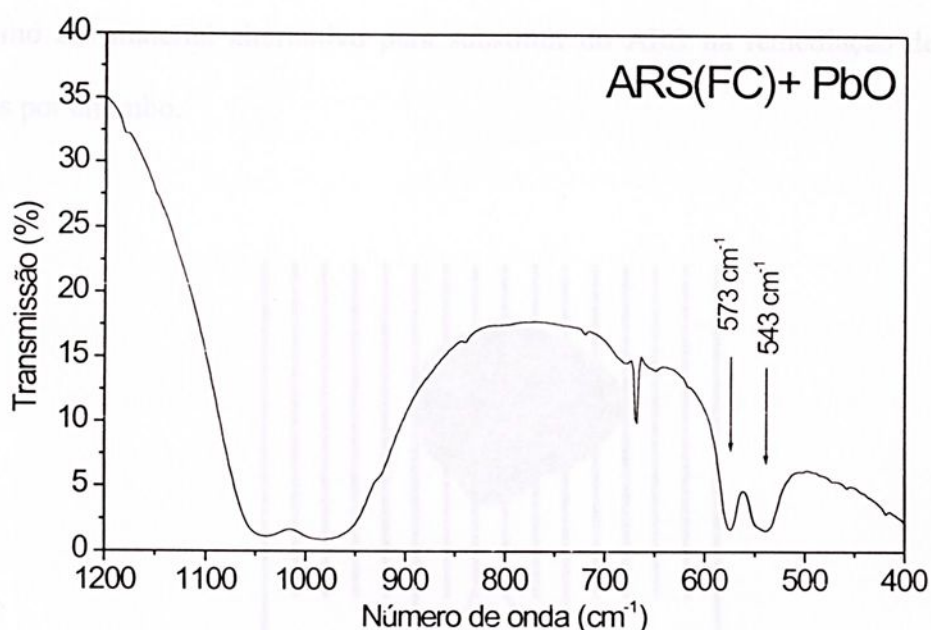


Figura 6.9: Espectro de infravermelho da amostra ARS(FC)+PbO.

Mistura do ARS(FC) com solo virgem contaminada artificialmente com PbO.

A figura 6.10(a), representa a imagem ampliada de um dos grãos selecionado no microscópio da amostra de solo virgem contaminada com PbO e tratada com ARS(FC), identificado como piromorfita. A metodologia utilizada para caracterização dos grãos selecionados, como o da figura 6.10(a), foi a mesma utilizada na amostra AJAX + ARS na ETAPA I. A figura 6.10(b) representa o espectro de infravermelho da amostra coletadas no microscópio, referente à amostra de solo virgem contaminada com PbO e tratada com ARS(FC). O procedimento utilizado na preparação dessa amostra foi o mesmo realizado nas amostras de solo virgem contaminada artificialmente com PbO e tratadas com ARS (ETAPA I). Neste espectro, também foi possível identificar os picos referentes à cristalização do mineral piromorfita, reforçando assim a possibilidade da utilização do

ARS(FC) como um material alternativo para substituir do ARS na remediação de solos contaminados por chumbo.

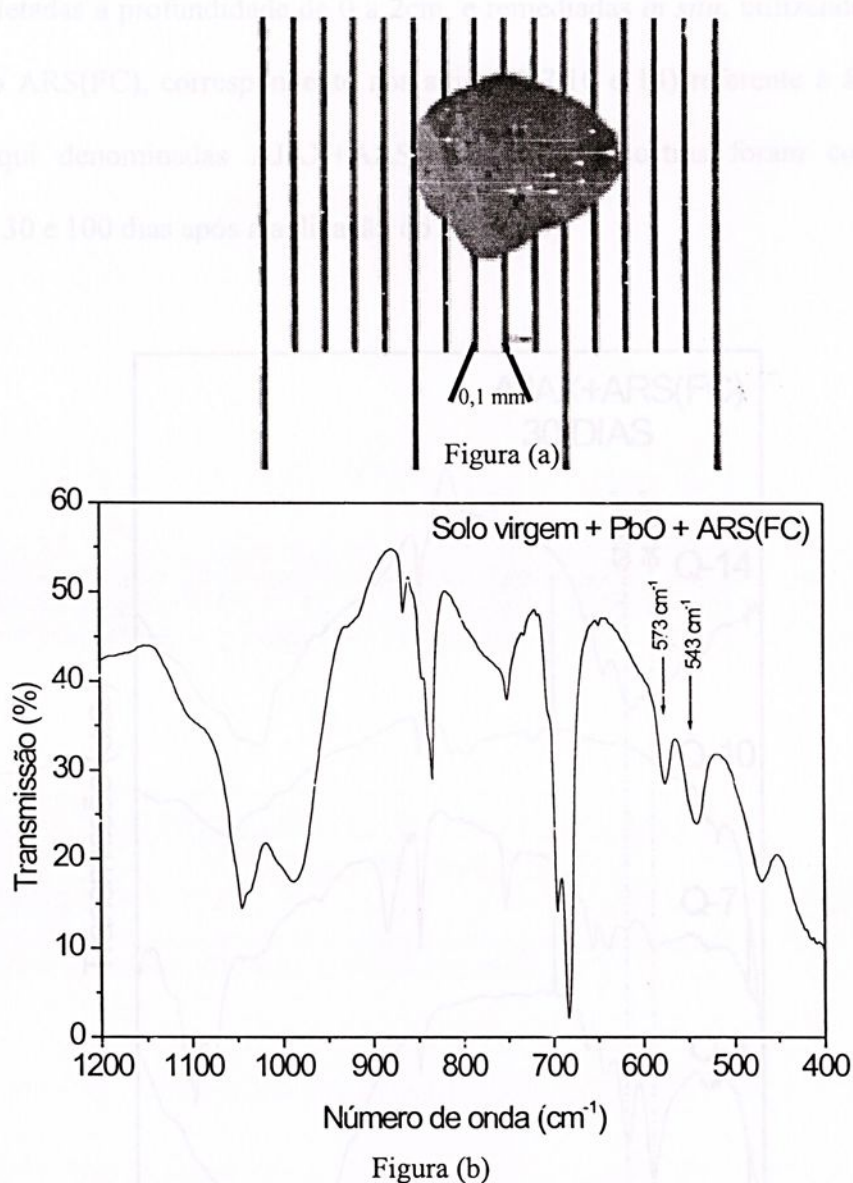


Figura 6.10: a) Imagem da piromorfita crescida; b) Espectro de infravermelho da amostra de solo virgem contaminada com PbO e tratada com ARS(FC)

6.3 ETAPA III

As figuras 6.11 e 6.12, representam respectivamente os espectros de infravermelho das amostras coletadas a profundidade de 0 a 2cm, e remediadas *in situ*, utilizando como fonte de fósforo o ARS(FC), correspondente aos sítios (3;7;10 e 14) referente à área piloto de 100m² e aqui denominadas AJAX+ARS(FC). Essas amostras foram coletadas num intervalo de 30 e 100 dias após a aplicação do ARS(FC).

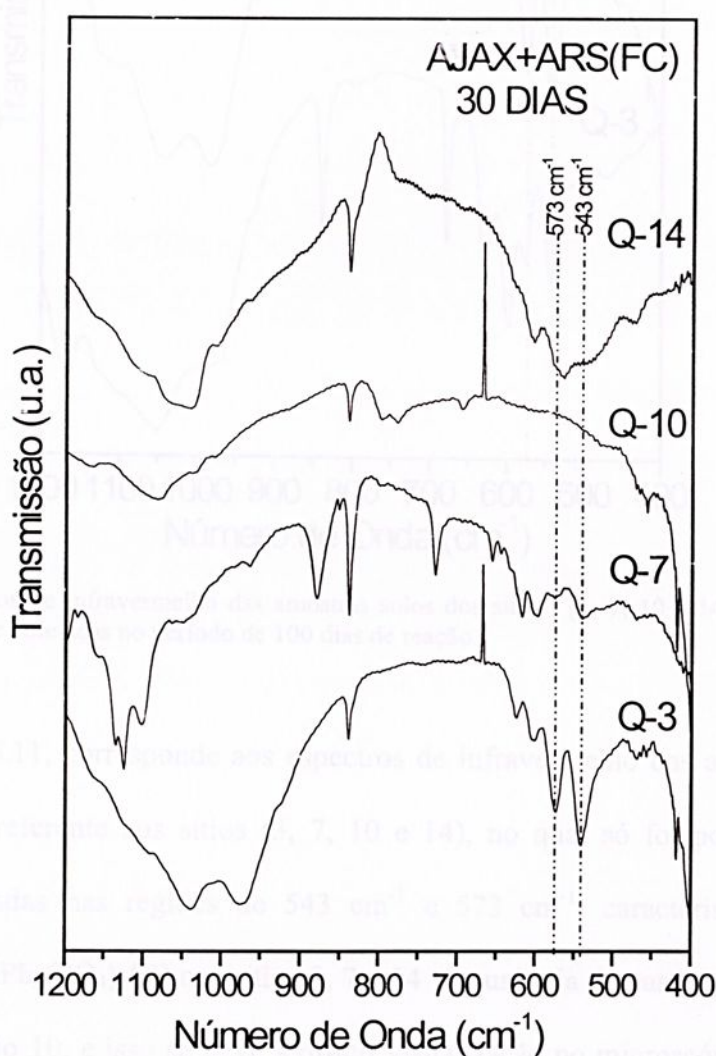


Figura 6.11: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios [3; 7; 10 e 14] remediados *in-situ*, utilizando ARS(FC) e coletadas no período de 30 dias de reação.

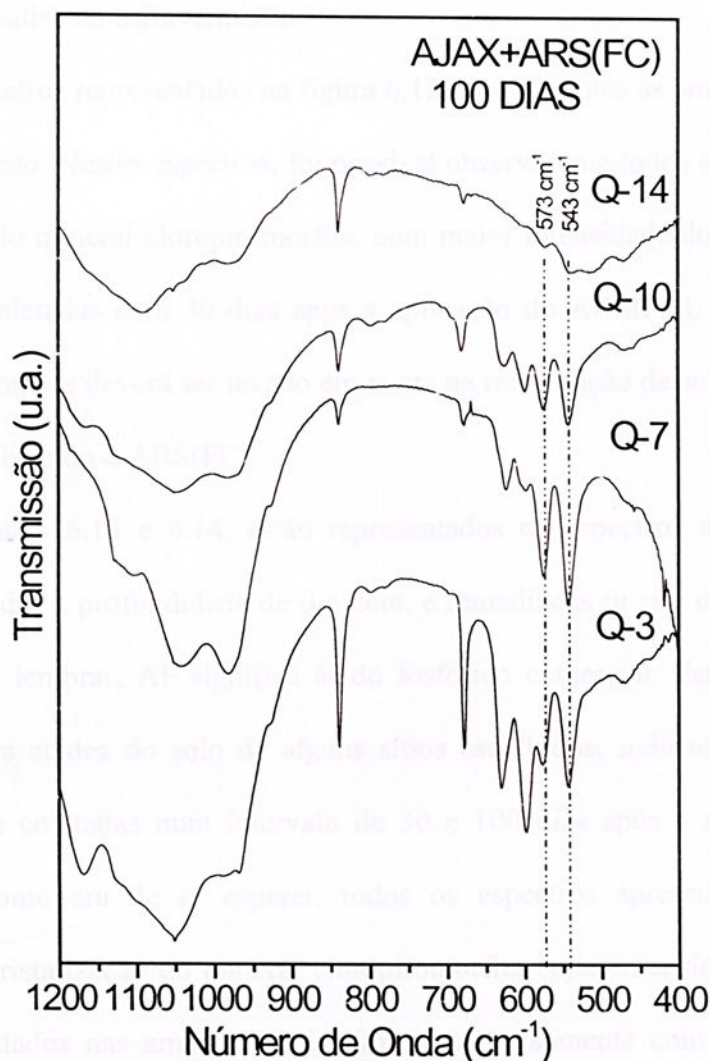


Figura 6.12: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios [3; 7; 10 e 14] remediados *in-situ*, utilizando ARS(FC) e coletadas no período de 100 dias de reação.

A figura 6.11, corresponde aos espectros de infravermelho das amostras coletados com trinta dias, referente aos sítios (3, 7, 10 e 14), no qual só foi possível observar a presença das bandas nas regiões de 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} , característicos do mineral cloropiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ nos sítios 3, 7 e 14. A ausência dessas bandas foi observada na amostra do sítio 10, e isso se deve a difícil visualização no microscópio ótico de grãos

identificados como piromorfita, reduzindo assim a quantidade de amostra do mineral coletada para análise no infravermelho.

Os espectros representados na figura 6.12 são referentes às amostras coletadas após 100 dias de reação. Nestes espectros, foi possível observar que todos apresentaram os picos característicos do mineral cloropiromorfita, com maior intensidade do que os apresentados nas amostras coletadas com 30 dias após a aplicação do ARS(FC), demonstrando que o tempo é um fator que deverá ser levado em conta na remediação de solos contaminados por chumbo(Pb) utilizando o ARS(FC).

Nas figuras 6.13 e 6.14, estão representados os espectros de infravermelho das amostras coletadas a profundidade de 0 a 2cm, e remediadas *in situ* utilizando ARS(FC) + AF, onde, para lembrar, AF significa ácido fosfórico comercial. Este ácido foi utilizado para aumentar a acidez do solo de alguns sítios escolhidos, indicados na figura 5.9. As amostras foram coletadas num intervalo de 30 e 100 dias após a aplicação do produto remediador. Como era de se esperar, todos os espectros apresentaram os picos que identificam a cristalização do mineral cloropiromorfita cujas intensidades são maiores do que os apresentados nas amostras dos sítios tratados somente com ARS(FC). Este fato confirma os resultados obtidos em laboratório, que o pH do meio é um fator relevante na cinética de cristalização do mineral piromorfita, e vale também num meio tão complexo como o solo natural.



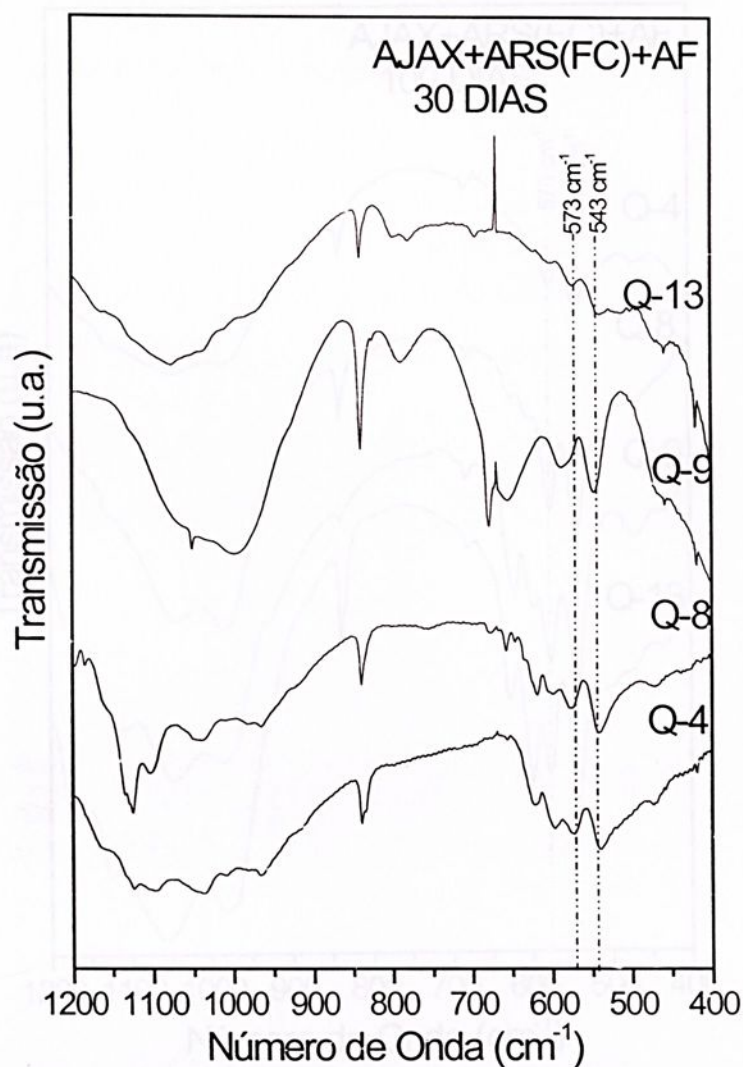


Figura 6.13: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios: [4; 8; 9 e 13] remediados *in-situ*, utilizando ARS(FC)+AF e coletadas no período de 30 dias de reação.

Nas Figuras 6.13 e 6.16, estão representados os espectros de difração de raios-X correspondentes às amostras remediadas *in situ*, utilizando como fonte de raios-X o sistema ARS(FC), correspondente aos sítios (4; 7; 10 e 14), e das amostras de solo dos sítios (4; 8; 9 e 13) remediadas *in situ* com ARS(FC) mais a solução de ácido fosfórico, nos quais foi possível identificar os picos correspondentes ao mineral Clorapatita($\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_2\text{Cl}$). A indexação dos picos foi feita segundo a base de dados JCPDS, referida à Tabela 1.2.

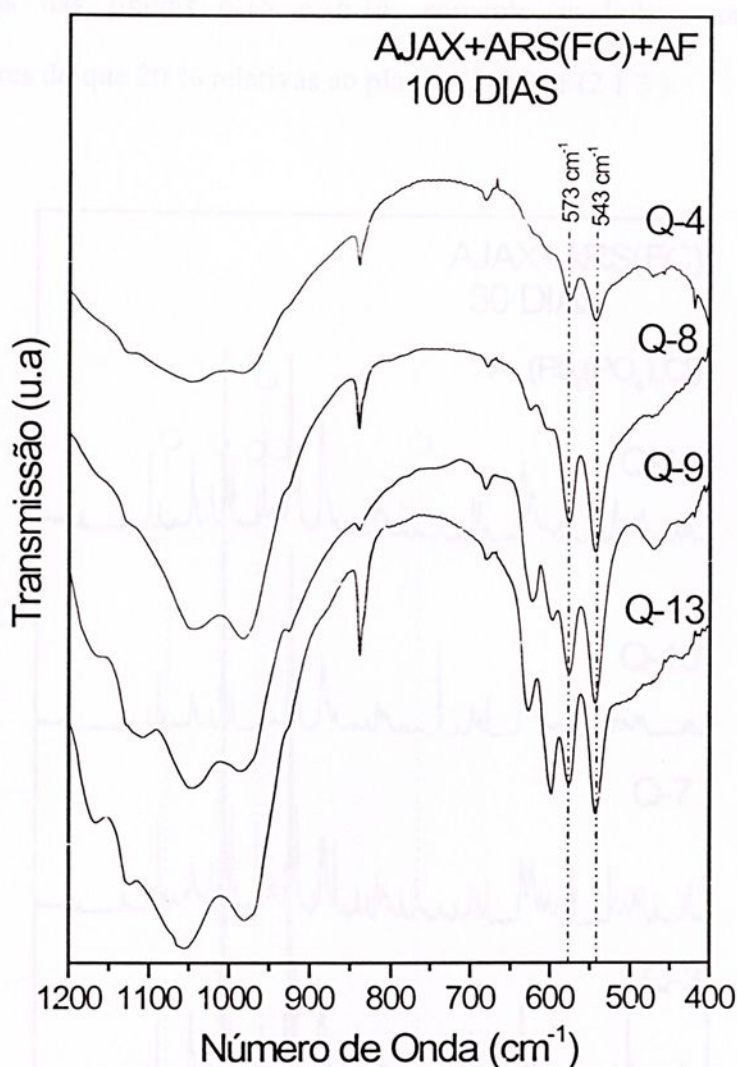


Figura 6.14: Espectros de infravermelho das amostras solos dos sítios: [4; 8; 9 e 13] remediados *in-situ*, utilizando ARS(FC)+AF e coletadas no período de 100 dias de reação.

Nas Figuras 6.15 e 6.16, estão representados os espectros difração de raios-X correspondente às amostras remediadas *in situ*, utilizando como fonte de fósforo o ARS(FC), correspondente aos sítios (3;7;10 e 14), e das amostras de solo dos sítios (4;8;9 e 13) remediadas *in situ* com ARS(FC) mais a solução de ácido fosfórico, nos quais foi possíveis identificar os picos correspondentes ao mineral Cloropiromorfita($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). A indexação dos picos foi feita usando a base de dados JCPDS, referentes a Tabela 2.2.

Foram assinaladas nas figuras 6.15 e 6.16, somente as linhas correspondentes a intensidades maiores do que 20 % relativas ao plano (2 0 0) e (2 1 3).

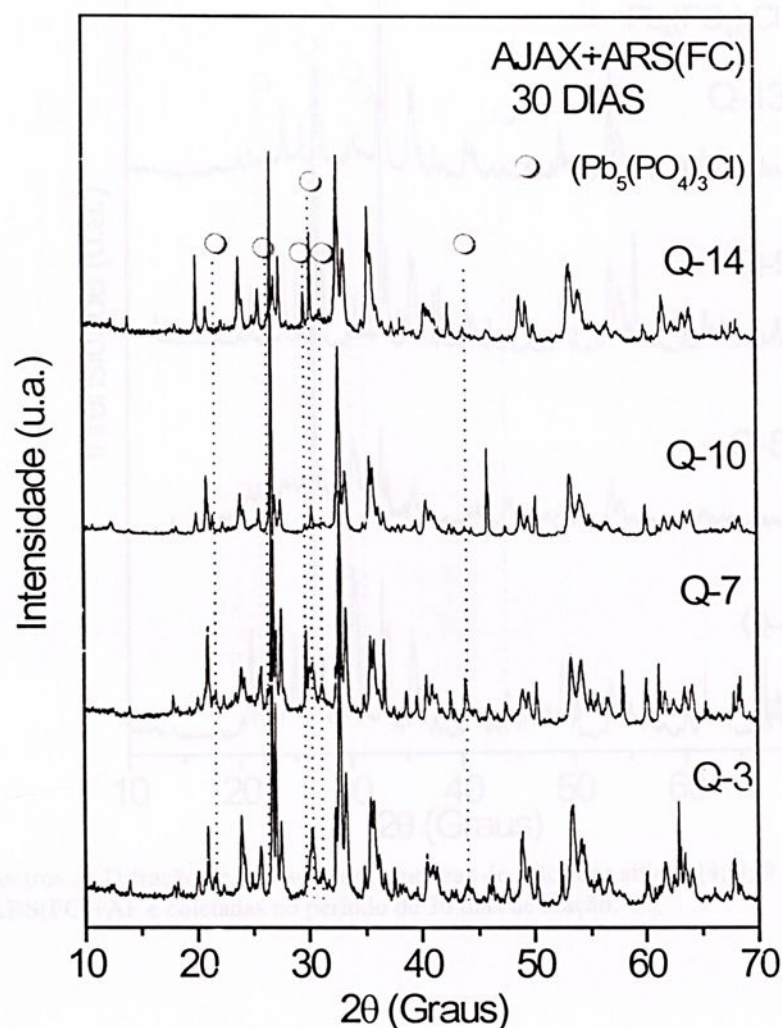


Figura 6.15: Espectros de Difração de Raios-X das amostras de solos dos sítios [3; 7; 10 e 14] remediados *in-situ*, utilizando ARS(FC) e coletadas no período de 30 dias de reação.

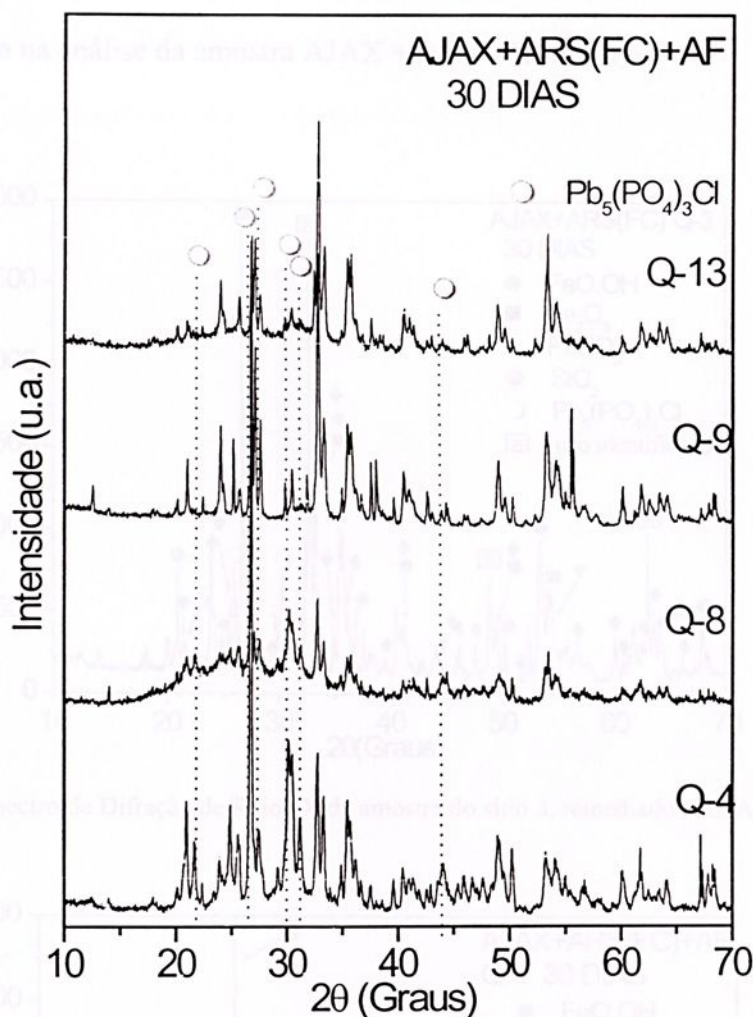


Figura 6.16: Espectros de Difração de Raios-X, das amostras de solos dos sítios: [4; 8; 9 e 13] remediados *in-situ*, utilizando ARS(FC)+AF e coletadas no período de 30 dias de reação.

Para melhor visualização e entendimento, estão apresentados nas figura 6.17 e 6.18, os resultados de difração de raios-X da amostras dos sítios 3 e 4, remediados com ARS(FC) e ARS(FC) mais a solução de ácido fosfórico respectivamente. A exemplo da amostra AJAX+ARS figura 6.8, nestas amostras também foram realizados estudos mais detalhados os quais, comprovaram a presença dos compostos de chumbo Cerusita($PbCO_3$), Litargírio(PbO) e Pb, e dos óxidos de ferro Goetita($Fe_2O_3 \cdot OH$) e Hematita(Fe_2O_3). A

presença desses óxidos de ferro pode comprometer a precipitação da cloropiromorfita, como já mencionado na análise da amostra AJAX + ARS (ETAPA I).

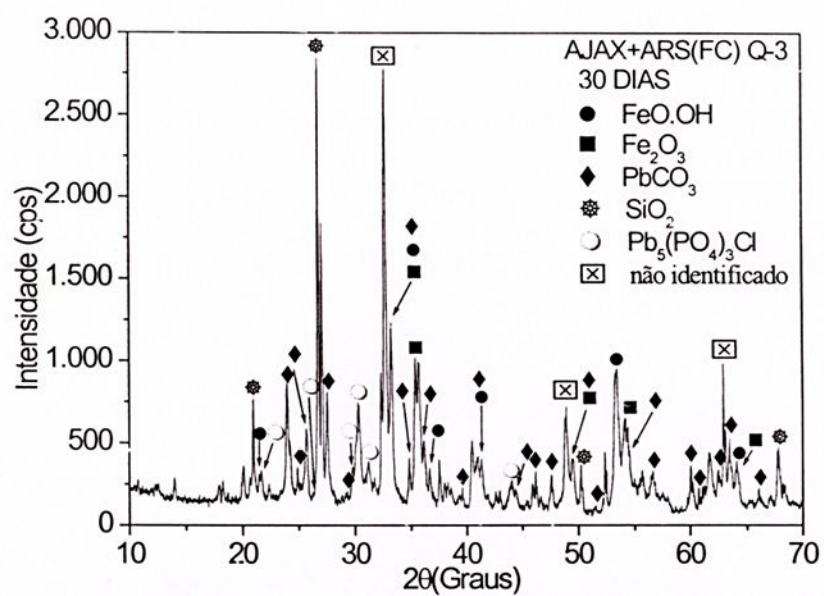


Figura 6.17: Espectro de Difração de Raios-X da amostra do sítio 3, remediado com ARS(FC).

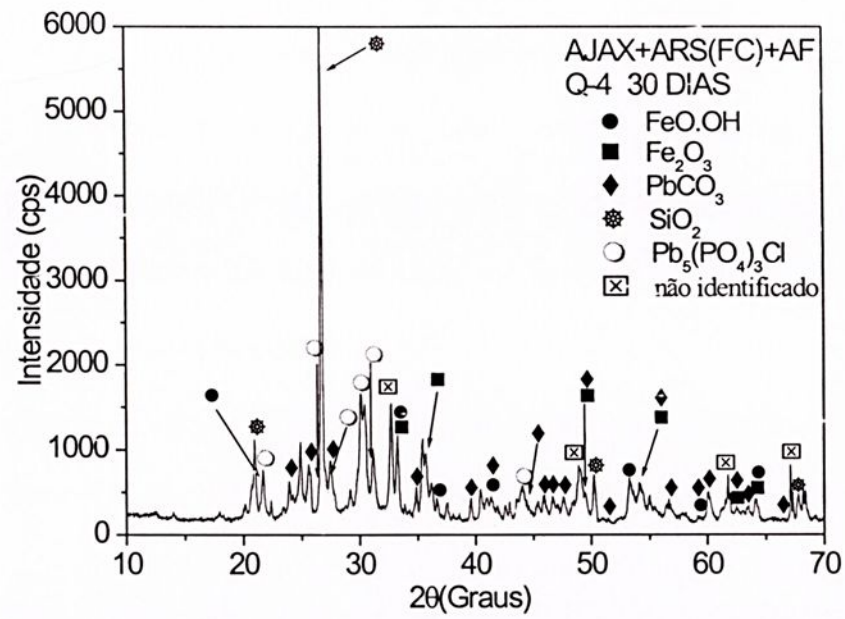


Figura 6.18: Espectro de Difração de Raios-X da amostra do sítio 4, remediado com ARS(FC) + AF.

A grande concordância entre as bandas de absorção do espectro IR obtido a partir da piromorfita natural e o espectro das amostras referentes a terceira etapa, é um fator que

comprova o sucesso no crescimento desse mineral a partir da ação do ARS(FC) sobre solos contaminados por chumbo. Dessa forma, os estudos por IR consolidam os estudos por RDX na conversão do chumbo disponível no solo em cloropiromorfita ou hidroxipiromorfita.

Os resultados alcançados no presente trabalho indicam que a aplicação de ARS(FC) em solos contaminados por chumbo, utilizando a metodologia de aplicação resultante da reação do ácido H_3PO_4 com o chumbo (Pb^{2+}) resulta na formação de compostos minerais. As fontes de ions ($H_2PO_4^-$) utilizadas foram o ácido fosfórico H_3PO_4 , P_2O_5 e o Fosfato de Amônio $NH_4H_2PO_4$. Entretanto, os ARS e ARS(FC) empregados, e mostraram-se eficientes na transformação do chumbo disponível no solo em minerais estáveis de Piromorfita Hidroxipiromorfita $[Pb_5(PO_4)_3(OH)]$ e a Cloropiromorfita $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$.

O procedimento experimental estabelecido para aplicação de ARS(FC) em solos de baixa produtividade mostrou-se adequado, obedecendo aos princípios de aplicação de ARS(FC) em solos agrícolas. O ARS(FC) foi aplicado em uma área experimental de 100 m². Como saliente, que a aplicação de ARS(FC) em solos contaminados por chumbo, não ocasiona alteração de estrutura do solo, pois os solos são altamente férteis, o que possibilita a produção agrícola. A análise de ARS(FC) aplicada em solos contaminados por chumbo, mostrou-se adequada para a transformação do chumbo disponível no solo em minerais estáveis de Piromorfita Hidroxipiromorfita e Cloropiromorfita.

Em relação à transformação de solos contaminados por chumbo em solos férteis, os resultados alcançados no presente trabalho indicam que a aplicação de ARS(FC) em solos contaminados por chumbo, utilizando a metodologia de aplicação resultante da reação do ácido H_3PO_4 com o chumbo (Pb^{2+}) resulta na formação de compostos minerais. As fontes de ions ($H_2PO_4^-$) utilizadas foram o ácido fosfórico H_3PO_4 , P_2O_5 e o Fosfato de Amônio $NH_4H_2PO_4$. Entretanto, os ARS e ARS(FC) empregados, e mostraram-se eficientes na transformação do chumbo disponível no solo em minerais estáveis de Piromorfita Hidroxipiromorfita e Cloropiromorfita.

7 Conclusões

Os resultados alcançados no presente trabalho indicam que a técnica para remediação *in situ* de solos contaminados por chumbo, utilizando a precipitação da piromorfita resultante da reação do fósforo (P) com o chumbo (Pb) disponível no solo é viável tecnicamente. As fontes de íons $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ utilizados foram o vidro binário $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ e o Fosfato de Amônia - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, denominados ARS e ARS(FC) respectivamente, e mostraram-se eficientes na transformação do chumbo disponível no solo nos minerais estáveis da Piromorfita: Hidroxipiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ e a Cloropiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$.

O procedimento experimental estabelecido para aplicação da técnica de remediação de solos em larga escala mostrou-se adequado, segundo os resultados experimentais atingidos com o processo aplicado numa área experimental de 100 m^2 . Cabe salientar que microcristais de piromorfita crescidos no solo, resultante da aplicação do material fosfatado, foram selecionados e fotografados em um microscópio óptico. A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho mostrou-se uma técnica adequada para monitorar o crescimento da piromorfita.

Esta técnica de remediação de solos contaminados no presente trabalho, aborda aspectos qualitativos e sua viabilidade da técnica. É importante que se conheça os aspectos quantitativos, isto é, qual parcela do chumbo inicialmente existente em diferentes formas de compostos foi transformada em piromorfita estável. A correlação entre tempo aplicação do processo, quantidade de material fosfatado e o efeito do meio reacional, particularmente o



pH do solo, devem ser estudados. Presentemente, os estudos desses tópicos de pesquisa estão sendo executados, e só então esta técnica poderá ser considerada estabelecida para sua aplicação em escala real.

A escolha das amostras relacionadas à profundidade de 0 a 2cm, se deve a dois motivos: primeiro, por ter apresentado maior concentração de Pb quando comparadas com as amostras nas profundidades de 0 a 20cm e segundo, pelo fato de que ocorrendo a transformação do Pb em piromorfita nesta profundidade, a transformação em profundidades maiores, dependeria da quantidade de ARS(FC) utilizado e do tempo de reação.

É desejável, também, um estudo interdisciplinar acerca do comportamento da piromorfita no organismo vivo, visto que um dos meios importantes de intoxicação humana com chumbo é a ingestão de material contaminado. Um outro aspecto que deve ser investigado é o comportamento da piromorfita no solo frente às propriedades de sua absorção pelas raízes de plantas, visto que algumas espécies vegetais apresentam afinidade para a incorporação do chumbo.

A aplicação do método proposto pode ser considerado economicamente viável para remediação de grandes áreas contaminadas por chumbo, visto que a quantidade de ARS(FC) utilizado é de aproximadamente 2 kg por tonelada de solo com concentração de 1000 ppm de chumbo. Nestas condições o custo seria de 2 a 3 dólares por tonelada de solo contaminado.



8 Referências

- ¹ DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A., **Avaliação do Cd,Pb.Ni e Zn em Solos, Plantas e Cabelos Humanos**, Energia na Agricultura, Vol.15, p.46-58 (2000)
- ² TOMMASI, L. R., A Poluição das Águas pelos Metais Pesados. In :---. **A degradação do meio ambiente**. São Paulo: Livraria Nobel S.A, 1977..p.103-106.
- ³ RULKENS, W.H.; TICHY, R.; GRPOTENHUIS, J.T.C., **Remediation of Polluted Soil and Sediment: Perspectives and Failures**, Elsevier Science, v. 37, N. 8, p. 27-35,(1998).
- ⁴ DELFINO, J. A.; YUKIMITU, K.; ARAÚJO, E. B.; CARVALHO, C.L.; MORAES, J. C. S.; REYNOSO, V.C.S.; CAETANO, L., **Um Estudo Dos Vidros Na₂O.P₂O₅ em Amostras de Solos contaminados com Pb**. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa-PB, p. 1-8.
- ⁵ TRAINA, S. J.; LAPERCHE, V.; **Contaminant Bioavailability in Soils, Sediments, and Aquatic Environments**. Colloquium Paper, v. 96, p. 3365-3371, (1999).
- ⁶ NEDWED, T.; CLIFFORD, D. A., **A Survey of Lead Battery Recycling Sites and Soil Remediation Processes**. Waste Management, v. 17, p. 257-269, (1997)
- ⁷ JOST, M., **Technical guidelines for the environmentally sound management of Lead-acid batrery wastes**. 2001.
- ⁸ ARAÚJO, E. B.; CAETANO, L.; CARVALHO, C.L.; MORAES, J. C. S.; REYNOSO, V.C.S.; YUKIMITU, K., **Efeito de Vidros Álcali-Fosfatos Sobre Óxidos de Chumbo Caracterizados por Difractometria de Raio-X e Espactroscopia de Absorção no Infravermelho**. In: 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2003, João Pessoa-PB, p. 2480-2490.



- ⁹ PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M., **Efeito do pH na Adsorção-Dessorção de Chumbo em Latossolos Brasileiros**. Revista Brasileira de Ciências do Solo, v. 25, n. 2, p. 269-277, 2001.
- ¹⁰ LANGWALDT, J.H.; PUHAKKA, J.A., **On-site Biological Remediation of contaminated Groundwater: A Review**. Environmental Pollution. Environmental Pollution, v.107, p. 187-197, (2000).
- ¹¹ ASSIS, D., **Chumbo Perigoso**. Disponível em: www.opopular.com.br (30/03/2003).
Acesso em: 02 Abril 2003.
- ¹² ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, P.307 (1993).
- ¹³ BROWN, G. E., JR.; FOSTER, A. L.; OSTERGREN, J. D., **Mineral surfaces and Bioavailability of heavy metais: A molecular-scale perspective**. Colloquium Paper, v. 96, p. 3388-3395, (1999).
- ¹⁴ NRIAGU, J. O.; WONG, H. K. T. ; LAWSON, G.; DANIEL. P., **Saturation of ecosystems with toxic metals in Sudbry basin, Ontario, Canada**. Sci. Total Environmental, v. 223, p. 99-117, (1998).
- ¹⁵ PAOLIELLO, M. M. B., CHASIN, A. A. M., **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental, v. 3, 144p,: ISBN 85-88595-02-8, 2001.
- ¹⁶ **GisMaps Transportes**. Disponível em:
<http://www.gismaps.com.br/transportes/transporte.htm>. Acesso em: 10 de Junho 2004.
- ¹⁷ ANJOS, J. A.S. A.; SÁNCHEZ, L. E., **Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais – o caso da Plumbum em Santo Amaro da**

Purificação/BA;BAHIA ANÁLISE & DADOS, Salvador – BA, v.10 n.4 p.306-309, (2001)

¹⁸ ADAMY, A. et al. **Perspectivas do meio ambiente do Brasil uso do subsolo**. CPRM-SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, Belo Horizonte-MG, p.1-53, (2002)

¹⁹ LISBOA, M.; ROCHA, S., **Chumbo Grosso**. GREENPEACE – ASPAN, P. 1-15, (1997).

²⁰ LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; BRIGEDEN, K.; **Poluição por metais em compostos orgânicos à unidade da Bayer em Belford Roxo**. RELATÓRIO GREEPEACE, Rio de Janeiro-RJ, (2000).

²¹ GREENPEACE; **Crimes Ambientais Corporativos no Brasil**. p. 7, (2002).

²² MARQUES, M.. **Tabela Periódica v2.5**. Disponível em: <http://www.nautilus.fis.uc.pt/>
Acesso em: 02 Outubro 2003.

²³ WEBSAÚDE. **Tabela Periódica Interativa**. Disponível em:
<http://www.merck.com.br>, Acesso em: 20 Junho 2003.

²⁴ HAMMOND, C. R., The elements. In: LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics**. 8 ed. Boca Raton: CRC, 2000. Cap 4, p. 1-17.

²⁵ BURGESS, W. A., **Recognition of Health Hazards in Industry**: a review of materials and processes. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 537p.

²⁶ NETO, J. A. S.; COSENZA, R. M., **A Gota de Chumbo no Vinho**. Revista médica de Minas Gerais, v. 3, N. 2, p. 115-117, (1993).

²⁷ GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A., **Chemistry of the elements**. Leeds: University of Leeds. Departament of Inorganic and Structural Chemistry, 1989. 1542 p.



- ²⁸ JOSIANIDIA, S. L.; CLAUDIA, Q. G.; ALESSANDRA, A. E. S., Chumbo como Agente Poluidor na Cadeia Alimentar. Disponível em: www.ietec.com.br, Acesso em ; 14 de abril 2003.
- ²⁹ RUBY, M. V.; DAVIS, A.; SCHOOF, R.; EBERLE, S.; SELLSTONE, C. M., **Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test.** Environ. Sci. Technol., v 30, p 422-430 (1996)
- ³⁰ ALVARENGA, R. M., **Mineralograma (teste do cabelo).** Disponível: www.palavrademedico.cjb.net/. Acesso em: 18 de outubro 2003.
- ³¹ **IPCS, 1995. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165 for Inorganic Lead.** Disponível em: www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm. Acesso em: 03 de novembro de 2004.
- ³² NETO, J. A. S.; COSENZA R. M., **A “Gota de Chumbo” no vinho.** Revista médica de Minas Gerais., v 3, n 2, p 115- 117 (1993).
- ³³ RULKENS, W.H.; HONDERS, A., **Clean-up of Contaminated Sites: Experiences in the Netherlands.** Elsevier Science, v. 34, N. p. 293-301, (1996).
- ³⁴ WIGHT, J.; CONCA, J., **Remediation of Groundwater Contaminated With Zn, Pb, and Cd using a Permeable Reactive Barrier with Apatite II.** RTDF PRB Action Meeting, p. 6-7, (2002).
- ³⁵ RUBY, M. V.; DAVID, A.; NICHOLSON, A.; **in situ Formation of Lead Phosphates in Soils as a Method to Immobilize Lead;** v. 28, p. 646-654, (1994).
- ³⁶ CAO, X.; MA, L. Q.; CHEM, M.; SINGH, S. P.; HARRIS, W. G., **Impacts of Phosphate Amendments on Lead Biogeochemistry at a Contaminated Site.** Environ. Sci. Technol., v. 36, p. 5296-5304, (2002).

- ³⁷ ZHANG, P.; RYAN, J. A.; BRYNDZIA, L. T., **Piromorphite Formation from Goethite Adsorbed Lead...**, Environ. Sci. Technol., v. 31, p. 2673-2678, (1997).
- ³⁸ BOISSON, J.; RUTTENS, A.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, J., **Evaluation of Hidroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils, part 1. Influence of hidroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation.** Environmental pollution, v. 104, p. 225-233, (1999)
- ³⁹ HENRY, J. R., **An Overview of the Phytoremediation of Lead and Mercury.** National Network of Environmental Management Studies (NNEMS) Fellow; 2000
- ⁴⁰ BERT, W. R.; CUNNINGHAM, S. D., **In -Place Inactivation of Pb in Pb-Contaminated Soils**, v. 31, p. 1359-1364, (1997).
- ⁴¹ RAQUEL AGUIAR. **Técnica recupera solos contaminados por metais pesados.** Disponível em: <http://www2.uol.com.br/cienciahoje/chdia/n569.htm>. Acesso em: 15 Novembro 2003
- ⁴² MA, Q. Y.; LOGAN, T. J.; TRAINA, S. J.; RYA, J. A., **Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni and Zn on Pb immobilization by Hidroxyapatite.** Environ. Sci. Technol, V. 28, P. 1219-1228, (1994).
- ⁴³ ADMASSU, W.; BREESE, T., **Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hidroxyapatite in remediating aqueous heavy metals.** Journal of Hazardous Materials, v. 69, p. 187-196, (1999).
- ⁴⁴ SCHECKEL, K.; RYAN, J. A., **In vitro formation of pyromorphite via reaction of Pb sources with soft-drink phosphoric acid.** The Science of total Environment, V.302,p.253-265, (2003)



- ⁴⁵ SIMOM, F-G.; MEGGYES, T., **Removal of and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers**. Land Contamination & Reclamation, V. 8, p. 103-116, (2000).
- ⁴⁶ MAVROPOULOS, E.; ROSSI, A. M.; COSTA, A. M.; PEREZ, C. A. C.; MOREIRA, J. C.; SALDANHA, M., **Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hidroxyapatite**. Environ. Sci. Technol, v. 36, p. 1625-1629, (2002).
- ⁴⁷ SHEVADE, A. V.; ERICKSON, L.; PIERZYNSKI, G.; JIANG, S., **Formation and Stability of substituted pyromorphite: A Molecular Modeling Study**. Journal of Hazardous Substance Research, V 3, p 1-12, 2001
- ⁴⁸ LAPERCHE, V.; TRINA, S. J.; GADDAM, P.; LOGAN, T. J., **Chemical and Mineralogical Characterization of Pb in a Contaminated Soil; Reactions with Synthetic Apatite**. Environ. Sci. Technol, v. 30, p. 3321-3326, (1996).
- ⁴⁹ CAO, R. X.; MA, L. Q.; CHEN, M.; SINGH, S. P.; HARRIS, W. G., **Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site**. Environmental pollution, v. 122, p. 19-28, (2003).
- ⁵⁰ ALEXANDRE, M. ROSSI: JOICE TERRA: **Ciência e Tecnologia das Biocerâmicas**. Revista do CBPF p.54-56
- ⁵¹ PADILHA F. A., FILHO F. A. DIFRAÇÃO DE PAIOS X. IN:---**Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: hemus editora limitada, p.45-76 .
- ⁵² VAN VLACK, LAWRENCE H. **Ordenação Atômica nos Sólidos**. In:--- Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais. Rio de Janeiro-RJ: Campus, 1988. p. 115-119.
- ⁵³ SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Ramam e no Infravermelho**, Editora Unesp, São Paulo (1996) p 13-31.



⁵⁴ JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; et al., ESPECTROFOMETRIA NO INFRAVERMELHO. IN---Análise química quantitativa-VOGEL.Rio de Janeiro: Guanabara Koogans S.A, 1992. 597-611

⁵⁵ JIN, Z.; HEO, J.; **Soil remediation effects of a $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ binary phosphate glass on Pb-contaminated soils.** Journal of Materials Science Letters, v. 17, p. 633-635, (1998).

⁵⁶ BOTTO, I.L.; BARONE, V.L.; CASTIGLIONI, J.L; SCHALAMUK, I.B., **Characterization of a natural substituted pyromorphite.** J. Mat. Sci. v. 32, p. 6549-6553. (1997)

⁵⁷ SAMBATTI, J. A., COSTA, A. C. S., MUNIZ, A. S., SENGIK, E., **Adsorção de Fósforo por Sesquióxidos de Ferro Sintéticos.** Disponível em: www.cca.uem.br/anu9900.htm. Acesso em: 09/09/2004.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Câmpus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil, 56 Centro
15385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

