UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Avaliação da Formação de Piromorfita em Solos Contaminados com Pb Através de Espectroscopia no Infravermelho

Nair Rodrigues de Souza

12100001578

Ilha Solteira - SP

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

1210001578

Avaliação da formação de piromorfita em solos contaminados com Pb através de espectroscopia no infravermelho.

Nair Rodrigues de Souza

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Proc. 055/05-VRD 060/05

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"
SERVIÇO TÉC. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
01.06.05	30.06.05
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1578
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Doação Autor R$ 10,00	S729a

Ce Sys 295586
Sys 58735

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 pré-requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
MARÇO/2005

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Souza, Nair Rodrigues de.

S729a Avaliação da formação de piromorfita em solos contaminados com Pb através de espectroscopia no infravermelho / Nair Rodrigues de Souza . -- Ilha Solteira : [s.n.], 2005
72 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2005

Orientador: Keizo Yukimitu
Bibliografia: p. 64-68

1. Solos – Remediação. 2. Fourier, Espectroscopia de infravermelho por transformada de. 3. Chumbo – Contaminação. 4. Solos – Teor de chumbo.

70507000

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE PIROMORFITA EM SOLOS CONTAMINADOS COM Pb ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

AUTORA: **NAIR RODRIGUES DE SOUZA**

ORIENTADOR: **Dr. KEIZO YUKIMITU**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Dr. KEIZO YUKIMITU

Dr. SANDRO MÁRCIO LIMA

Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Data da realização:28 de março de 2005

Presidente da Comissão Examinadora
Dr. KEIZO YUKIMITU

Dedico este trabalho a minha família e em especial a minha mãe Benedita Rodrigues de Souza e a minha irmã Neci Rodrigues de Souza que me deram apoio, incentivo e investiram nesse meu sonho.

AGRADECIMENTOS

A Deus que tem me abençoado e me capacitado em todas etapas de minha vida.

Aos meus pais Benedita e José Jovêncio e irmãos Luiz, Neli Nadir, Henrique, Neci e José, cunhados, cunhadas e sobrinhos pelo amor, apoio e incentivo. A toda minha família, em especial minhas tias. As amigas e irmãs na fé que sempre intercederam em suas orações por mim.

As amigas de república Edlene e Egiane pelo bom período de convivência, amizade, incentivo.

A "minha" família em Ilha Solteira, José Augusto, Marisa, Mirian, Josiane e Jessé, pelo carinho, amizade e apoio.

As amigas Nancy F Villela Torres e Rosemary Galana Gerlin, secretárias do Departamento de Física e Química, pela amizade e pelos agradáveis momentos de descontração. Dona Elza pelo carinho e atenção.

Ao professor Keizo Yukimitu pela orientação, apoio e amizade no decorrer do trabalho.

Aos professores: Claudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Edinilton Morais Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, Laércio Caetano, Luiz Francisco Malmonge, José Antonio Malmonge, Walter Katsumi Sakamoto, pela amizade e infinitas contribuições.

A todo corpo docente do DFQ Carlos Alberto Picon, Eudes Borges Araújo, Jean Richard Dasnoy Marinho, João Carlos Morais, João Manuel Marques Cordeiro, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Maria Angela M Cordeiro, Mario Susumo Haga, Newton Luiz Dias Filho, Víctor Ciro Solano Reynoso, Washington L. Pacheco de Carvalho que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado.

Aos técnicos Erlon Batista Nogueira, Mara Regina de Oliveira Silva, Marli Esbizera Simões, Levi Jacinto Vieira Junior, pela atenção prestada e incansáveis contribuições. Em especial ao técnico Gilberto Antonio de Brito, pelos socorros prestados no decorrer do trabalho na confecção de materiais para o preparo de pastilhas.

Aos amigos Willian, Egiane, Fernanda, Raphael, Patrini, pela amizade, incentivo.

Aos colegas do grupo vidros e cerâmica: Elio, Reginaldo Naves, Antonio Rafael, Renata, Michela, Luiz Henrique, Cristiano, Nilcyneia, Vabson, Idalci, Renato.

A CAPES pelo suporte financeiro, na concessão de bolsa e a Acumuladores Ájax pela parceria e suporte financeiro.

Enfim a todos que participaram desta realização direta ou indiretamente, meu muito obrigada.

"Muitas são Senhor, meu Deus, as maravilhas que tens operado conosco ... eu quisera anunciá-las e manifestá-las, mas são mais do que se pode contar."

Salmos 40:5

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 14

INTRODUÇÃO 14

1.1. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL 14

1.1.1. METAIS PESADOS 15

1.1.1.1.CHUMBO (Pb) 18

1.2. CASOS DE CONTAMINAÇÃO NO BRASIL 21

1.3. REMEDIAÇÃO DE SOLO 22

1.3.1. DESCONTAMINAÇÃO EX SITU 23

1.3.2. DESCONTAMINAÇÃO IN SITU 23

1.3.2.1. BIORREMEDIAÇÃO 23

1.3.2.2. FITORREMEDIAÇÃO 24

1.3.2.3. ISOLAMENTO DA ÁREA CONTAMINADA 25

1.3.2.4. REMEDIAÇÃO A BASE DE MINERAL FOSFATO 27

1.3.2.4.1. FOSFATOS 29

CAPÍTULO 2 32

PROPOSTA DE TRABALHO 32

2.1. OBJETIVO 32

2.2. JUSTIFICATIVA 32

2.3. TÉCNICAS UTILIZADAS 34

2.3.1. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA 34

2.3.2. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO 34

2.3.2.1. A TÉCNICA 34

2.3.2.2. MODOS NORMAIS E MOLÉCULAS POLIATÔMICAS 38

CAPÍTULO 3 40

CAMPOS EXPERIMENTAIS 40

3.1. MATERIAIS 40

3.2. MÉTODOS 42

3.2.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PARA QUANTIFICAR A PIROMORFITA 42

3.2.2. PREPARO DE AMOSTRAS DO SOLO PARA REALIZAR A ESPECTROSCOPIA 44

CAPÍTULO 4 46

4.1. RESULTADOS 46

4.2. DISCUSSÃO 59

CAPÍTULO 5 62

5.1 CONCLUSÕES 62

5.2 SUGESTÕES FUTURAS 63

REFERÊNCIAS 64

ANEXOS 69

RESUMO

SOUZA, N.R. AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE PIROMORFITA EM SOLOS CONTAMINADOS COM Pb ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO. Ilha Solteira, 2005. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

Este trabalho faz parte de um projeto de recuperação de solos contaminados com Pb usando materiais a base de P como agente remediador. Esta técnica preconiza a imobilização do Pb, presente no meio contaminado, através da sua mineralização em piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3Cl$), que é termodinamicamente estável nas condições ambientais mais adversas. O P é fornecido pelo composto $NH_4H_2PO_4$, liberando os íons $(H_2PO_4)^-$ os quais reagem com o Pb disponível no solo, propiciando condições para o crescimento do mineral piromorfita. O desenvolvimento deste trabalho foi realizado analisando-se o desempenho do $NH_4H_2PO_4$ na formação do cristal Piromorfita a partir dos compostos de Pb liberados em solos contaminados por uma indústria de bateria, através da espectroscopia no infravermelho. Procedimentos experimentais foram realizados com o objetivo de quantificar a fração do Pb disponível no solo transformado em piromorfita. O método baseia-se no espectro de FTIR. A piromorfita apresenta dois picos de absorção característicos em 543 e 573 cm^{-1}, cujas alturas e áreas de picos são utilizados para determinar a concentração de piromorfita presente na amostra, comparando-se com uma curva de calibração pré-estabelecida. Os resultados indicam que embora o ambiente do solo seja bastante complexo, a formação do mineral fosfato de Pb ocorre, minimizando assim o problema de contaminação. Para que a remediação aconteça de forma mais eficiente percebeu-se através dos resultados que existe a necessidade de monitorar o solo devido às muitas reações que ocorrem neste ambiente tão complexo. Bem como estabelecer intervalos inferiores a 6 meses para reaplicação do agente remediador, pois de acordo com a análise dos resultados apresentados, observou-se que após 6 meses de uma única aplicação do $NH_4H_2PO_4$ não houve aumento da concentração de piromorfita no solo.

ABSTRACT

The aim of this work is to develop a methodology for quantify the growth of pyromorphite in lead contaminated soil and submitted to phosphate amendments. The raw materials for P was $NH_4H_2PO_4$. Hydroxipyromorphite – $Pb_5(PO_4)_3OH$ is a mineral that can be growth in soil with Pb contents and suitable quantity of $H_2PO_4^-$ ions available. Lead phosphate is the most stable form of Pb in nature being insoluble in water and it not suffers the wethering. The transformations of Pb in Pyromorphite reduces it availability. The method to quantify the pyromorphite in soils after its P – remediation is based in the comparison of signal of P amended soil with calibration curve using synthetic pyromorphite grown in our laboratory, by using infrared absorption spectroscopy. The signal reference used for quantify was centered in 543 and 573 cm^{-1} absorption peak in the infrared spectra of pyromorphite. The proposed method for evaluation of quantity of pyromorphite crystal grown in the Pb contaminated land amended with P presented acceptable values. These values are discussed under the difficult found in this work and several suggestions are proposed.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Compostos de Pb..... 18

Tabela 4.1: Características dos modos vibracionais do tetraedro PO_4 47

Tabela 4.2: Relação dos dados experimentais. 48

Tabela 4.3: Funções definidas pela aproximação. 50

Tabela 4.4: Funções definidas para avaliação da quantidade piromorfita formada no solo. 51

Tabela 4.5: Concentrações de piromorfita para amostras com 100 dias da aplicação. 55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Desenho esquemático de barreira de apatita. 25

Figura 1.2: Desenho esquemático do projeto de recuperação de solo contaminado com metais pesados. 26

Figura 1.3: (a)Célula unitária de um cristal piromorfita, (b) Piromorfita Natural ($Pb_5(PO_4)_3Cl$). 30

Figura 2.1: Espectro eletromagnético. 34

Figura 2.2: (a) Interferência construtiva, (b) Interferência destrutiva. 38

Figura 2.3: Movimentos Vibracionais. 39

Figura 3.1: Campo Experimental – 1' e as concentrações de Pb. 40

Figura 3.2: Campo Experimental-2 e as concentrações de Pb. 41

Figura 3.3: Microscópio Ótico - resolução 640x480 pixels. 42

Figura 3.4: Fotos de piromorfita pura sintética – precipitado da solução. 43

Figura 3.5: Almofariz, empastilhador, prensa hidráulica, pastilha pronta. 43

Figura 3.6: Espectrômetro. 43

Figura 3.7: Separação por densidade. 45

Figura 4.1: Espectros no infravermelho para diferentes quantidades de massas. 46

Figura 4.2: Espectroscopia no Infravermelho para amostra 1 mg de piromorfita. 47

Figura 4.3: Curva de ajuste dos dados obtidos pelo cálculo da área. 49

Figura 4.4: Curva de ajuste dos dados obtidos para o pico em 573 cm^{-1}. 49

Figura 4.5: Curva de ajuste dos dados obtidos para o pico em 543 cm^{-1}. 50

Figura 4.6: Relação de concentração com absorção e transmissão. 51

Figura 4.7: Espectros de amostras sem e com remediação in vitro. 52

Figura 4.8: Espectros de amostras de solo do primeiro terreno experimental com 1 mês da aplicação. 53

Figura 4.9: Espectros de amostras de solo do primeiro terreno experimental com 100 dias da aplicação. 54

Figura 4.10: Espectros para amostras de solo antes do tratamento. 55

Figura 4.11: Espectros para amostras de solo após 1 mês de tratamento. 56

Figura 4.12: Espectros para amostras de solo após 6 mês de tratamento. 56
Figura 4.13: Fotos de amostras após um mês de tratamento. 57
Figura 4.14: Fotos de amostras após 6 meses de tratamento. 57
Figura 4.15: Fotos de amostras após 16 meses de tratamento. 57
Figura 4.16: Espectros de amostras após 16 meses de tratamento. 58
Figura 4.17: Difratograma da hidroxipiromorfita e de amostras de solo. 59
Figura A.1: Uma rede espacial mostrando várias celas unitárias diferentes 70
Figura A.2: (a) Planos de átomos (230) e (b) vários planos com diferentes orientações (hkl). 71
Figura A.3 Incidência do raio-X e a fórmula de Lei de Bragg. 72

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A preservação e recuperação do meio ambiente é hoje uma das maiores preocupações no meio cientifico. Em termos históricos, toda essa apreensão surgiu há pouco tempo. Um marco importante foi a reunião de Estocolmo, na Suécia, em junho de 1972, com a presença de representantes da maioria das nações, que sinalizou e propôs a busca de soluções para os graves problemas ambientais do Planeta. As conclusões foram consolidadas na Declaração de Estocolmo, sintetizada na frase: "A proteção e o melhoramento do ambiente em que vive o homem são essenciais para o bem-estar e para o desenvolvimento econômico de todos".

Na época, foram propostas 109 recomendações para que a Terra fosse ocupada de forma racional. Desde então, foram realizados outros encontros internacionais para debater os antigos e os novos problemas ambientais que ameaçam o Planeta. Um dos mais importantes foi a Conferência Mundial Rio 92, no Rio de Janeiro. No Brasil, a primeira iniciativa legal para estabelecer uma política nacional de meio ambiente foi em agosto de 1981, com a Lei no. 6.938, que só foi regulamentada oito anos depois, através do Decreto no. 97.632, de abril de 1989. Até dezembro de 2000, esta Lei foi alterada seis vezes (SIQUEIRA, 2001).

O desenvolvimento industrial, que é o maior causador dos problemas relacionados a contaminação, ocorreu de forma extremamente acelerada a partir da revolução industrial em meados do século XIX. A partir disso, a poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente e de modo descontrolado, de forma que as relações entre o homem e o seu meio ambiente se modificaram. Atualmente não é possível estimar a enorme quantidade de produtos e substâncias produzidas industrialmente, sendo que os dejetos e emissões poluentes são igualmente diversos.

1.1. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

A poluição industrial ocorre em todos os meios da biosfera, na água doce, nos oceanos, na atmosfera e no solo. Conseqüentemente as comunidades

biológicas dos ecossistemas estão em contato com substâncias e materiais não naturais, a maioria dos quais causando algum tipo de dano ecológico. A poluição industrial afeta diretamente o homem, sujeito a ingerir água e alimentos contaminados e respirar o ar poluído. A intoxicação e morte de dezenas de pessoas em Minamata, no Japão, após consumirem peixes contaminados com mercúrio é um exemplo da seriedade deste problema. Eventos como este, envolvendo contaminação de alimentos com poluentes industriais, têm sido comuns ao longo das últimas décadas.

Os principais agentes da poluição industrial são os gases tóxicos liberados na atmosfera, os compostos químicos orgânicos e inorgânicos lançados nos corpos hídricos e a poluição do solo com o uso de pesticidas.

Entres os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os metais pesados. Estes elementos existem naturalmente no ambiente e são necessários, em concentrações mínimas, na manutenção da saúde dos seres vivo. Alguns dos metais essenciais aos organismos são: ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, cromo, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estanho, os quais participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas, vitaminas, pigmentos respiratórios (como o ferro da hemoglobina humana ou o vanádio do sangue das ascídias). No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de dez vezes, efeitos deletérios começam a surgir.

Um dos efeitos mais sérios da contaminação ambiental por metais pesados é a bioacumulação dos poluentes pelos organismos vivos. Animais e plantas podem concentrar os compostos em níveis milhares de vezes maiores que os presentes no ambiente.

1.1.1. METAIS PESADOS

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata, isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem. Os metais pesados diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem.

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações, o que ao contrário pode danificar os sistemas biológicos. Os metais são classificados em:

- Elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
- Micro-contaminantes ambientais: arsênico, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
- Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

A crescente quantidade de indústrias atualmente em operação, especialmente nos grandes pólos industriais do mundo, tem causado o acúmulo de grandes concentrações de metais nos corpos hídricos como rios, represas e nos mares costeiros. Isto ocorre, porque grande parte das indústrias não trata adequadamente seus efluentes antes de lançá-los no ambiente.

Os metais, quando lançados na água, agregam-se a outros elementos, formando diversos tipos de moléculas, as quais apresentam diferentes efeitos nos organismos devido a variações no grau de absorção pelos mesmos. O zinco, por exemplo, pode formar ZnOH, $ZnCO_3$; o mercúrio pode constituir $HgCl_2$, Hg_2SO_3; o chumbo pode constituir PbOH, $PbCO_3$, entre outros.

Apesar da toxicidade de cada metal variar de acordo com a espécie, existe uma classificação da toxicidade relativa dos metais mais comuns no meio ambiente, em ordem decrescente de periculosidade: Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be, Li. (GAUTO, 2005).

Geralmente os efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à concentração e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares. Acredita-se que pessoas idosas e crianças sejam mais susceptíveis às substâncias tóxicas. As principais fontes de exposição aos metais tóxicos são os alimentos, observando-se um elevado índice de absorção gastrointestinal. (GAUTO, 2005).

O interesse despertado no meio científico pelos problemas causados pela disposição inadequada de compostos de metais no meio ambiente se dá principalmente pela preocupação com as conseqüências que estes descartes podem causar ao ecossistema e a saúde humana (ABREU, 1998).

A poluição do solo por elementos químicos ocorre pelo processo de acúmulo através de atividades industriais ou de produtos de sistema de tratamento de diversas origens, podendo apresentar-se nas formas sólidas, semi-sólidas, líquida ou gasosa (OLIVEIRA, 2002).

Estudos mostram que metais como o Pb, Cr, Cu apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados (SHEPPARD, 1992; GEE, 1997).

Recentemente, tem sido noticiado na mídia escrita e falada a contaminação de adultos, crianças, lotes e vivendas residenciais, com metais pesados, principalmente por chumbo e mercúrio. Contudo, a maioria da população não tem informações precisas sobre os riscos e as conseqüências da contaminação por esses metais para a saúde humana.

O caso desastroso em Bauru-SP é um dos exemplos dessa contaminação. A Indústria de Acumuladores Ájax, uma das maiores fábricas de baterias automotivas do país localizada no km 112 da Rodovia Bauru-Jaú, contaminou com chumbo expelido pelas suas chaminés 113 crianças, sendo encontrados índices superiores a 10 miligramas/decilitro (GAUTO, 2004).

A cidade de Paulínia, em SP, e o bairro Vila Carioca também foram contaminados por uma indústria química. Em Paulínia, dos 166 moradores submetidos a exames, 53% apresentaram contaminação crônica e 56% das crianças revelaram altos índices de cobre, zinco, alumínio, cádmio, arsênico e manganês. Observou-se também, a incidência de tumores hepáticos e de tiróide, alterações neurológicas, dermatoses, rinites alérgicas, disfunções gastrointestinais, pulmonares e hepáticas. Dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 600 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais-ABETRE. Os 79% restantes são depositados indevidamente em lixões, sem qualquer tipo de tratamento (GAUTO, 2004).

Recentemente uma indústria de zinco, situada a 85 km do Rio de Janeiro, na ilha da Madeira, que atualmente está desativada, transformou-se na maior área de contaminação de lixo tóxico no Brasil. Metais pesados como zinco, cádmio, mercúrio e chumbo continuam poluindo o solo, a água e atingem o mangue, afetando a vida da população. Isso ocorreu porque os diques construídos para conter a água contaminada não têm recebido manutenção há 5 anos, e dessa forma os terrenos próximos foram inundados, contaminando a vegetação do mangue.

1.1.1.1.CHUMBO (Pb)

O chumbo (Pb) é um metal cinza-azulado, de peso atômico 207,19; baixo ponto de fusão (327,507ºC) e de ebulição (1717ºC). O coeficiente de expansão térmica é de $29x10^{-6}$/ºC. Apresenta a propriedade de absorver radiações de ondas curtas, tais como, as emanações de rádio ou produzidas pelos raios-X (SILVA, 2001).

Este metal era conhecido pelos antigos egípcios devido ao seu baixo ponto de fusão, durabilidade e facilidade em formar ligas metálicas. Era utilizado na fabricação de armas, adornos e utensílios.

Naturalmente pode ser encontrado no estado livre sob 4 formas isotópicas: 208, 206, 207 e 204 em ordem de abundância, e ocasionalmente na forma metálica. O chumbo é raramente encontrado em seu estado natural, mas é muito encontrado em combinações com outros elementos originando vários compostos, como mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Dados dos compostos de Pb.

COMPOSTOS	FASES DO Pb	COMPOSIÇÃO	K_{ps}
Carbonato	Cerusita	$PbCO_3$	$10^{-13,8}$
Sulfato	Anglesita	$PbSO_4$	$10^{-7,7}$
Oxido	Litargírio	PbO	$10^{-12,8}$
Fosfato	Piromorfita	$Pb_5(PO)_3Cl$	$10^{-84,4}$
Fosfato	Hidroxipiromorfita	$Pb_5(PO)_3OH$	$10^{-76,8}$
Fosfato	Fluorpiromorfita	$Pb_5(PO)_3F$	$10^{-71,6}$
Fosfato	Bromopiromorfita	$Pb_5(PO)_3Br$	$10^{-78,1}$
Sulfeto	Galena	PbS	$10^{-27,5}$

A Tabela 1.1 apresenta também a constante de solubilidade de cada composto de Pb. O composto de Pb mais solúvel é o PbO para o qual $K_{ps}=10^{-12,8}$ e o de menor solubilidade é a piromorfita com $K_{ps}=10^{-84,4}$. Quanto mais solúvel mais contaminante, com isso torna-se mais evidente a idéia de remediar o solo na forma do mineral de Pb.

Os principais usos dos compostos de Pb estão relacionados às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições. Os compostos inorgânicos de Pb estão presentes em uma grande variedade de produtos industriais e comerciais (tinta, plásticos, ligas metálicas, cabos elétricos, chapas para pias, cisternas, telhados, baterias...).

O uso diversificado deste metal é atribuído, principalmente a maleabilidade e resistência à corrosão. O chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria, sendo ultrapassado apenas por metais como o ferro, o cobre, o zinco e o alumínio. A principal aplicação do chumbo e na produção de baterias elétricas para veículos automotivos na forma de óxido (PbO).

As ligas de chumbo são muito diversas e amplamente utilizadas na indústria. A adição de uma pequena percentagem de arsênico, ou antimônio, ao chumbo, aumenta a sua dureza e resistência mecânica, protegendo-o do desgaste. As ligas de cálcio-chumbo e de estanho-chumbo são utilizadas no revestimento de certos cabos elétricos.

A solda é uma liga de chumbo com estanho, em proporções variáveis de acordo com o ponto de fusão requerido. A adição de bismuto, cádmio ou mercúrio, também pode alterar o ponto de fusão da solda.

O consumo de Pb nos países industrializados tem diminuído muito nos últimos anos, e a indústria tem buscado substituir este metal, devido principalmente aos problemas de contaminação ambiental.

As atividades de mineração e fundição de Pb desempenham importante papel na contaminação do meio ambiente pela emissão dos agentes poluentes deste metal, e os impactos dessas atividades podem persistir ao longo do tempo.

A contaminação do solo pelo Pb pode ocorrer de forma natural (geológica), por atividades de mineração, indústrias e transporte. O solo é considerado um dos principais depósitos de Pb. O Pb no solo pode se apresentar de formas relativamente insolúveis (sulfato, carbonato ou oxido) ou solúveis, adsorvido em matéria orgânica e complexado no solo.

O chumbo pode também ser incorporado ao cristal na fabricação de copos, jarras e outros utensílios, favorecendo o seu brilho e durabilidade. Assim, pode ser incorporado aos alimentos durante o processo de industrialização ou no preparo doméstico. Compostos de chumbo são absorvidos por via respiratória e cutânea. Os chumbos tetraetila e tetrametila também são absorvidos através da pele intacta, por serem lipossolúveis.

O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo, que interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor do câncer. A relação chumbo - síndrome associada ao sistema nervoso central depende do tempo e da especificidade das manifestações.

Quanto aos problemas causados, destacam-se a síndrome encéfalo-polineurítica (alterações sensoriais, perceptuais, e psicomotoras), síndrome astênica (fadiga, dor de cabeça, insônia, distúrbios durante o sono e dores musculares), síndrome hematológica (anemia hipocrômica moderada e aumento de pontuações basófilas nos eritrócitos), síndrome renal (nefropatia não específica, proteinúria, aminoacidúria, uricacidúria, diminuição da depuração da uréia e do ácido úrico), síndrome do trato gastrointestinal (cólicas, anorexia, desconforto gástrico, constipação ou diarréia), síndrome cardiovascular (miocardite crônica, alterações no eletrocardiograma, hipotonia ou hipertonia, palidez facial ou retinal, arteriosclerose precoce com alterações cerebrovasculares e hipertensão) e síndrome hepática (interferência de biotransformação).

A OMS (Organização Mundial da Saúde) afirmou em 1994 que para cada aumento de 0,1mgL^{-1} de Pb no sangue das crianças significaria uma queda de 1-3 pontos no quociente de inteligência - QI (OLIVEIRA, 2002).

A contaminação pelo metal Chumbo (Pb) se dá principalmente por atividades de mineração e fundição do Pb primário (minério) e secundário (reciclagem). O impacto destas atividades pode persistir por longo tempo no ambiente. A combustão da gasolina também representou um grande percentual de contaminação até os anos 80 (ATSDR, 1997).

Com medidas restritivas em relação ao uso de Pb na gasolina, essa parcela da contaminação diminuiu significativamente. Embora ainda seja uma fonte de liberação do metal para a atmosfera, a liberação industrial no solo, provenientes de

CAPÍTULO 2

PROPOSTA DE TRABALHO

2.1. OBJETIVO

Ao final, pretende-se ter condições de avaliar o crescimento da piromorfita formada no solo a partir de remediação com mineral fosfato, dando contribuições para que um projeto de recuperação de solo seja proposto com dados que indiquem maior precisão na metodologia do projeto.

2.2. JUSTIFICATIVA

Tendo em vista os problemas ambientais atuais, este trabalho faz parte de um projeto que tem sido realizado com o objetivo de desenvolver uma metodologia para recuperar solos contaminados com chumbo, através da técnica de remediação *in situ* através da adição de fosfato monoamônico ($NH_4H_2PO_4$). A adição de mineral fosfato a solos contaminados com chumbo é a forma mais usual de remediação de eventuais problemas de toxidez do chumbo (TRAINA, 1999).

A proposta deste trabalho, em particular, é desenvolver um método para avaliar a concentração de Pb mineralizado na forma de piromorfita no solo contaminado e remediado com mineral fosfato. A formação deste mineral tem como base a neutralização dos íons Pb^{2+} ativos, presentes no solo e a formação de um fosfato de Pb, a piromorfita ($Pb_5(PO_4)OH$ ou $Pb_5(PO_4)Cl$), através da reação com os íons $(PO_4)^-$ na presença de água (MA, 1994). A concentração de Pb no solo não muda com a imobilizaço *in situ*, muda apenas a solubilidade do metal (CAO, 2003 e SCHECKEL, 2004)

Os minerais fosfatos, em meio aquoso, liberam íons $(H_2PO_4)^-$ que reagem com os íons Pb^{2+} disponíveis no solo e formam, a piromorfita, $Pb_5(PO_4)_3OH$, como mostra a reação abaixo:

$$5Pb^{2+} + 3\left(H_2PO_4\right)^- + H_2O \rightarrow Pb_5(PO_4)_3OH + 7H^+$$

Esta é a forma mais estável dentre os compostos de Pb, sendo insolúvel em água e estável termodinamicamente nas condições ambientais mais adversas, reduzindo, desta forma, a disponibilidade química e a biodisponibilidade do Pb

(bifenilas policloradas), comercialmente conhecidos como ascarel e metais pesados – como chumbo e mercúrio –, originados na incineração de substâncias poluentes.

A Indústria de Acumuladores Ájax, uma das maiores fábricas de baterias automotivas do Brasil, com exportações para 15 países, contaminou com chumbo o solo e o ar de sua unidade de reciclagem de baterias usadas, que funciona há 30 anos em Bauru (SP). A empresa ficou parada por determinação da Cetesb, o órgão ambiental paulista. A decisão é resultado de uma ação civil pública movida por uma organização não-governamental local, o Instituto Ambiental Vidágua, que denunciava o problema desde 1994.

O caso mais recente de vasta contaminação de solo e água no Brasil foi o rompimento de um dos reservatórios de depósito químico de uma empresa de papel em Minas Gerais. Ocorrido no dia 29 de março de 2004, resultando no vazamento de uma mistura tóxica que contaminou o Rio Pomba, principal fonte de abastecimento de água do estado do Rio de Janeiro. Entre os componentes da mistura, estão substâncias com resíduos tóxicos de soda cáustica, e metais como o chumbo. Acredita-se que entre 1,2 e 1,6 bilhões de litros de resíduos tenham vazado do reservatório. Milhares de pessoas em diversas cidades ficaram sem água em decorrência do desastre. Peixes e animais, inclusive animais domésticos, morreram devido à contaminação.

Para os casos citados não existe registro de uma prática eficiente para amenizar os problemas. Todos estes graves problemas são causados pelo desenvolvimento tecnológico não acompanhado por tecnologias avançadas de prevenção a contaminantes. Isso porque muitas vezes há deficiência por parte das indústrias na prevenção e por outro lado os órgãos ambientais responsáveis pela fiscalização não serem tão eficiente.

1.3. REMEDIAÇÃO DE SOLO

Algumas técnicas de remediação de solos contaminados vem sendo propostas no decorrer das últimas décadas, incluindo tratamentos térmicos, físico-químico e biológico. Esses métodos têm como objetivo imobilizar os metais e retirá-los do solo utilizando um dos seguintes processos: fitorremediação (emprega plantas com o objetivo de remover, transferir, estabilizar ou destruir elementos nocivos, sendo aplicável a solos com baixos níveis de contaminação), biorremediação

(introdução de microorganismo específicos no local de contaminação), separação mecânica, eletrocinética (passagem de uma corrente elétrica de baixa intensidade entre os eletrodos envolvidos pelos contaminantes do solo), tratamento químico (processos oxidativos ou redutores), separação pirometalúrgica (fornalhas de altas temperaturas para volatilizar os metais), tratamento por paredes permeáveis e tratamento *in situ* (NAVARRRO, 2003).

1.3.1. DESCONTAMINAÇÃO *EX SITU*

Uma técnica de tratamento físico é a remoção do solo contaminado e acúmulo *ex situ*, ou seja, fora do local contaminado. Nesse caso, todo material contaminado é retirado do local e depositado em aterros sanitários. Este método é efetivo e definitivo, no que diz respeito ao local contaminado, porém tem um custo bastante elevado e apresenta problemas com a disposição final e transporte do material contaminado, pois pode ocasionar contaminação de outros setores (TANG, 2004). Os aterros, onde se deve depositar o material contaminado, precisa estar pronto a receber este material de forma a não contaminar outra região. Esse processo eleva muito o custo. Na maioria dos casos o problema de contaminação do solo só muda de lugar, aumentando a problemática.

1.3.2. DESCONTAMINAÇÃO *IN SITU*

1.3.2.1. BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação é uma técnica que pode impedir a potencialidade de metais pesados. Esta técnica faz uso de seres vivos (normalmente bactérias ou fungos) para promover a degradação de poluentes. Uma variante da biorremediação é a fitorremediação, onde são usadas plantas.

A biorremediação permite a despoluição *in situ*, ou seja, no próprio local, minimizando custos de remoção e posterior tratamento do solo contaminado. Por outro lado, o tempo necessário para se atingir uma determinada degradação dos poluentes (90%, por exemplo) é normalmente superior à que seria alcançada em um reator próprio, onde o inóculo (os microrganismos que se pretende fazer reproduzir) pode usufruir as condições ideais para o seu crescimento (QUENTEL, 2002).

Em termos de cinética microbiana, são várias as situações possíveis. Os microrganismos podem usar como fonte de alimento o poluente, consumindo-o à medida que crescem e transformando-o em tecido celular e em compostos como o dióxido de carbono. Se o processo ocorrer em anaerobiose (na ausência de oxigênio), forma-se ainda metano, composto que está presente no gás natural. O poluente a eliminar pode ainda ser co-metabolizado pelos microrganismos, o que significa que não é a principal fonte de alimento, mas que é consumido juntamente com a fonte principal. Nestes casos, é comum fornecer-lhes compostos de fácil degradação, estimulando sim o seu crescimento. Para assegurar que existem as condições mínimas para o processo, nas zonas de biorremediação instalam-se sistemas de injeção de oxigênio, nutrientes e, possivelmente, "alimentos" no solo.

Pode acontecer que o composto resultante da decomposição microbiana seja tão ou mais tóxico que seu precursor. Essa situação precisa ser evitada através da realização de testes prévios em laboratório e em campo (absolutamente essenciais na biorremediação). Contudo, a cinética microbiana é de tal forma dinâmica que os produtos libertados por algumas bactérias podem ser alimento para outras, sendo os poluentes transformados em compostos progressivamente mais simples. O objetivo da biorremediação é mineralizar os poluentes, libertando apenas substâncias inertes como o dióxido de carbono (ainda que seja um gás de estufa, mas a contribuição da biorremediação é insignificante para este efeito) e a água (QUENTAL, 2002)

1.3.2.2. FITORREMEDIAÇÃO

A técnica de Fitorremediação é considerada como uma aproximação efetiva para remediar solos contaminados com metal. Ela pode ser melhorada pela adição de quelatores sintético na mobilização em solos, porém é um processo muito lento e requer um período relativamente longo, o que reduz sua aplicabilidade (ZHU, 2004).

A utilização da técnica de fitorremediação para recuperar solos contaminados por Pb baseia-se na propriedade de algumas plantas de absorverem metais pesados (BERT, 1997).

Essas plantas pertencem às seguintes famílias: *Brassicaceae, Euphorbiaceae, Asteraceae, Lamiaceae e Scrophulariaceae* como: *Brassica juncea*, *Zea mayes*, *Brassica*, *Helianthus annus*, *Agrostemma githago, Plantago rugelii,*

Alliaria officinalis, Taraxacum officinale, Ambrósia artemisiifola, *Acer rubrum* entre outras (HENRY, 2000).

1.3.2.3. ISOLAMENTO DA ÁREA CONTAMINADA

O isolamento da área contaminada é também utilizado, embora não se trata verdadeiramente de um processo de descontaminação, mas uma solução provisória para o problema. A utilização de barreiras de apatita para o isolamento de áreas contaminadas é muito usada em áreas próximas a depósitos de metais pesados como o chumbo, com o objetivo de impedir a percolação desses resíduos lixiviados, pela água da chuva no solo, evitando assim a contaminação de outra área. Entretanto, essa técnica é considerada inviável para muitos países, devido ao seu alto custo em função da grande quantidade de apatita utilizada na formação dessas barreiras, ver figura 1.1 (SIMON, 2000).

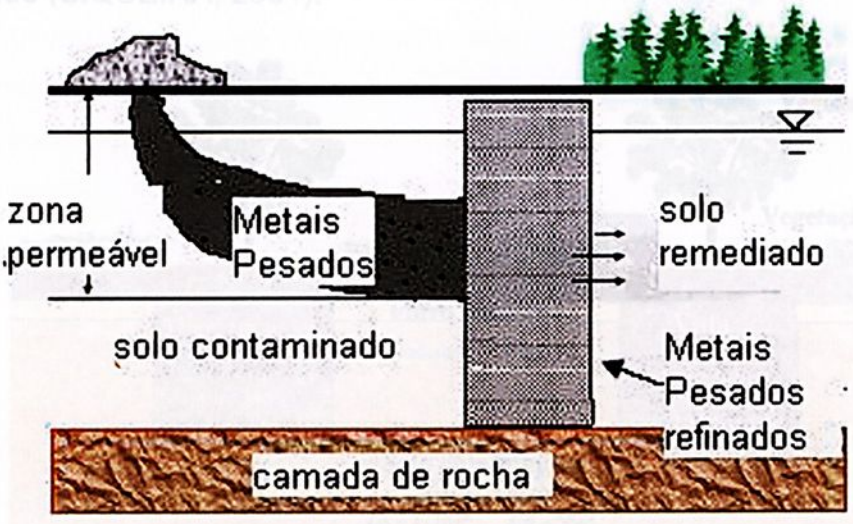


Figura 1.1: Esquema de apliação de barreira de apatita.

A descontaminação com barreiras reativas também é conhecida no meio cientifico, é um método de remediação de solo com tratamento *in situ*, por meio de material reativo. Os processos reativos geralmente usados são: oxido-redução, precipitação, adsorção, troca de íon e biodegradação. Os materiais reativos são colocados em trincheiras subterrâneas abaixo do rio do local da contaminação que força o contaminante passar através da barreira onde são armazenados. O arranjo de uma barreira reativa permeável é ilustrado na figura 1.1 (SIMON, 2000).

Pesquisadores da Universidade Federal de Lavras em convênio com Companhia Mineira de Metais (CMM), metalúrgica do Grupo Votorantin, desenvolveram um projeto de recuperação de solos contaminados, por zinco, cádmio, chumbo e cobre, nos arredores da unidade industrial de Três Marias, na região Central de Minas Gerais. A metalúrgica está em atividade desde 1956. O projeto de recuperação envolve duas técnicas de remediação, a fitorremediação (tratamento com plantas) e substituição do solo contaminado. O processo consiste basicamente em retirar a terra contaminada de valas paralelas e de uma camada superficial de toda a área e substituí-la por solo não-contaminado para implantar dois tipos de vegetação: arbórea sobre as valas e herbácea (gramíneas) nos três metros que separam uma da outra. Na superfície do solo contaminado entre as valas, é utilizado um "filtro químico" – uma camada de calcário de aproximadamente 2 cm de espessura, que evita que o metal passe para o solo sem contaminação, preservando, assim, a vegetação implantada. A figura 1.2 ilustra o procedimento executado (SIQUEIRA, 2001).

Figura 1.2: Esquema do projeto de recuperação de solo contaminado com metais pesados.

Cientistas da Universidade Ehime (Japão) apresentaram em meados de 2003, uma nova tecnologia de limpeza de solos contaminados por metais pesados para a recuperação de aterros sanitários ou de regiões atingidas por acidentes com produtos químicos. Chamado de "flotação por precipitação", o novo método faz com que os metais pesados no solo precipitem-se com elementos de ferro contidos no próprio solo, sendo então recuperados e separados. A técnica permite a seleção de quais metais pesados devem ser retirados, permitindo um controle ativo sobre o

processo de limpeza do solo. O equipamento envolvido é de pequeno porte, podendo ser levado ao local da descontaminação, evitando a remoção de solo contaminado, o que sempre abre possibilidades para novos acidentes. (INOVAÇÃO TECNOLOGICA, 2003).

1.3.2.4. REMEDIAÇÃO A BASE DE MINERAL FOSFATO

A remediação a base de mineral fosfato é uma técnica de imobilização química de metais pesados presentes em solo contaminado. Esta técnica envolve a adição de materiais químicos ou mineralógicos que minimize a solubilidade e biodisponibilidade do metal por sorção ou processo de precipitação ou troca iônica.

A idéia de recuperar solos contaminados com Pb, através da imobilização química do metal, surgiu há algumas décadas e tem sido amplamente estudada. Não por acaso, as maiores ações no sentido de se prevenir novas agressões ao meio ambiente foram tomadas pelos países industrialmente desenvolvidos, particularmente Estados Unidos, países da Europa e Japão. Os impactos ambientais causados pelo desenvolvimento trazem como conseqüência a degradação e poluição do solo, ar e os mananciais de água, a ponto de causar uma considerável preocupação com o futuro e a inviabilidade da própria sobrevivência da espécie humana.

Nriagu registrou que o Pb apresenta uma fase com estabilidade termodinâmica em sistemas Pb-P-O-H-Cl. A piromorfita ($Pb_5(PO)_3Cl$) é um mineral de Pb que se apresenta estável em condições geoquímicas ambientais, devido ao fato de ter baixa solubilidade (ver Tabela 1.1) e formar um composto que regula a atividade do Pb no solo e em águas intersticiais, e com rápida formação cinética (NRIAGU, 1973, 1984; COTTER-HOWELLS, 1995).

Ruby e colaboradores afirmam que a formação de fosfato de Pb pode imobilizar o Pb em solos contaminados, reduzindo efetivamente sua solubilidade de forma muito eficiente, pois causa a redução e lixiviação da migração, sendo capaz de controlar a solubilidade do Pb no solo. Outra vantagem da formação do fosfato do chumbo é o baixo custo proporcionado pela facilidade da aplicação do fosfato, na forma de fertilizante (RUBY, 1994).

Os estudos realizados sobre a formação de fosfato de Pb forem desenvolvidos usando apatita (mineral fosfato a base de Ca) por Traina (EUA),

rochas fosfáticas por Ma (EUA), e fertilizantes fosfáticos com Tang (China), como fonte de fósforo (MA, 1994; TRAINA, 1999 e TANG, 2004).

A remediação de solos contaminados com Pb é uma prática conveniente, pois proporciona restauração do meio ambiente e protege a saúde humana. A imobilização química é uma técnica preferida por apresentar baixo custo. A adição de minerais fosfatos, na forma de adubo é comum na agricultura, o que faz com que a idéia de remediação seja sustentada, pelo duplo efeito causado (ZHU, 2004).

Para Cao o uso de remediadores fosfato na recuperação de solos contaminados com chumbo, faz com que o metal passe de uma fase não residual para residual, ou seja, passa de uma fase potencialmente disponível para uma fase de menor disponibilidade (CAO, 2003).

Pesquisas mostram que o pH do solo e o tamanho das partículas são dois fatores importantes que afetam a eficácia do processo da remediação. Os resultados de simulações mostram que em um pH mais baixo, há uma liberação mais rápida do Pb (SHI, 2001).

A piromorfita $Pb(PO_4)_3$-X, onde X=OH, F ou Cl, é um composto fosfato de chumbo e essa variabilidade da formação depende dos elementos presentes no solo e do Ph (CAO, 2003). O pH influencia a mobilidade do metal no solo e variando podem formar compostos menos solúveis e se tornar menos disponíveis. De acordo com o que se discute sobre o melhor ambiente reacional para a formação de piromorfita, temos que a forma mais estável é a cloropiromorfita em pH 2, porém o ambiente do solo é pH variando de 5-8, onde ocorre a formação de hidroxipiromorfita. (LAPERCHE, 1996; CAO, 2003).

As condições de acidez do solo influenciam não só o composto a ser formado como também o tempo de formação do mineral. Em condições mais ácidas, estudos comprovam a formação da $Pb(PO_4)_3Cl$, isso devido ao fato de que nestas condições há disponibilidade de Cl^-. Em pH mais elevado (de neutro a alcalino) ocorre a formação de $Pb(PO_4)_3OH$, onde os radicais livres OH^- têm maior disponibilidade (CHEN, 2003).

Scheckel & Ryan apresentaram um trabalho no qual é examinada a formação de piromorfita em organismo vivo. Sabendo que parte do Pb ingerido se acumula no corpo foi realizada simulação de dois ambientes do corpo: estômago (pH 2) e intestinos (pH 7), e analisadas as reações ocorridas com bebidas à base de cola, ricas em ácido fosfórico. Os resultados mostram que ocorreu rápida formação

do mineral no pH 2 não influenciada pelo tempo e no ph 7 a formação variou havendo um crescimento em função do tempo, isso indica que em pH ácido a formação cinética do mineral é rápida, em pH neutro e levemente básico é mais lenta (SCHECKEL & RYAN, 2003).

O maior problema que a comunidade de remediação encontra é determinar a quantidade de Pb que foi convertida em piromorfita no solo, devido ao fato do solo ser um sistema heterogêneo e desequilibrado.

1.3.2.4.1. FOSFATOS

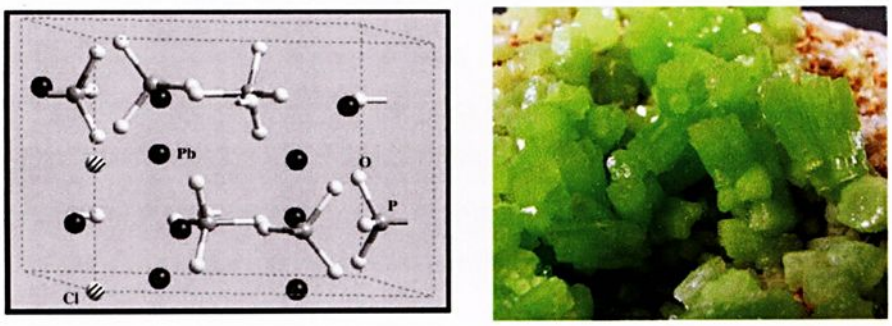
O fósforo é o elemento químico de número atômico 15, encontrado em abundância no globo terrestre, sendo reativo com diversos compostos importantes. É um mineral não metálico que não se encontra livre na natureza, mas na forma de compostos, desempenha importantes funções na vida animal e vegetal. O fósforo, em termos mundiais, está contido nas rochas de depósitos de origens sedimentares, ígneos e biogenéticos. Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea (magmáticas) são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogenéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e se constituem de menor importância econômica (SOUZA, 2001).

No Brasil, cerca de 80% das jazidas de fosfatados naturais (fosfatos) são em geral, de origem ígnea com presença acentuada de rocha carbonática e minerais micáceos com baixo teor de P_2O_5, enquanto que em termos mundiais esse percentual está em torno de 17%. Esses fosfatos recebem a denominação de fosfato natural, rocha fosfatada ou mesmo concentrado fosfático quando passíveis de serem usados diretamente como material fertilizante. Os concentrados fosfáticos são comercialmente expressos sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou fosfato tricálcio $Ca_3 (PO_4)_2$.

A maioria dos minérios de fósforo dessas rochas pertencem ao grupo da apatita, representado pela fórmula: Ca_5 (F, Cl, OH) $(PO_4)_3$ – que é um fosfato cristalino de cálcio com flúor, de cor variável, brilho vítreo, dureza cinco, densidade entre 3,1 a 3,2 g/cm^3, com teor de P_2O_5 oscilando de 4 a 15%, nesse tipo de depósito. Os depósitos de apatita têm uma mineralogia extremamente complexa, tendo impurezas (contaminantes) de influência marcante no rendimento

(recuperação) de fósforo nas plantas (usinas) de beneficiamento desses minérios, resultando em altos custos de produção, muito embora já tenha ocorrido muita melhoria tecnológica para aproveitamento dessa apatita.

É mostrada na figura 1.3 uma célula unitária de um cristal piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3Cl$). Este mineral apresenta a mesma estrutura da apatita, que é um mineral de fósforo. Algumas características físicas deste material são: dureza 3,5 a 4,0; densidade relativa 6,5 a 7,04; brilho resinoso e adamantino; cores: verde, amarela ou marrom, dependendo da composição, como mostra a figura 1.3 (b). Tem cristalografia hexagonal, clivagem imperfeita em $(10\bar{1}0)$ e $(10\bar{1}1)$, classe Bipiramidal Hexagonal, é composta basicamente de PbO (~82%) e de P_2O_5 (~17%).



(a) (b)

Figura 1.3: (a)Célula unitária de um cristal piromorfita, (b) Piromorfita Natural ($Pb_5(PO_4)_3Cl$).

Além dos depósitos de apatita ($Ca_5(PO_4)_3$) e fosforita ($Ca_3(PO_4)_2$), são explorados como material fertilizante os jazimentos de alumínio fosfato e os de guano. Os alumínios-fosfato são materiais igualmente amorfos, constituídos por fosfato de alumínio hidratado, com presença de fosfato de ferro, e que são originados pela ação de dejetos de aves sobre bauxitas, lateritas ou rochas contendo feldspato. Os fosfatos desse tipo são assimiláveis, necessitando serem previamente tratados, para posterior aplicação como fertilizante. O guano, fosfato de origem orgânica, usado para incorporação direta em adubos nos quais se pretende misturar matéria orgânica e nitrogênio, em adição ao fósforo, são de pouca importância comercial, pois, com exceção de algumas poucas regiões, formam depósitos de pequena expressão.

É na forma de sal fosfato que se encontram as maiores aplicações do fósforo. A indústria de fertilizantes absorve a quase totalidade dos fosfatos extraídos das rochas. Há vários tipos de fertilizantes obtidos com base nos fosfatos, estando

estes normalmente misturados com potássio ou sais de amônio. Os sais fosfatos também são usados na fabricação de detergentes sintéticos (polifosfato de sódio) e em dentifrícios (fosfato de cálcio). Alguns fosfatos condensados são utilizados no tratamento de águas para fins industriais. Produtos comerciais a base de fosfatos são os fertilizantes: fosfatos diamônio, monoamônio, superfosfato simples, superfosfato triplo, termofosfato e fosfato natural de aplicação direta.

O fosfato monoamônio é um sal inorgânico e algumas de suas propriedades físico-químicas são: apresenta-se em estado sólido em forma de cristais, de cor branca, inodoro, o pH variando entre 4-5, baixo ponto de fusão (190ºC) e solubilidade de 38g/100g de água, a 20ºC. Este mineral fosfato oferece ao ambiente afetado uma elevada taxa de nitrogênio e fósforo (FISPQ, 2004).

CAPÍTULO 2

PROPOSTA DE TRABALHO

2.1. OBJETIVO

Ao final, pretende-se ter condições de avaliar o crescimento da piromorfita formada no solo a partir de remediação com mineral fosfato, dando contribuições para que um projeto de recuperação de solo seja proposto com dados que indiquem maior precisão na metodologia do projeto.

2.2. JUSTIFICATIVA

Tendo em vista os problemas ambientais atuais, este trabalho faz parte de um projeto que tem sido realizado com o objetivo de desenvolver uma metodologia para recuperar solos contaminados com chumbo, através da técnica de remediação *in situ* através da adição de fosfato monoamônico ($NH_4H_2PO_4$). A adição de mineral fosfato a solos contaminados com chumbo é a forma mais usual de remediação de eventuais problemas de toxidez do chumbo (TRAINA, 1999).

A proposta deste trabalho, em particular, é desenvolver um método para avaliar a concentração de Pb mineralizado na forma de piromorfita no solo contaminado e remediado com mineral fosfato. A formação deste mineral tem como base a neutralização dos íons Pb^{2+} ativos, presentes no solo e a formação de um fosfato de Pb, a piromorfita ($Pb_5(PO_4)OH$ ou $Pb_5(PO_4)Cl$), através da reação com os íons $(PO_4)^-$ na presença de água (MA, 1994). A concentração de Pb no solo não muda com a imobilizaço *in situ*, muda apenas a solubilidade do metal (CAO, 2003 e SCHECKEL, 2004)

Os minerais fosfatos, em meio aquoso, liberam íons $(H_2PO_4)^-$ que reagem com os íons Pb^{2+} disponíveis no solo e formam, a piromorfita, $Pb_5(PO_4)_3OH$, como mostra a reação abaixo:

$$5Pb^{2+} + 3\left(H_2PO_4\right)^- + H_2O \rightarrow Pb_5(PO_4)_3OH + 7H^+$$

Esta é a forma mais estável dentre os compostos de Pb, sendo insolúvel em água e estável termodinamicamente nas condições ambientais mais adversas, reduzindo, desta forma, a disponibilidade química e a biodisponibilidade do Pb

(COTTER-HOWELLS,1995, 1996; TRAINA 1999). apresentando restrita participação na interação da cadeia homem-natureza.

Os íons de $(PO_4)^-$ necessários para a reação são liberados pelo composto a base de fosfato, $NH_4H_2PO_4$, adicionado ao solo juntamente com o óxido P_2O_5, ambos solúveis em meio aquoso. Estes compostos diluídos, quando em contato com o solo neutralizam o Pb e deixam no solo compostos de fósforo que são importantes nutrientes para as plantas.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando amenizar os problemas com a contaminação por metais pesados, principalmente pelos paises desenvolvidos. A proposta deste projeto de remediação apresenta algumas vantagens, que são principalmente, a facilidade da aplicação do agente remediador e o baixo custo deste material que é um mineral utilizado na agricultura. Porém são previstas algumas dificuldades, devido ao fato do solo ser um ambiente bastante complexo.

A técnica de caracterização utilizada para avaliar o crescimento do mineral piromorfita no solo foi a espectroscopia no infravermelho. A metodologia de estudo considera os picos característicos do mineral piromorfita apresentados em espectros no infravermelho, através das alturas dos picos e a área compreendida entre eles. A altura dos picos e a área são proporcionais ao número de osciladores característicos que dão origem à banda de absorção.

Inicialmente será estabelecida uma curva de calibração através de dados obtidos por espectros de piromorfita pura sintetizada pela reação em meio aquoso de $NaCl + PbO + P_2O_5$. A partir daí, amostras do solo tratado serão avaliadas, na intenção de quantificar o Pb mineralizado.

2.3. TÉCNICAS UTILIZADAS

2.3.1. ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

As principais técnicas empregadas na análise quantitativa estão baseadas em: (a) no desempenho quantitativo de reações químicas apropriadas, na medição de reagente necessário para completar a reação, ou, pela determinação da quantidade de produto obtido da reação; (b) em medições elétricas apropriadas; (c) na medição de certas propriedades ópticas (por exemplo, espectros de absorção). Em alguns casos é possível usar combinação de medições ópticas ou elétricas e uma reação química quantitativa (VOGEL, 1989).

2.3.2. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

2.3.2.1. A TÉCNICA

A parte visível do espectro eletromagnético é a radiação visível ao olho humano, que é continua e policromática. Outros sistemas de detecção podem revelar radiações mais distantes que a região visível, estas radiações são classificadas como: raios-γ (10^{-11} m), raios-x (10^{-9} m), raios ultravioleta (UV-10^{-7} m) e infravermelho - IR (próximo-10^{-4}, médio-10^{-3} e distante-10^{-2} m), microondas (10^{-1} m) e ondas de rádio (10^{3} m), como mostra a figura 2.1. A região visível esta compreendida nem comprimentos de onda de 10^{-5} m (STUART, 1998).

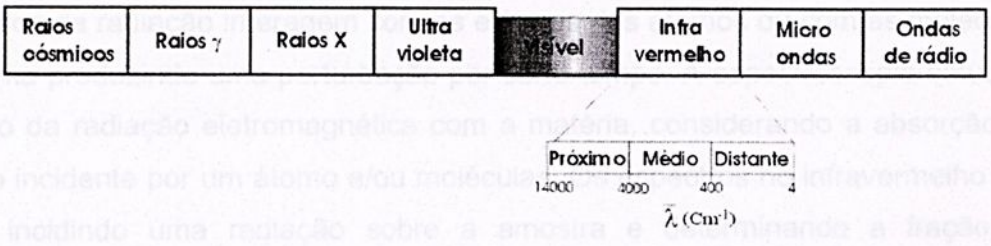


Figura 2.1: Espectro eletromagnético.

A natureza das radiações é interpretada em termos de radiação eletromagnética. De acordo com a teoria de radiação são considerados dois campos

mutuamente perpendiculares: um elétrico e um magnético oscilantes em um plano simples. Estes campos estão em fase e são propagados como uma onda senoidal. A velocidade de propagação no vácuo é constante em todas as regiões do espectro eletromagnético, e é conhecida por c= 2,997925x10^8ms^{-1}. Esta velocidade esta relacionada com o comprimento de onda (λ) e a frequência (ν), definida pela equação 1:

$$c = \lambda\nu \Leftrightarrow \nu = \frac{\lambda}{c} \quad (1)$$

A apresentação da região do espectro pode ser em termos de comprimento de onda. Em espectroscopia de infravermelho é comumente usado o número de onda (cm^{-1}), que é dado pela relação definida pela equação 2:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

A radiação no infravermelho foi descoberta por Sir Willian Herschel em 1800, que inicialmente a designou como "the invisible rays". O termo infravermelho só aparece na literatura por volta de 1880. Em 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho em grande número de compostos orgânicos em estados sólidos, liquido e vapor. Somente a partir de 1960 a espectroscopia teve um avanço significativo com o desenvolvimento de instrumentos interferométricos utilizando a Transformada de Fourier.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, baseando-se nas vibrações das moléculas.

Quando uma radiação incide sobre um material os campos elétrico e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema produzindo uma perturbação por certo tempo. A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, considerando a absorção da radiação incidente por um átomo e/ou moléculas. Os espectros no infravermelho são obtidos incidindo uma radiação sobre a amostra e determinando a fração de radiação incidente absorvida (STUART, 1998).

Para que haja absorção ou emissão de radiação de um sistema no infravermelho é necessário que aconteça uma variação periódica do dipolo elétrico.

Durante o movimento vibracional de uma molécula essa variação pode ocorrer. Quando essa oscilação entra em ressonância com a radiação incidente acontece a absorção (ou emissão) no infravermelho (SALA, 1996).

As freqüências em que as moléculas vibram estão associadas intimamente aos movimentos dos átomos na molécula. Os átomos na molécula podem mover-se em relação aos demais átomos variando os comprimentos das ligações ou movendo-se em relação ao plano. As freqüências em que as moléculas vibram são denominadas freqüências normais de vibração. As freqüências ativas no infravermelho são as freqüências normais de vibração associadas a mudança do momento de dipolo da molécula.

Os movimentos de vibrações e rotações associados à espectroscopia infravermelha que ocorrem nas moléculas são processos que podem ser representados em termos de quantidade discreta de níveis de energia. Quando uma molécula interage com a radiação, um fóton pode ser absorvido. Neste caso a energia do fóton absorvida corresponde à diferença de energia entre o nível anterior e o atual. A energia do fóton é dada pela equação 3:

$$\Delta E = h\nu \Leftrightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} \tag{3}$$

Uma forma de entender as vibrações das moléculas é através de um modelo simples de massas pontuais ligadas por uma mola com massa desprezível (correspondendo as ligações químicas). Considerando uma partícula de massa *m* ligada a uma parede por uma mola com constante de força *k*. Pela lei de Hooke a força de restauração, para um pequeno deslocamento, é dado na equação 4:

$$F = -k\Delta x \tag{4}$$

onde, Δx é o deslocamento sofrido e o sinal negativo indica que a força é sempre oposta ao deslocamento. Aplicando a 3ª lei de Newton temos a equação do movimento, na equação 5:

$$F = -\Delta x = m\Delta\ddot{x} \Leftrightarrow \Delta\ddot{x} + \frac{k\Delta x}{m} = 0 \tag{5}$$

Note que $\Delta\ddot{x}$ na equação 5 é a segunda derivada de *x* em função do tempo. A equação 6 é uma solução de um oscilador harmônico simples, do tipo:

$$\Delta x = x_0 \cos\left(2\pi\nu t + \theta\right) \tag{6}$$

De acordo com a solução dada pela equação 6 temos que:

$$\nu = \frac{1}{2}\pi\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{7}$$

que é a frequência de oscilação da partícula.

Quando considera-se um modelo de molécula diatômico, constituído por duas massas pontuais m_1 e m_2, ligadas por uma mola de constante k, a massa m na equação 7 é substituída pela massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{\left(m_1 + m_2\right)} \tag{8}$$

Dois átomos de uma ligação podem vibrar movendo-se na intensão de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de vibração axial ou *stretching*. Estes movimentos causam absorção no infravermelho em altas freqüências. Moléculas poliatômicas podem também realizar vibrações angulares ou *bending*, nas quais, os ângulos de ligação aumentam e diminuem periodicamente, neste caso absorve baixas freqüências.

A freqüência em que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações; uma molécula constituída de átomos leves unidos por ligações fortes tem freqüência vibracional mais alto que uma constituída de átomos pesados unidos por ligações mais fracas. A primeira deverá absorver radiação de freqüência mais alta que a última.

Na prática, o espectro de absorção vibracional de uma molécula é medido usando-se um *espectrômetro de infravermelho*. A fonte da radiação infravermelha é um filamento quente, e o comprimento de onda é selecionado pela difração de radiação em uma rede de difração de interferência construtiva: o fenômeno chamado de *interferência* ocorre quando duas ou mais ondas passam através da mesma região do espaço; a interferência é observada como um aumento ou uma diminuição na amplitude total da onda, como mostra a Figura 2.2. A *interferência construtiva ocorre* quando as ondas estão em fase, resultando no aumento da amplitude total da onda resultante. A interferência destrutiva ocorre quando as ondas estão fora de

fase, ocorrendo a interferência total quando essa diferença for igual a $\pi/2$ (ATKINS, 1999). O espectrômetro é constituído de um interferômetro de Michelson e um conjunto de espelhos responsáveis pela divisão dos feixes produzidos pela fonte. O interferômetro é responsável por separar os comprimentos de onda presente na radiação infravermelha em duas partes. Uma parte do feixe incide pelo espelho fixo e outra no espelho móvel. Quando estes feixes se recombinam uma diferença de fase ocorrerá, devido à diferença de caminhos óticos percorridos, gerando interferência construtiva ou destrutiva. Para cada comprimento de onda haverá uma única posição do espelho móvel que produzirá, na recombinação dos feixes, a interferência construtiva. O conjunto de dados de cada comprimento de onda é registrado e aplicada a Transformada de Fourier nesses resultados e assim obtidos os espectros.

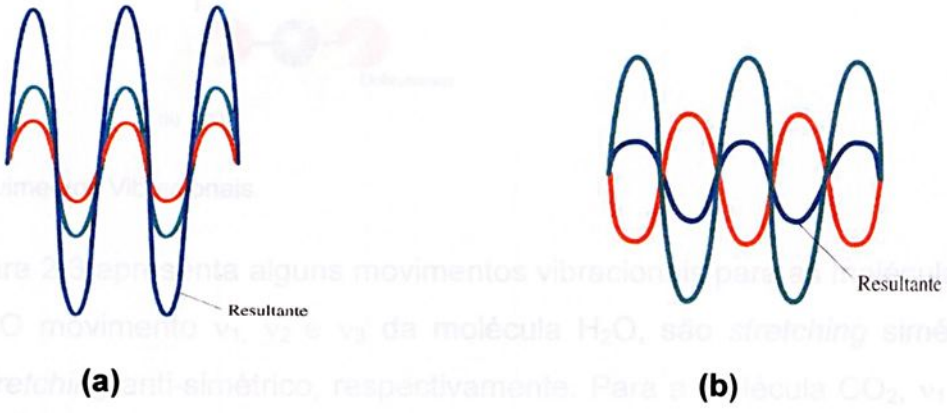


Figura 2.2: (a) Interferência construtiva, (b) Interferência destrutiva.

2.3.2.2. MODOS NORMAIS E MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

Cada maneira na qual a molécula pode vibrar é chamada de modo normal de vibração. Um átomo tem 3 graus de liberdade (movimentos nas direções x, y, e z), desta forma uma molécula com N átomos tem 3N graus de liberdade. Mas considerando que os movimentos em fase de todos os átomos da molécula nas direções x, y, e z – movimentos translacionais do centro de massa podem ser descartados 3 graus de liberdade. E para os movimentos rotacionais temos que para molécula não-linear descarta-se 3 graus de liberdade e para linear descarta-se 2. Assim uma molécula tem 3N-6 e 3N-5 graus de liberdade (não-linear e linear

respectivamente) ou modos vibracionais fundamentais-movimentos vibracionais (SALA, 1996).

Cada modo normal corresponde a uma característica, movimento coletivo dos átomos, e cada movimento têm uma freqüência que depende de como os átomos se movem durante a vibração.

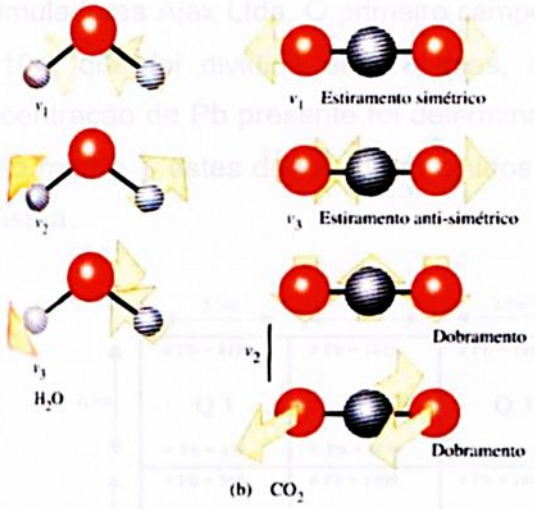


Figura 2. 3: Movimentos Vibracionais.

A figura 2.3 apresenta alguns movimentos vibracionais para as moléculas de H_2O e CO_2. O movimento ν_1, ν_2 e ν_3 da molécula H_2O, são *stretching* simétrica, *bending*, e *stretching* anti-simétrico, respectivamente. Para a molécula CO_2, ν_1, ν_2 e ν_3 são *stretching* simétrico, *bending* e *stretching* anti-simétrico.

Exceto nos casos simples, é muito difícil predizer o espectro de absorção no infravermelho de moléculas poliatômicas, porque cada um dos modos tem uma freqüência de absorção característica. Um espectro infravermelho pode ser usado para identificar as espécies presentes em uma amostra pelo exame de suas bandas de absorção características associadas a cada molécula.

A absorção de radiação se deve ao fato de as moléculas ter elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia elevados mediante a absorção de energia.

CAPÍTULO 3

CAMPOS EXPERIMENTAIS

3.1. MATERIAIS

O campo experimental faz parte do setor metalúrgico da indústria de baterias Acumuladores Ajax Ltda. O primeiro campo experimental é uma área selecionada de 10x10m que foi dividida em 16 lotes, conforme a figura 3.1, para os quais a concentração de Pb presente foi determinada, em *ppm* (parte por milhão obtida pela razão mg/Kg), estes dados foram obtidos por absorção atômica nos laboratórios da indústria.

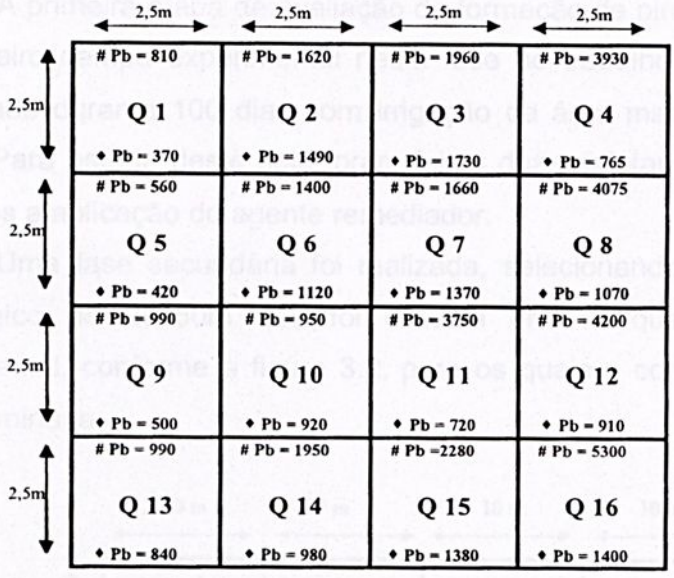


Figura 3.1: Primeiro Campo Experimental e as concentrações de Pb em *ppm*.

O tratamento do solo foi realizado com uma única aplicação da mistura de Fosfato Monoamônico ($NH_4H_2PO_4$) e Pentóxido de Fósforo (P_2O_5), a quantidade do agente remediador foi determinada pelo cálculo estequiométrico, e aplicado 5 vezes a mais desejando maior eficiência nas reações.

A proposta da remediação *in situ* proposta pelo grupo, foi apresentada após ensaio *in vitro*, realizados com resultados animadores. No trabalho de Delfino foram realizados estudos para verificar a formação de piromorfita em solo. O procedimento adotado foi primeiramente contaminar um solo supostamente descontaminado com

PbO, aplicar o agente remediador e verificar se ocorre o crescimento do mineral fosfato de Pb, o que foi confirmado. As amostras deste primeiro campo experimental foram analisadas primeiramente por Delfino em ensaios *in vitro*, onde o solo contaminado foi remediado e durante um período de 100 dias mantido úmido em condições ambientais estáveis, os resultados também confirmaram o crescimento de piromorfita (DELFINO, 2004).

A idéia agora é verificar a formação *in situ* em condições ambientais reais.

Neste trabalho pretende-se verificar a função do tempo na remediação, analisando o crescimento de piromorfita no solo em função do tempo através da espectroscopia de infravermelho, para qual foi utilizado o aparelho FT-IR Nexus 670 da Nicolet no intervalo 400 a 4000 cm^{-1} (infravermelho médio), onde a maioria das moléculas absorve radiação infravermelha. (SMITH, 1999)

A primeira etapa de avaliação da formação de piromorfita *in situ* foi realizada no primeiro campo experimental nesta fase do trabalho foi aplicado $NH_4H_2PO_4$, e monitorado durante 100 dias com irrigação da área mantendo o ambiente sempre úmido. Para estudo deste solo foram feitas duas coletas de material com 30 e 100 dias após a aplicação do agente remediador.

Uma fase secundária foi realizada, selecionando uma outra área do setor metalúrgico de 20x50m que foi dividida em 10 quadras, o segundo campo experimental, conforme a figura 3.2, para os quais a concentração de Pb presente foi determinada.

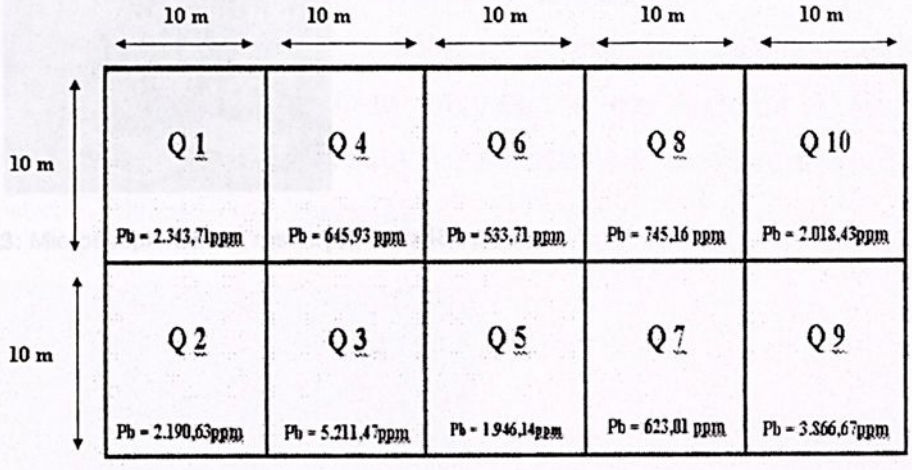


Figura 3.2: Segundo Campo Experimenta e as concentrações de Pb.

O tratamento do solo foi realizado de forma análoga ao primeiro campo experimental, porém, nesta fase o solo foi sujeito a condições ambientais reais, foram feitas 3 coletas de amostras, com 1, 6 e 16 meses após a aplicação do agente remediador.

3.2. MÉTODOS

3.2.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO PARA QUANTIFICAR A PIROMORFITA

Para desenvolver o método de avaliação do crescimento de piromorfita no solo foi preparada uma solução em meio aquoso da mistura: PbO + NaCl + P_2O_5., para o crescimento de piromorfita sintética. Após 30 dias, a parte precipitada desta solução foi lavada, secada, visualizada em microscópio (ver figura 3.3), o que confirmou o crescimento do mineral, ver figura 3.4. Depois este material foi pulverizado em almofariz de ágata, para preparar as pastilhas com KBr e conseqüentemente realizar a espectroscopia no infravermelho.

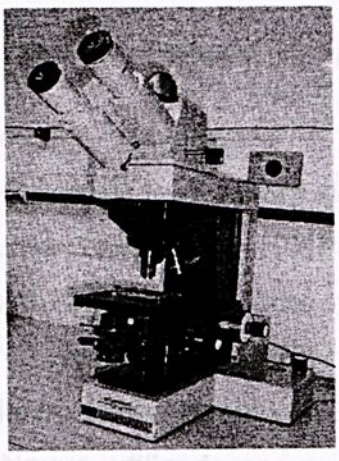


Figura 3.3: Microscópio Ótico - resolução 640x480 pixels.

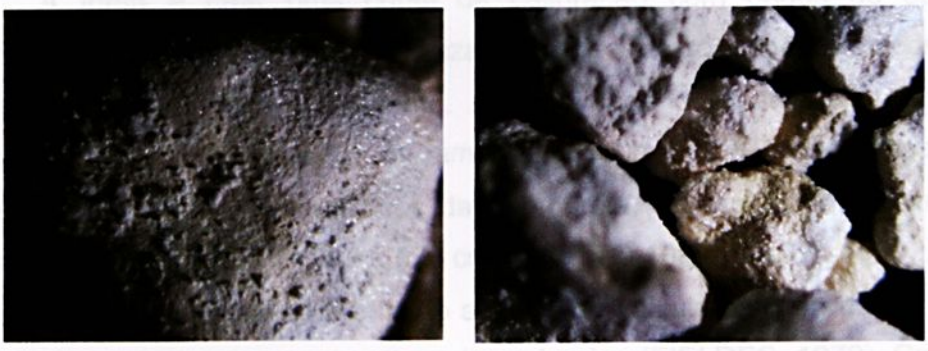


Figura 3.4: Fotos de piromorfita pura sintética (precipitado da solução).

Para a espectroscopia no infravermelho foram preparadas pastilhas com KBr. Os materiais utilizados nesse processo são apresentados na figura 3.5.

Figura 3.5: Almofariz, empastilhador, prensa hidráulica, pastilha pronta.

A amostra pulverizada é deposita no anel que fica no interior do empastilhador, o qual tem 15mm de diâmetro externo e 11mm interno, depois e submetido a uma pressão de ~10MPa em prensa hidráulica.

Como o KBr é um produto higroscópico, as pastilhas são levadas à estufa (~110ºC) por 1 hora para retirar toda umidade, e em seguida é realizada a espectroscopia no infravermelho. A figura 3.6 apresenta o espectrômetro da marca Nicolet, série Nexus, utilizado nas medidas.

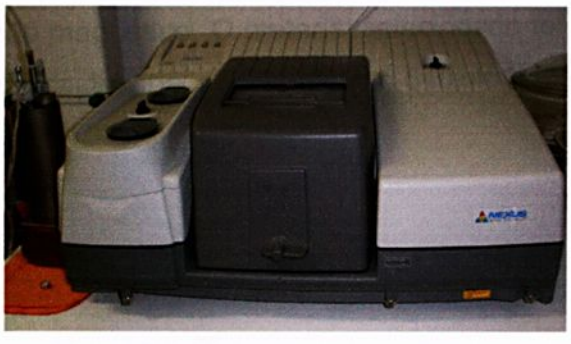


Figura 3.6: Espectrômetro utilizado.

A idéia é criar uma curva de calibração com dados de espectros de piromorfita pura. Para isso foram realizados espectros com diferentes concentrações de piromorfita em escala crescente. A quantidade de massa na realização dos espectros variou de 0,05 á 3mg de amostra e 150mg de KBr. Nos espectros foram analisados os picos característicos da piromorfita, na região do infravermelho, os quais estão localizados em 543 e 573 cm^{-1} (BOTTO 1997, SMITH, 1999).

Foi estabelecida uma relação através do cálculo da área dos picos de cada espectro e também através da altura de cada pico (FIELDES, 1972). Cada espectro foi analisado para obter o valor da área sobre a curva e as alturas dos picos.

3.2.2. PREPARO DE AMOSTRAS DO SOLO PARA REALIZAR A ESPECTROSCOPIA

O solo coletado foi secado em estufa a 110ºC, para que toda umidade fosse eliminada. Após esta primeira secagem o material foi peneirado com a intenção de retirar resíduos vegetais. Depois de peneiradas as amostras foram levadas a um misturador moinho de bola por 20 minutos, para que ocorresse homogeneização. A partir daí as amostras foram submetidas à separação por densidade e a separação magnética, com o objetivo de selecionar uma menor parcela possível de material contendo o mineral procurado (piromorfita).

Para a separação por densidade foi separada uma porção de amostra entre 35-50g de amostra, para cada quadra em estudo, adicionado 150ml de bromofórmio ($CHBr_3$). Esta solução foi primeiramente levada ao ultra-som por 12 minutos para desaglomeração dos grãos, em seguida foi depositada em funis de decantação para a separação da parte mais densa. Foram feitas coletas por 7 dias em intervalos de 4 horas, na intensão de coletar o máximo possível de material com alta densidade, ver Figura 3.7. A parte decantada foi lavada e secada em estufa à ~110ºC. Em seguida foi feita a separação magnética com imãs, manualmente. A piromorfita é um mineral não magnético. O material selecionado foi observado em microscópio ótico digital da marca Jevanal com resolução 640x480pixels.

Figura 3.7: Separação por densidade.

Após a visualização em microscópio, todo material selecionado pelos processos de separação foi pulverizado viabilizando a homogeneização dos elementos presentes. Desta porção foi separado 1mg de amostra, o qual foi dissolvida em 150mg de KBr e prensada à temperatura ambiente, em prensa hidráulica, com pressão de 10MPa, para análise de espectroscopia no infravermelho, em processo semelhante ao detalhado anteriormente. O espectro obtido, para cada amostra, foi estudado e verificada a presença de piromorfita na amostra.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS

Os espectros obtidos para as diferentes quantidades de amostras de piromorfita sintética são apresentados na figura 4.1.

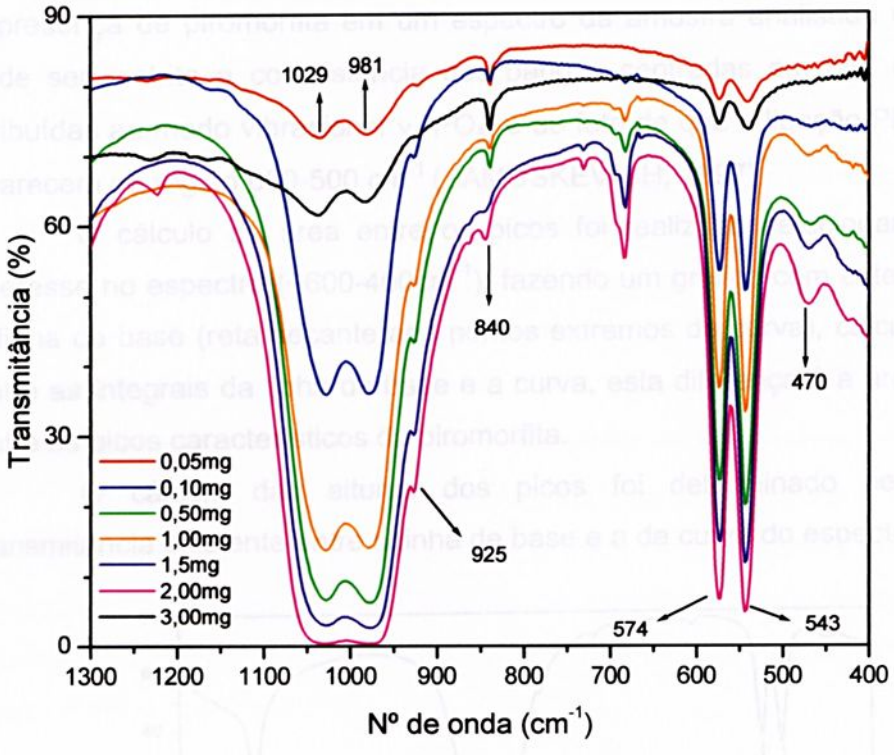


Figura 4.1: Espectros no infravermelho para diferentes quantidades de massas.

Nesse espectro foram observados bandas de absorções com máximos centrados em 543, 574, 981 e 1029 cm^{-1}. Estes resultados apresentam uma pequena diferença em suas posições quando comparados aos resultados obtidos por Botto, que em seus estudos realizados com amostras de piromorfita natural onde foram identificadas bandas de absorções em 541, 573, 967 e 1029 cm^{-1}. Essas diferenças nas posições dos picos podem ser atribuídas a diferença de calibração entre os equipamentos utilizados para as análises das amostras, assim como a composição do mineral. Essas bandas são resultantes da absorção dos quatro modos vibracionais do tetraedro PO_4. A tabela 4.1 apresenta as características desses modos vibracionais (BOTTO, 1997).

Tabela 4.1: Características dos modos vibracionais do tetraedro PO_4

MODOS VIBRACIONAIS	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
LIGAÇÕES	P-O	O-P-O	P-O	O-P-O
DEFORMAÇÕES	*Stretching* simétrico	*Bending* Anti-simétrico	*Stretching* Anti-simétrico	*Bending* Simétrico

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 presença de piromorfita em um espectro de amostra analisada no infravermelho pode ser restrita a co-existência das bandas centradas em 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional ν_4-PO_4, e ao fato de que a ligação Pb-O as vibrações aparecem na região 600-500 cm^{-1} (SAMUSKEVICH, 1997).

O cálculo da área entre os picos foi realizado selecionando a região de interesse no espectro (~600-400cm^{-1}), fazendo um gráfico com estes dados, traçada a linha de base (reta secante aos pontos extremos da curva), calculada a diferença entre as integrais da linha de base e a curva, esta diferença é a área compreendida entre os picos característicos da piromorfita.

O cálculo das alturas dos picos foi determinado pela diferença de transmitância existente entre a linha de base e a da curva do espectro, ver figura 4.2.

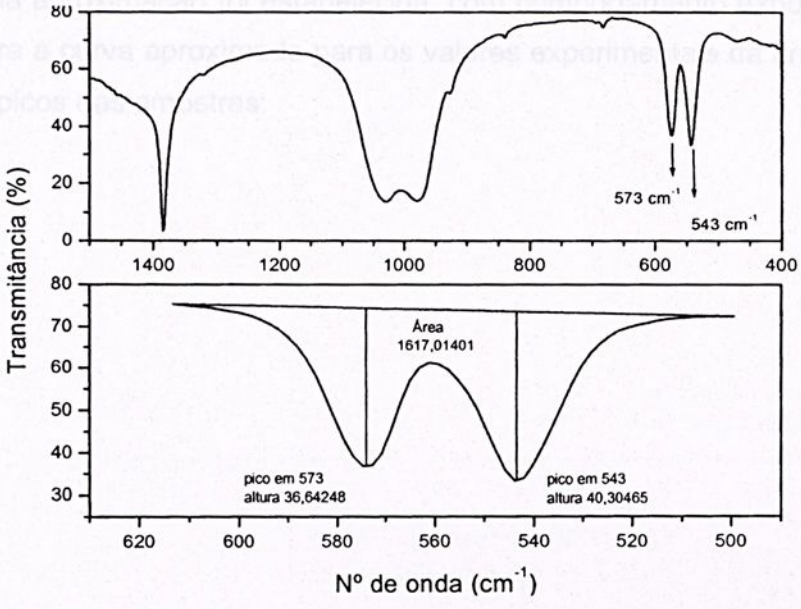


Figura 4.2: Espectroscopia no Infravermelho para amostra 1 mg de piromorfita.

As relações estabelecidas entre as áreas e as alturas dos picos de cada espectro serviram de dados experimentais na curva de calibração. A tabela 3.2 apresenta estes dados.

Tabela 4.2: Relação dos dados experimentais.

Concentração (mg)	Altura do pico em 543 cm^{-1}	Altura do pico em 573 cm^{-1}	Área entre os picos (unidade de área)
0,05	5,80	5,70	347,88
0,10	6,88	6,20	388,64
0,20	11,42	10,56	556,94
0,30	16,52	15,86	777,24
0,50	25,37	23,33	1003,20
1,00	40,31	36,64	1617,01
1,50	46,16	44,39	2014,84
2,00	53,01	52,19	2477,45
3,00	55,58	56,20	2837,05

Os dados experimentais encontrados conforme mostra a tabela 4.2 foram através de um gráfico a ferramenta para determinar a função que descreve esta curva uma aproximação foi estabelecida, com comportamento exponencial. A Figura 4.3 mostra a curva aproximada para os valores experimentais da área compreendida entre os picos das amostras.

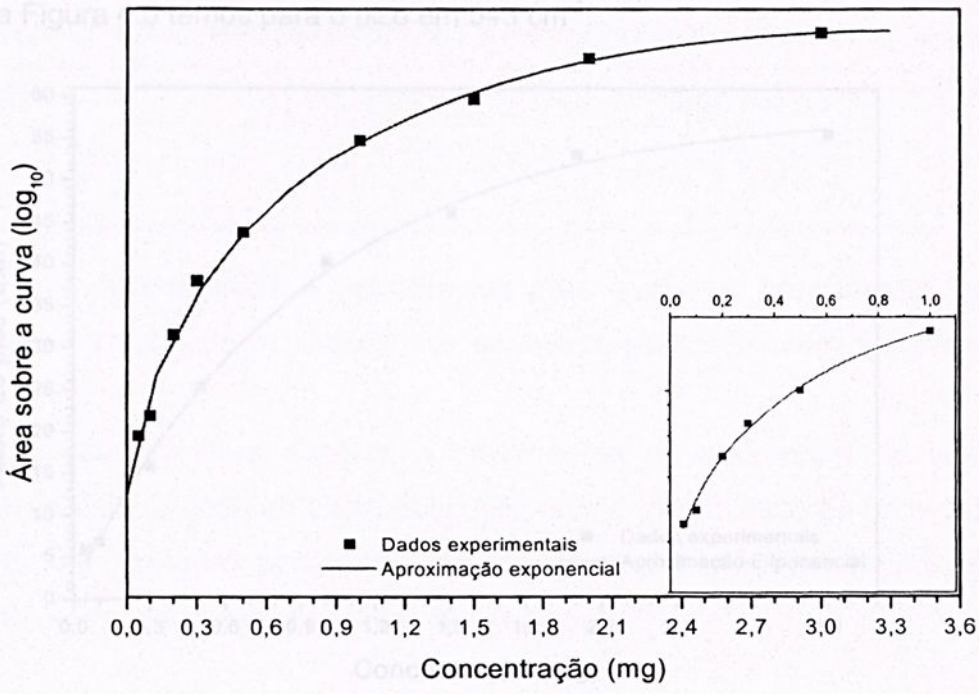


Figura 4.3: Curva de ajuste dos dados obtidos pelo cálculo da área.

A Figura 4.4 apresenta o ajuste para o pico em 573 cm^{-1}, para os espectros com diferentes massas.

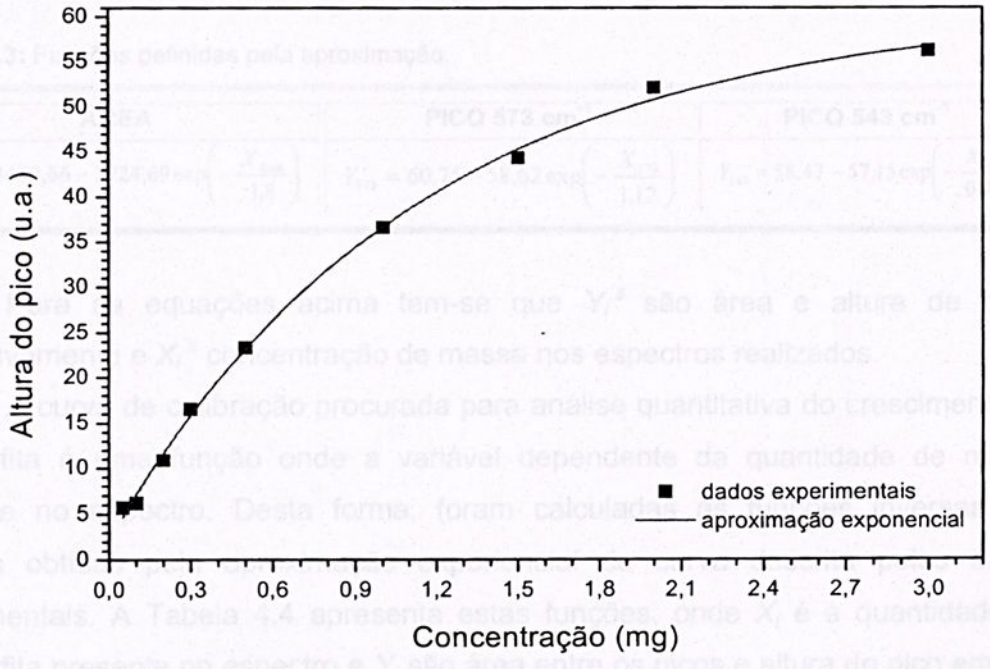


Figura 4.4: Curva de ajuste dos dados obtidos para o pico em 573 cm^{-1}.

Na Figura 4.5 temos para o pico em 543 cm^{-1}.

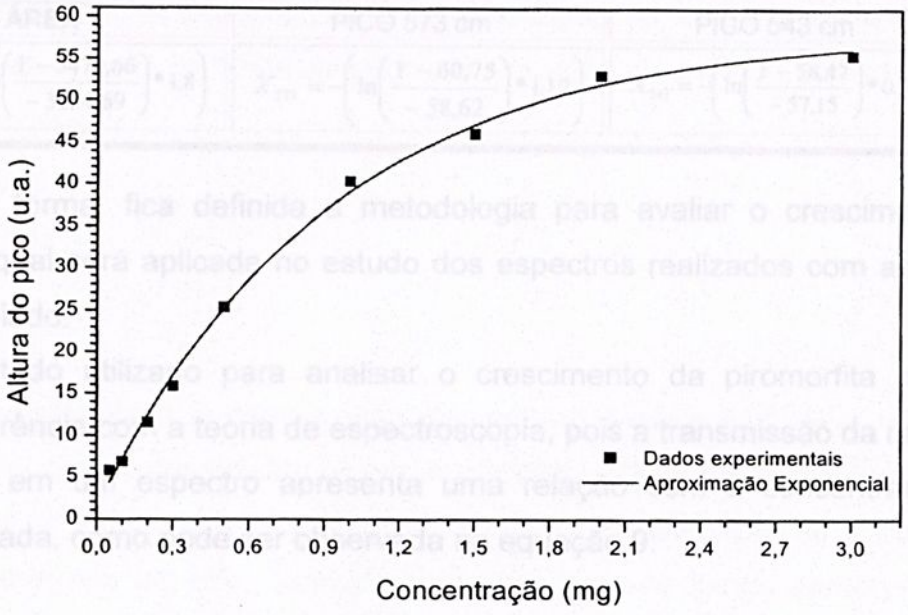


Figura 4.5: Curva de ajuste dos dados obtidos para o pico em 543 cm^{-1}.

As curvas descritas pela aproximação têm funções definidas, as quais estão apresentadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Funções definidas pela aproximação.

ÁREA	PICO 573 cm^{-1}	PICO 543 cm^{-1}
$Y_{área} = 3470{,}66 - 3224{,}69\exp\left(-\frac{X_{área}}{1{,}8}\right)$	$Y_{573} = 60{,}75 - 58{,}62\exp\left(-\frac{X_{573}}{1{,}12}\right)$	$Y_{543} = 58{,}47 - 57{,}15\exp\left(-\frac{X_{543}}{0{,}93}\right)$

Para as equações acima tem-se que $Y_i^{'s}$ são área e altura de picos respectivamente e $X_i^{'s}$ concentração de massa nos espectros realizados.

A curva de calibração procurada para análise quantitativa do crescimento da piromorfita é uma função onde a variável dependente da quantidade de massa presente no espectro. Desta forma, foram calculadas as funções inversas das funções obtidas pela aproximação exponencial da curva descrita pelos dados experimentais. A Tabela 4.4 apresenta estas funções, onde X_i é a quantidade de piromorfita presente no espectro e Y_i são área entre os picos e altura do pico em 573 e 543cm^{-1}, respectivamente.

Tabela 4.4: Funções definidas para avaliação da quantidade piromorfita formada no solo.

ÁREA	PICO 573 cm^{-1}	PICO 543 cm^{-1}
$X_{área} = -\left(\ln\left(\frac{Y - 3470,66}{-3224,69}\right) * 1,8\right)$	$X_{573} = -\left(\ln\left(\frac{Y - 60,75}{-58,62}\right) * 1,12\right)$	$X_{543} = -\left(\ln\left(\frac{Y - 58,47}{-57,15}\right) * 0,93\right)$

Desta forma, fica definida a metodologia para avaliar o crescimento de piromorfita a qual será aplicada no estudo dos espectros realizados com amostras do solo remediado.

O método utilizado para analisar o crescimento da piromorfita no solo apresenta coerência com a teoria de espectroscopia, pois a transmissão da radiação infravermelha em um espectro apresenta uma relação com a concentração da amostra estudada, como pode ser observada na equação 9:

$$T = I / I_0 \qquad (9)$$

onde T é a Transmitância, I_0 é o raio incidente e I o raio absorvido. Esta relação define um comportamento exponencial. A figura 4.6 apresenta o gráfico desta relação para as amostras de piromorfita que definiram o método de estudo.

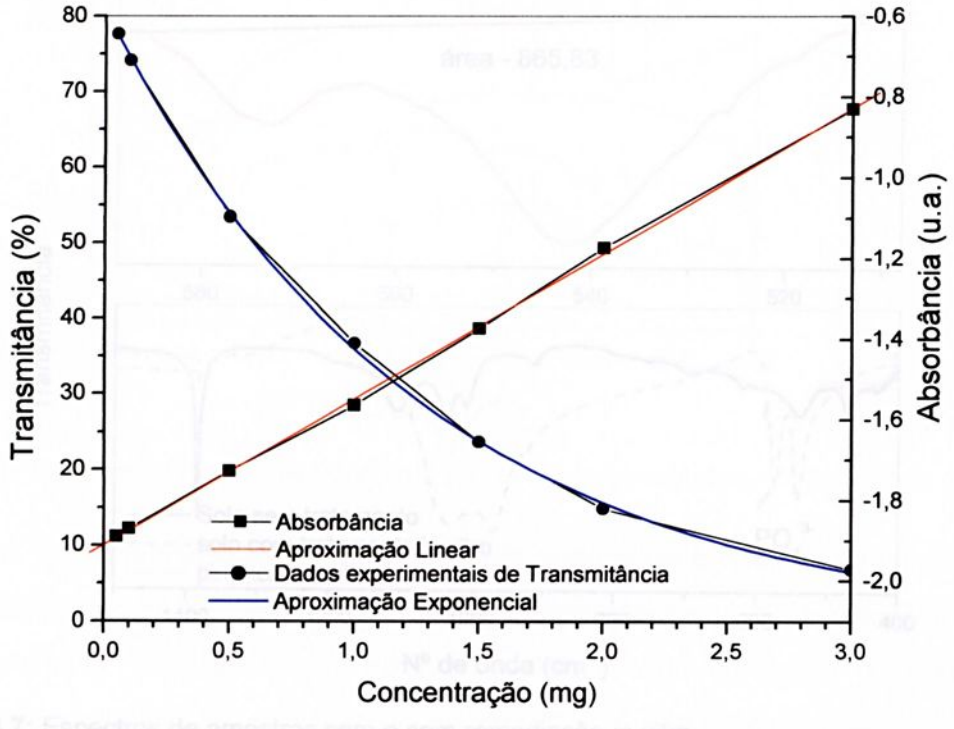


Figura 4.6: Relação de concentração com absorção e transmissão.

Existe relação entre a transmissão e a absorção de radiação pela amostra, como esta definida na equação 10. A concentração de amostra de um espectro apresenta uma relação de linearidade com a absorção da amostra confirmada pelos resultados obtidos.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \tag{10}$$

De acordo com a comparação do método desenvolvido e a relação da concentração com a transmissão, fica mais confiável utilizar os dados de calibração estabelecidos pela diferença de integrais das curvas. Esses dados são confirmados com menor margem de erro, quando comparado com os dados apresentados na figura 4.6.

A figura 4.7 apresenta o espectro que indica a formação de piromorfita em ensaios *in vitro*, o que motivou a realizar os ensaios *in situ*. Estes ensaios foram realizados com solo contaminados com Pb, coletados no setor metalúrgico da Ájax, em reação durante 30 dias.

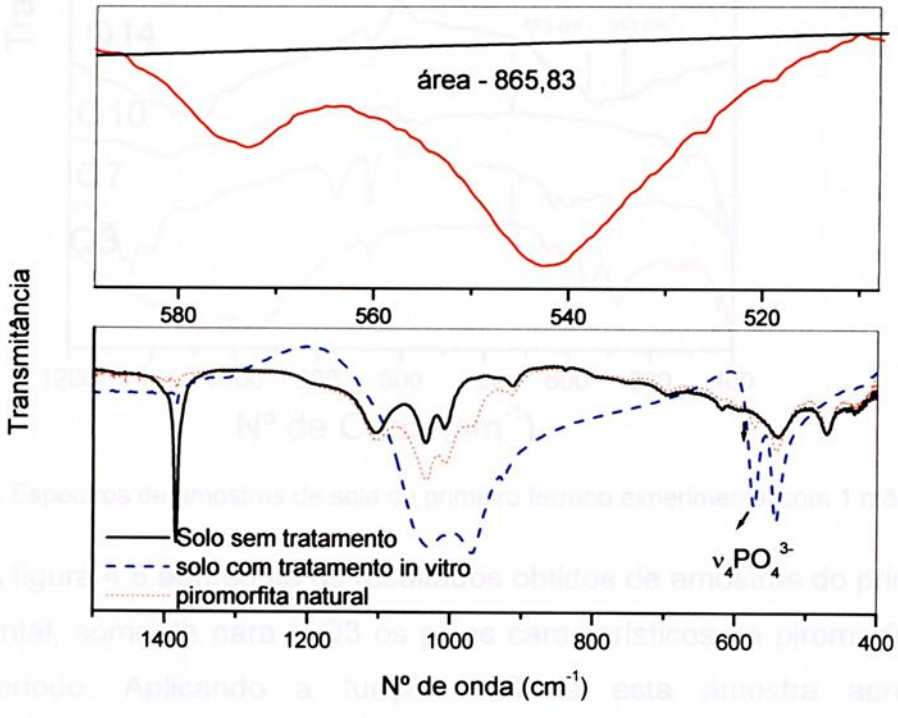


Figura 4.7: Espectros de amostras sem e com remediação *in vitro*.

De acordo com o método desenvolvido, esta amostra de solo apresenta uma concentração mínima de 0,38 mg de piromorfita, indica uma remediação mínima de 7,5 *ppm* de Pb.

Para encontrar a concentração de piromorfita presente no solo é feita a relação de M_f/M_i, onde M_i é a massa inicial submetida aos processos de separação, e M_f é a massa encontrada no espectro. Comparando a concentração de Pb disponível no solo e a concentração de piromorfita encontrada pela relação M_f/M_i (mg/Kg ou *ppm*) tem-se a relação da quantidade do Pb que foi imobilizado.

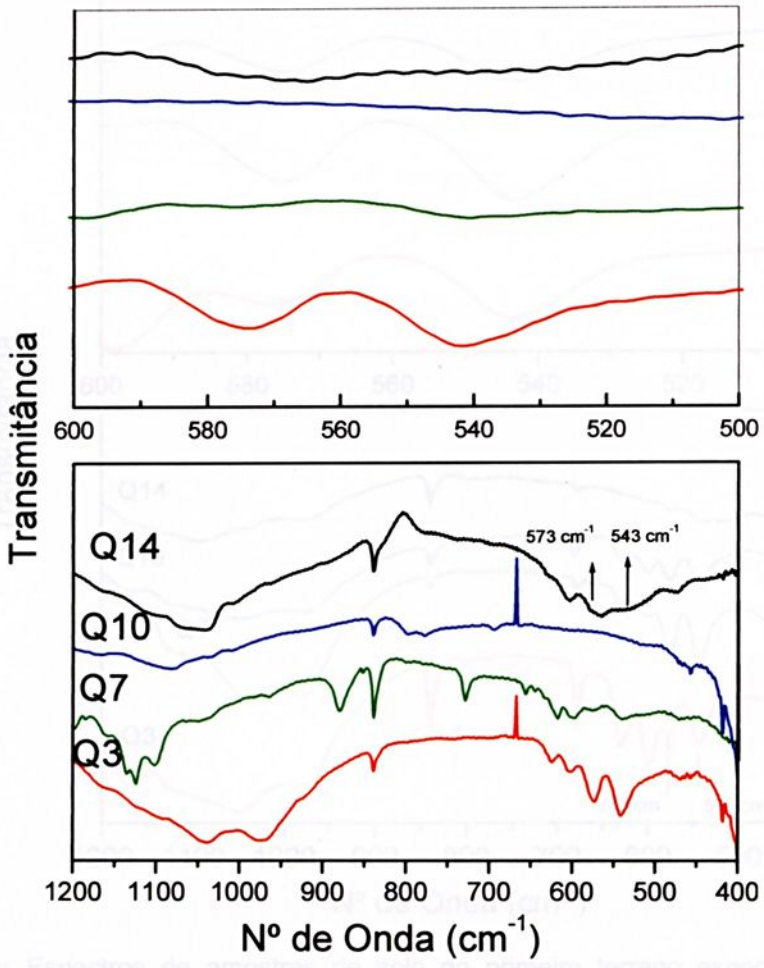


Figura 4.8: Espectros de amostras de solo do primeiro terreno experimental com 1 mês da aplicação.

A figura 4.8 apresenta os resultados obtidos de amostras do primeiro terreno experimental, somente para a Q3 os picos característicos da piromorfita aparecem neste período. Aplicando a função definida esta amostra apresenta uma concentração mínima de 0,11mg de piromorfita no espectro, indicando 2,2 *ppm* de Pb mineralizado.

A idéia era determinar a concentração de piromorfita na massa total resultante dos processos de separação por densidade e magnética, porém como a quantidade formada não foi identificada pela espectroscopia, surgiu a necessidade de fazer a coleta ótica dos grãos identificados como piromorfita, os quais apresentaram os resultados verificados.

Na figura 4.9 estão presentes os espectros deste mesmo terreno experimental após 100 dias da aplicação do fosfato monoamônico.

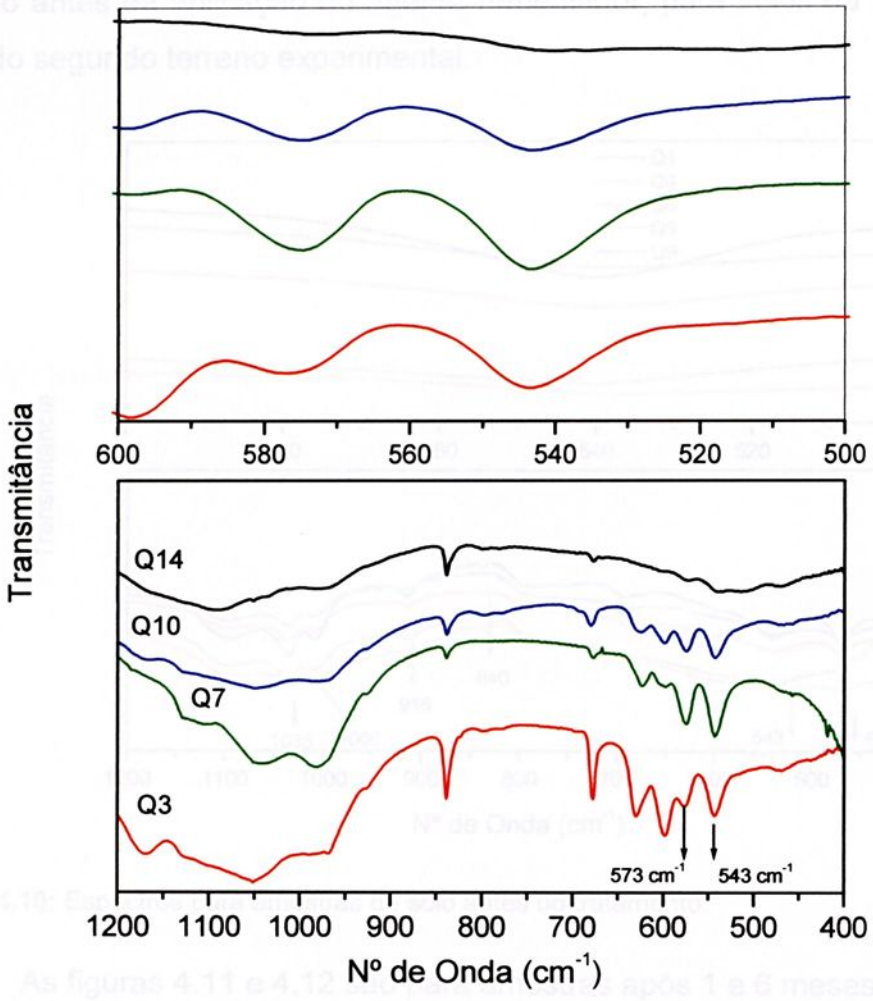


Figura 4.9: Espectros de amostras de solo do primeiro terreno experimental com 100 dias da aplicação.

De acordo com os espectros apresentados na figura 4.9, foi calculada a concentração de piromorfita para cada amostra analisada, a tabela 4.5 apresenta esses resultados.

Tabela 4.5: Concentrações de piromorfita para amostras com 100 dias da aplicação.

Amostras	Área	Concentração de piromorfita em mg	Concentração de piromorfita em *ppm*
Q10	333,12	0,05	1,0
Q3	360,75	0,07	1,4
Q7	603,20	0,21	4,2

Os espectros apresentados nas figuras 4.10 foram obtidos usando amostras do solo antes da aplicação do agente remediador, para solos da segunda fase, ou seja, do segundo terreno experimental.

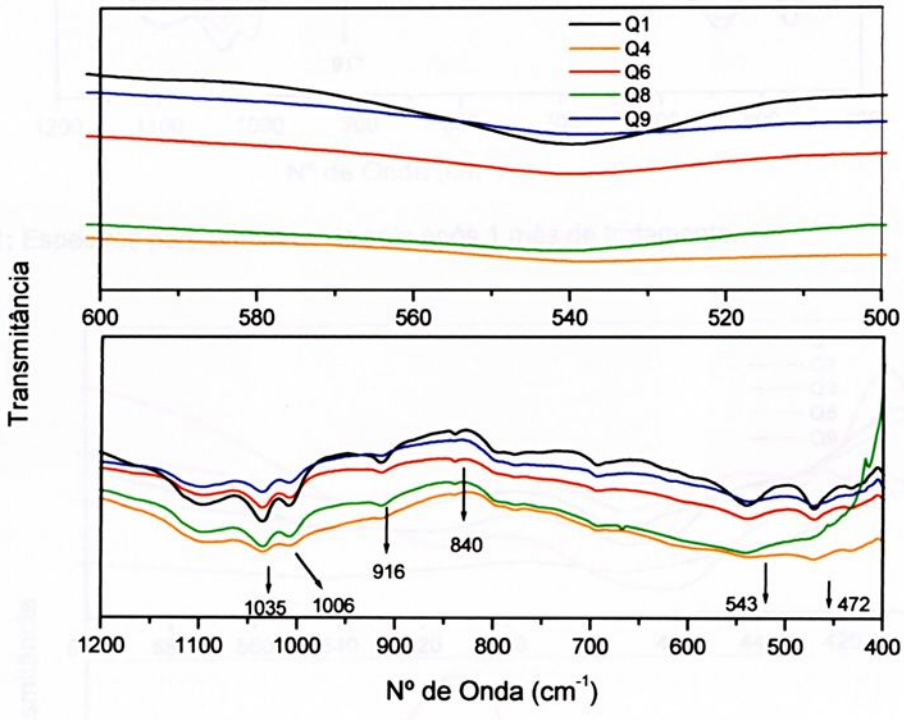


Figura 4.10: Espectros para amostras de solo antes do tratamento.

As figuras 4.11 e 4.12 são para amostras após 1 e 6 meses da aplicação.

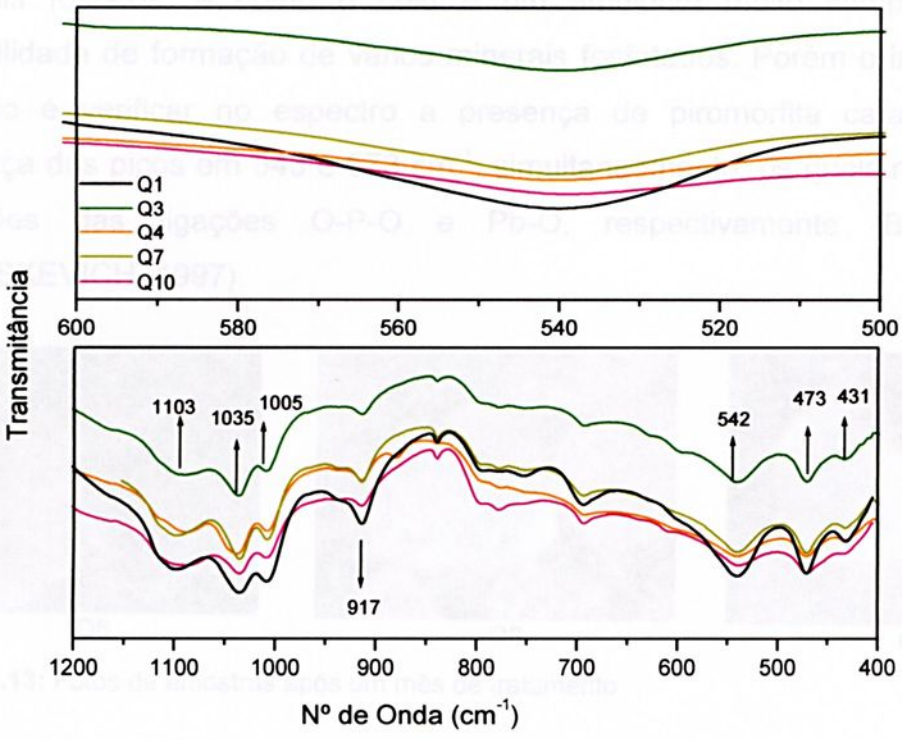


Figura 4.11: Espectros para amostras de solo após 1 mês de tratamento.

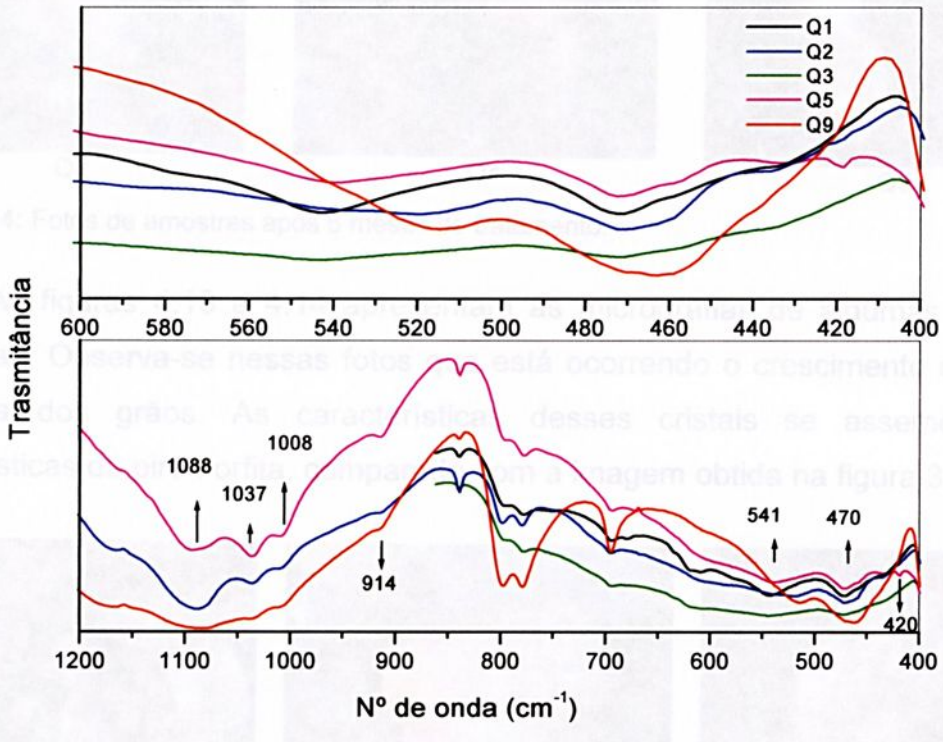


Figura 4.12: Espectros para amostras de solo após 6 mês de tratamento.

Nos espectros apresentados nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12 estão presentes os picos característicos dos fosfatos devido aos movimentos vibracionais do tetraedro PO_4, como apresentados na tabela 4.1. Estes picos são característicos de

minerais fosfatos, e como o solo é um ambiente muito complexo, existe a possibilidade de formação de vários minerais fosfatados. Porém o interesse desse trabalho é verificar no espectro a presença de piromorfita caracterizada pela presença dos picos em 543 e 573 cm^{-1}, simultaneamente, os quais representam as vibrações das ligações O-P-O e Pb-O, respectivamente (BOTTO, 1997, SAMUSKEVICH, 1997).

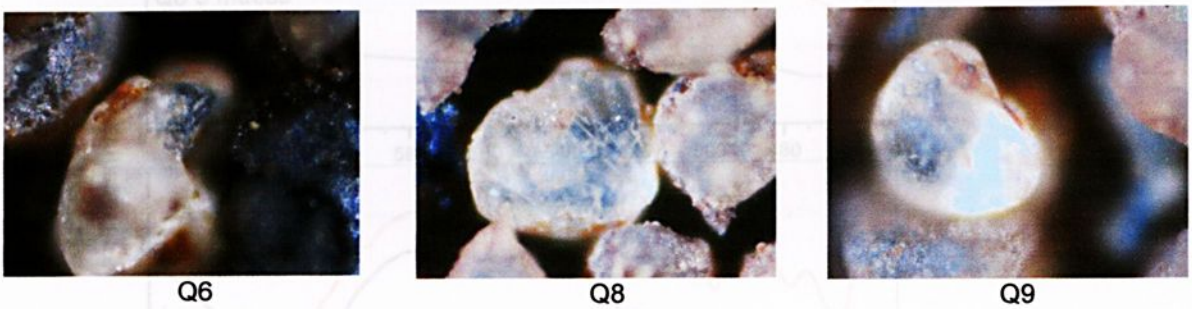


Figura 4.13: Fotos de amostras após um mês de tratamento.

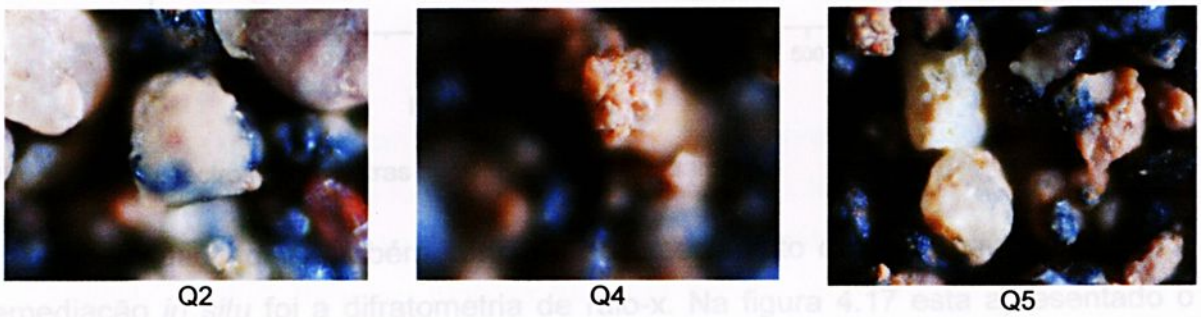


Figura 4.14: Fotos de amostras após 6 meses de tratamento.

As figuras 4.13 e 4.14 apresentam as micrografias de algumas amostras analisadas. Observa-se nessas fotos que está ocorrendo o crescimento de cristais em volta dos grãos. As características desses cristais se assemelham às características da piromorfita, comparado com a imagem obtida na figura 3.4.

Figura 4.15: Fotos de amostras após 16 meses de tratamento.

A figura 4.15 apresenta as micrografias de amostras após 16 meses da aplicação do mineral fosfato remediador, e a figura 4.16 os espectros no infravermelho.

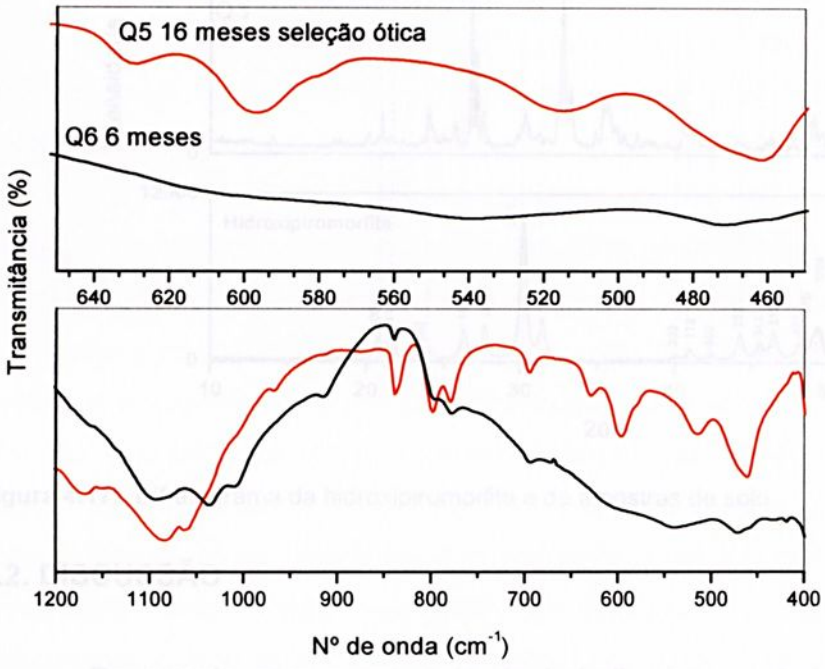


Figura 4.16: Espectros de amostras após 16 meses de tratamento.

Um dado que também confirmou o crescimento de piromorfia no solo por remediação *in situ* foi a difratometria de raio-x. Na figura 4.17 esta apresentado o difratograma da piromorfita sintetizada e de amostras do solo do primeiro terreno piloto para 30 dias. Os gráficos das amostras estão apresentados em escalas diferentes para verificar melhor a intensidade dos picos de difração. A hidroxipiromorfita deste difratograma foi sintetizada no laboratório.

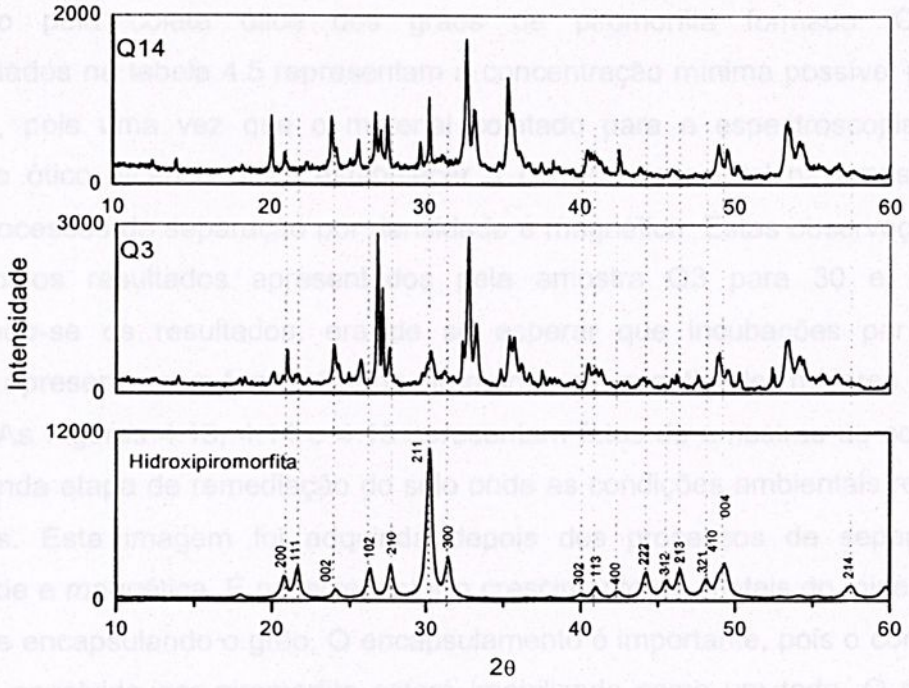


Figura 4.17: Difratograma da hidroxipiromorfita e de amostras de solo.

4.2. DISCUSSÃO

De acordo com a proposta de trabalho apresentada foi desenvolvido um método para avaliar a formação de piromorfita em solos contaminados com chumbo e remediados pela adição de mineral fosfato. O método como foi apresentado na seção anterior forneceu funções as quais servem de instrumento de análise das amostras de solo tratado.

Nos resultados apresentados, a formação de piromorfita no solo por remediação *in situ* acontece. Porém é notado que devido as variações das condições ambientes reais e a complexidade do solo a formação é dificultada quando comparada com remedição *in vitro* onde as condições ambientais podem ser melhoradas e controladas.

Para o primeiro terreno experimental, onde as condições ambientais foram monitoradas (manteve-se a umidade do solo necessária para a formação do mineral piromorfita), percebeu-se que a formação da piromorfita ocorreu e os resultados são confirmados no espectro de IR e no difratograma de Raio-x.

É importante notar que a concentração de piromorfita no solo com apenas uma aplicação do fosfato monoamônico é pequena, e foi possível identificar a

formação pela coleta ótica dos grãos de piromorfita formado. Os dados apresentados na tabela 4.5 representam a concentração mínima possível para cada amostra, pois uma vez que o material coletado para a espectroscopia foi pelo processo ótico, ficando difícil estabelecer a concentração total na amostra obtida pelos processos de separação por densidade e magnética. Estas observações ficam claras pelos resultados apresentados pela amostra Q3 para 30 e 100 dias. Analisando-se os resultados, era de se esperar que incubações por períodos maiores apresentassem formações de piromorfita em quantidades maiores.

As Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam fotos de amostras de solo tratado na segunda etapa de remediação do solo onde as condições ambientais reais foram mantidas. Esta imagem foi adquirida depois dos processos de separação por densidade e magnética. É possível notar o crescimento de cristais do mineral, o qual acontece encapsulando o grão. O encapsulamento é importante, pois o composto de chumbo envolvido por piromorfita estará imobilizado como um todo. O que indica que o processo ótico de seleção de amostras, coletando os grãos identificados como piromorfita, dá maior referência á remediação, pois a concentração de Pb do solo remediado nesse caso é maior. Ao pulverizar o material os grãos são desaglomerados o que minimiza a ação remediada. Isso pode ser observado na espectroscopia de IR, onde a presença de piromorfita no espectro apresenta baixa concentração.

Os espectros dessas amostras não apresentaram os picos característicos da piromorfita, indicando que a concentração de piromorfita formada não foi suficiente para ser detectada pela espectroscopia no infravermelho. Com isso, percebe-se a necessidade da maior presença de fonte de fósforo no solo, ou seja, uma única aplicação do agente remediador não é suficiente para amenizar significantemente o problema de contaminação com Pb. De acordo com as fotos, se de 6 meses para 16 não ocorreu aumento significativo na formação, isso indica que o tempo de reaplicação do fosfato deve ser inferior ou igual a 6 meses.

O estudo de formação de piromorfita por remediadores *in situ* é dificultado em seu desenvolvimento, pois vários fatores interferem na formação. O solo é um ambiente dinâmico e heterogêneo, contendo muitos radicais livres que assim como o Pb também reagem com o P disponível, formando outros minerais fosfatafos, como é o caso do Ca, Zn (CAO, 2003; SCHECKEL, 2004). Por outro lado, a falta de P

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

disponível no solo pode propiciar a formação de outros compostos de Pb mais solúveis que a piromorfita, como cerusita ou oxido fluretado de Pb (CHEN, 1997).

Outros fatores que também podem influenciar, como a separação magnética realizada manualmente, o que dificulta a separação dos elementos paramagnéticos presentes na amostra; pH do solo e os íons disponíveis no solo, os quais proporcionam a formação da hidroxipiromorfita, o qual apresenta cinética de formação mais lenta quando comparada com a cloropiromorfita, além de outros íons que também reagem com o fósforo formando outros minerais fosfatados. Além do fato que devido aos muitos elementos contidos no solo os picos na espectroscopia pode apresentar sobreposição.

Esses dados indicam que, a formação de piromorfita em fase laboratorial apresenta uma cinética mais rápida que a etapa *in situ*, não sofrendo influência direta das complexas condições ambientais.

O processo de remediação *in situ* ainda é encarado com muita dificuldade pela comunidade cientifica que estuda aplicação de fosfatos em solos contaminados com Pb principalmente pela complexidade do ambiente e dificuldade de analisar quantitativamente a parcela de Pb mineralizado na forma de piromorfita.

CAPÍTULO 5

5.1. CONCLUSÕES

A proposta inicial era fazer uma análise do crescimento de piromorfita no solo através de espectroscopia no infravermelho. O método foi desenvolvido apresentando coerência nos resultados, os quais indicaram que este método embora coeso, não determina a eficiência da remediação, pois a formação de piromorfita observada na microscopia indica que o crescimento dos cristais ocorre em volta dos grãos. Se essa formação ocorre em volta de um grão de Pb, acontecerá que o Pb deste ficara envolto por uma cápsula de piromorfita, com isso todo o grão esta remediado. Desta forma tem-se que técnicas de caracterização como infravermelho, ou mesmo difratometria de raio-x, oferecem resultados minimizados, subestimando o resultado da remediação.

Os resultados apresentados mostram que a remediação com minerais fosfatos é eficiente, porém muitos cuidados devem ser tomados. Neste trabalho foi estudada o da remediação *in situ*, com uma única aplicação do agente remediador. A baixa formação de piromorfita é justificada certamente pela baixa concentração de P disponível ao longo do tempo de incubação, ao lado de outros problemas como a variação na umidade do solo (condição necessária para a formação), formação de minerais por íons que tal qual o Pb reage como P.

Com esses resultados tem-se que a remediação *in situ* deve ser realizada com maior freqüência de aplicação da fonte de fósforo acompanhado por um monitoramento das reações que estão ocorrendo não só com o Pb, mas com os outros elementos presentes, reativos com o P. A aplicação do fosfato foi calculada de acordo com a estequiometria da equação de formação da piromorfita a partir dos íons de Pb e PO_4^{-}, adicionando uma quantidade cinco vezes maior que a necessária, sendo que essa quantidade não alterou de forma significativa a formação do mineral, podendo ser diminuída, talvez para o dobro ou triplo, gerenciado de forma mais eficiente o consumo do $NH_4H_2PO_4$.

5.2.SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

✓ Fica como sugestão realizar novos estudos sistemáticos do crescimento da piromorfita em amostras de solo contaminados submetidos a um maior número de aplicações do agente remediador, após períodos mais curtos de incubação.

✓ Desenvolver um refinamento para o processo de quantificação da transformação do chumbo disponível no solo em piromorfita, usando espectroscopia no infravermelho. Assim como, a utilização de um ímã com campo magnético maior do que aquele utilizado neste trabalho para que possa ser selecionado o material paramagnético.

✓ Fazer um estudo dos variados compostos resultantes da reação do agente remediador com os componentes normalmente encontrados no solo.

REFERÊNCIAS

1. ABREU,C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Distribuição no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e MEHLICH-3. **Revista Bragantina**, Campinas, v. 57, n. 1, 1998.

2. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCY AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxilogical profile for cadmium. Atlanta: ATSDR, 1997.347p.

3. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCY AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxilogical profile for lead. Atlanta: ATSDR, 1993. 307p.

4. ATKINS, P. & JONES, L. **Principio de Quimica: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. New York: W. H. Freeman and Company, 1999. cap. 2. p. 216.

5. BERT, W. R.; CUNNINGHAM, S. D. Place Inactivation of Pb in Pb. **Contaminated Soils**, v. 31, p. 1359-1364, 1997.

6. BORGES, F. S. **Elementos de Cristalografia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.

7. BOTTO, I.L.; ET AL. Characterization of a natural substituted pyromorphite. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 6549-6553, 1997.

8. CAO, R.X.; ET AL. Phosfate-induced metal immobilization in a contaminated site. **Enviromental Pollution**, v. 122, p. 19-28, 2003.

9. CHEN, M.; ET AL. Field demonstrations of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. **Advences in Environmetal Reseaech**, v. 8, p. 93-102, 2003.

10. COTTER-HOWELLS, J.; Lead Phosphate formation in soils. **Environmental Pollution**, v. 93, p.9-16, 1996.

11. COTTER-HOWELLS, J. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. **Applied Geochemistry**, v. 11, p. 335-342, 1995.

12. DELFINO, J.A. **Um estudo dos efeitos do fósforo (P) sobre amostras de solos contaminados com Pb.** Ilha Solteira, 2004. 88p. Dissertação (Mestrado em

Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

13. FIELDES, M.; FURKERT, R. J.; and WELLS, N. Rapid determination of constituents of whole soils using infrared absorption. **New Zeland Journal of Science**, v. 15, p. 615-627, 1972.

14. FISPQ: Ficha de informação de segurança de produtos químicos – **Companhia Eletroquímica Jaguará Agrícola**, 2004.

15. GAUTO, M.A. Metais Pesados e seus Efeitos. Disponível em < **http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br**>. Acesso em: 25 de novembro de 2004.

16. GAUTO, M.A. Poluição Industrial. Disponível em < **http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br**>. Acesso em: 10 de janeiro de 2005.

17. GEE, C; ET Al. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slangs and their effect on the mobilization of lead. **Journal of Geochemical Exploration**, London, v. 58, p. 249-257, 1997.

18. GREENPEACE – Relatório: Crimes Ambientais Corporativos no Brasil, 2002. Disponível em **<http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/corporate_crimes_port.pdf**>. Acesso em: 18 maio 2004.

19. HENRY, J. R.; An overview of the phytoremediation of lead and mercury. **National Network of Environmental Management Studies** (NNEMS) Fellow; 2000.

20. INOVAÇÃO TECNOLOGICA. Nova tecnologia remove metais pesados de solo contaminado, 2003. Disponível em:<**http://www.inovacaotecnologica.com.br**>. Acesso em: 05 de fevereiro de 2005.

21. LAPERCHE, V.; ET AL. Chemical and Mineralogical Characterization of Pb in a Contaminated Soil; Reactions with Synthetic Apatite. **Environ. Sci. Technol**, v. 30, p. 3321-3326, 1996.

22. MA, Q.Y.; LOGAN, TJ.; TRAINA, S.J. Lead Immobilization from Aqueous Solutions and soils Using Phosphate Rock. **FIPR Publication**, nº 01-101-106, 1994.

23. MAVROPOULOS, E. A **Hidroxiapatita como removedora de chumbo**. Rio de Janeiro, 1999. 104p. Dissertação (Mestrado em Saúde Publica - Toxilogia) - Escola Nacional de Saúde Publica, Fundação Osvaldo Cruz.

24. NAVARRO, S.; CARVALHO, W.A. Remediação de Solos Contaminados por metais pesados. **ANAIS Iª Semana de Cientifica e Tecnológica**, PUC CAMPINAS, 2003.

25. MOORE, M. M. e R. C. REYNOLDS Jr. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. 2. ed. Oxforf: Oxford University Press, Oxford, 1997.

26. NRIAGU, J.O.; Lead orthophosphates-II. Stability of Clhoropyromorphite at 25ºC. Geochemical Cosmochimical. **Acta**, v. 37, p. 367-377, 1973.

27. NRIAGU, J.O.; Formation and. Stability of base metal and Stability in the enviroment. In: Nriagu, J.O. Moore, P.B. **Phosphate Minerals**. London: Springer-Verlang,1984. cap. 10, p. 318-329.

28. OLIVEIRA, R.C. **Avaliação do Movimento de Cádmio, Chumbo e Zinco em Solo Tratado com Resíduo-Calcário**. Lavras, 2002. 84p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e nutrição mineral de plantas) - Universidade Federal de Lavras.

29. QUENTAL, N.; A Biorremediação de solos Contaminados, 2002. Disponível em:< **http://www.escolasverdes.org**>. Acesso em: 18 de janeiro de 2005.

30. RUBY, M.V.; DAVIS, A.; NICHOLSON, A. In Situ Formation of lead phosphates in soils as a Method to Immobilize Lead. **Environment Science Technology**, v. 28, p. 646-654, 1994.

31. SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996. Cap. 2, p. 22-27.

32. SAMUSKEVICH, V.V.; ET AL. Thermal transformations of $Pb_2PO_4NO_3.H_2O$. **Thermochimica Acta**, v. 297, p. 57-62, 1997.

33. SCHECKEL, K. G.; RYAN, J. A. In vitro formations of pyromorphite via reaction of Pb sources with soft-drink phosphosric acid. **The of Total Environment**, v. 302, p. 253-265, 2003

34. SCHECKEL, K. G.; RYAN, J.A. Spectroscopy Speciation and Qualification of Lead in Phosphate-Amended Soils. **Journal Environment Quality**, v. 33, p. 1288-1295, 2004.

35. SHEPPARD, M.I.; THIBAULT, D.H. Deportation and extraction of selected heavy metal from soils. **Soil Science Society of America journal**, Madison. v. 56, n. 2, 1992.

36. SHI, Z.; ERICKSON, L. E. Mathematical Model development and simulation of in situ stabilization in lead-contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v B87, p. 99-116, 2001

37. SIQUEIRA, J.O.; ET AL. Recuperação de solos contaminados com metais pesados. **Revista Fapemig**, v.9,2001.

38. SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**, CRC Press LLC, 1999. cap. 7 , p. 173.

39. SILVA, B.C.E.; Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2001. Disponível em <**http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/bmb2001.html**>. Acesso em: 16 de abril de 2004.

40. SIMON, F.G. & MEGGYES, T. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers. **Land Contamination & Reclamation**, Berlin, v. 8, p. 103-116, 2000.

41. SOUZA, A.E. Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral–DNPM, 2001. Disponível em <**http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/bmb2001.html>**. Acesso em: 16 abril 2004.

42. STUART, B.;GEORGE, B.; McINTYRE, P. **Modern infrared spsctroscopy**. New York: CRC Press LLC, 1998. cap. 1, p. 1-17.

43. TANG, X.Y. et al. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertizers to remediate Pb-contaminated soil using *in vitru* test. **Environment International**, v.30, p. 531-537, 2004.

44. TRAINA, S. J.; LAPERCHE, V. Contaminant Bioavailability in Soils, Sediments, and Aquatic Environments. **Proceeding National Academic Science of the State of America**, Washington, v. 96, p. 3365-3371,1999.

45. VOGEL, J.G.H.; ET AL. **Análise química quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1989. cap. 1, p. 6.

46. ZHU, Y.G.; CHEN, S.B.; YANG, J.C.; Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China. **Environment International**, v.30, p. 351-356, 2004.

ANEXOS

ANEXOS

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Difratometria de raios-x é a técnica que por si só fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação de minerais presentes no solo. Além disso, a DRX é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil. Ela apresenta uma restrição com relação aos materiais analisados, não pode ser aplicada a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente (MOORE, 1997, BORGES, 1980).

Os materiais cristalinos são constituídos de átomos que estão organizados de acordo com certa periodicidade espacial, sobre modelos estruturais tridimensionais. Portanto, um cristal pode ser definido como sendo um sólido composto de átomos arranjados em um modelo periódico tridimensional. Nem todos os sólidos são cristalinos. Para definir a estrutura de um cristal foi criada uma série de pontos imaginários que apresentam uma relação espacial fixa para os átomos que o compõem, e que podem ser considerados como sendo uma estrutura ou esqueleto sobre o qual o cristal é construído. Este esqueleto é formado por uma sequência tridimensional de planos paralelos igualmente espaçados, que formam células idênticas em tamanho, forma e orientação. Cada célula é um paralelepípedo cujos vértices definem pontos de intersecção dos planos (x,y,z). O conjunto de células definirá uma rede de pontos que apresentam uma importante propriedade: este arranjo de pontos no espaço está organizado de modo que cada ponto tenha uma vizinhança idêntica. Isto significa que, a rede de pontos terá a mesma aparência quando olhado na mesma direção de qualquer ponto da rede.

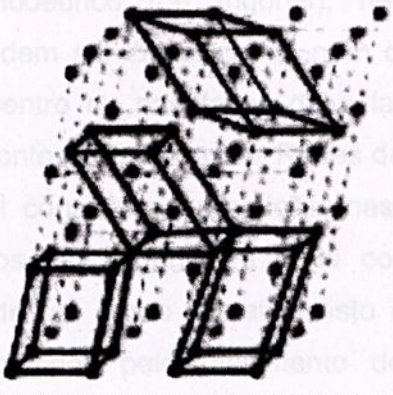
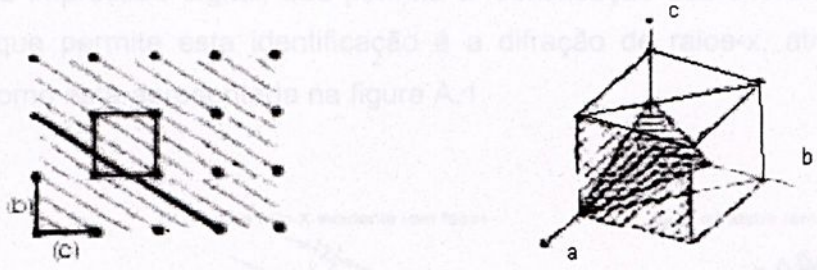


Figura A.1: Uma rede espacial mostrando várias celas unitárias diferentes

Como todas as células são idênticas (Figura A.1), pode-se escolher uma delas para definir a "cela unitária". A forma e o tamanho da cela unitária podem ser descritos por três vetores **a**, **b**, e **c** desenhados de um dos vértices da cela, tomado com referência (Figura A.2). Estes vetores definem a cela unitária e são chamados de eixos cristalográficos da cela. Eles também podem ser descritos em termos de seus módulos (a,b,c) e dos ângulos entre eles (α,β,γ). Estes comprimentos e ângulos são as constantes ou parâmetros de rede da cela unitária.



(a) **(b)**

Figura A.2: (a) Planos de átomos (230) e (b) vários planos com diferentes orientações (hkl).

Os vetores (**a**, **b**,**c**) definem, não só a cela unitária, mas também todos os pontos da rede através de translações destes vetores. Em outras palavras, toda a série de pontos na rede pode ser produzida por repetidas ações dos vetores **a**, **b**, e **c** sobre um ponto da rede localizado na origem, ou ainda, qualquer ponto da rede tem coordenada P**a**, Q**b** e R**c**, onde P, Q e R são números inteiros.

Variando os valores de a, b, c, α, β e γ, pode-se produzir um conjunto de sete celas unitárias diferentes, que definem os sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico (ou trigonal), hexagonal, monoclínico e triclínico. Todos os cristais podem ser classificados num destes sete sistemas. Se pontos forem colocados no centro ou nas faces da cela unitária, serão geradas quatorze diferentes redes de pontos, chamadas de Redes de Bravais.

Resumindo, um cristal consiste da repetição, nas três dimensões, de um determinado grupo de átomos. Geralmente, é mais conveniente representar a estrutura cristalina por meio de um grupo cristalino, isto é, um grupo espacial de pontos que podem ser produzidos pelo movimento de um único ponto, por deslocamentos fixos e determinados ao longo dos três eixos do cristal. Esses deslocamentos são escolhidos com base na simetria translacional, isto é, de forma

cm 1 2 3 4 5 6 7 unesp 1 12 13 14 15 16 17 18

que o sistema de pontos, que envolve cada ponto tenha propriedades iguais, qualquer que seja o ponto escolhido.

Pelos pontos da cela unitária pode passar vários planos, que são separados por uma distância d, chamada de distância interplanar. Estes planos são definidos por três números (h,k,l) chamados de índices de Miller, que estão associados ao ponto onde o plano intercepta cada um dos três vetores da cela unitária. A Figura A.2 mostra como são estes planos em duas dimensões.

Cada material cristalino tem sua estrutura cristalina característica, como se fosse sua impressão digital, que permite a identificação dos diferentes materiais. A técnica que permite esta identificação é a difração de raios-x, através da Lei de Bragg, como esta apresentada na figura A.1.

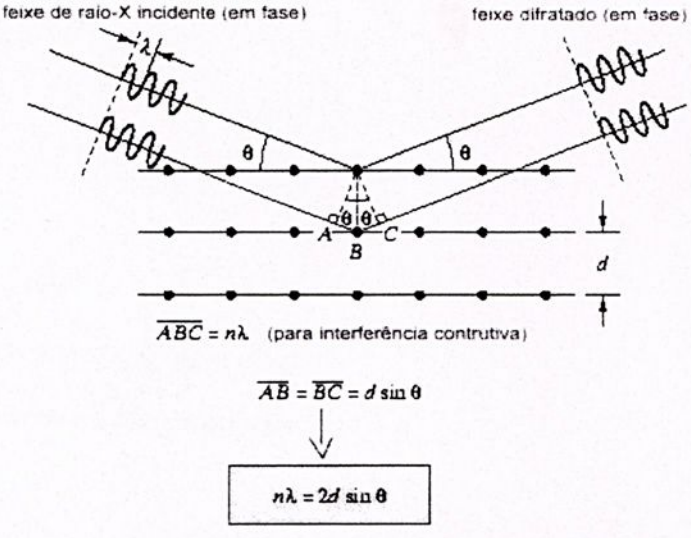
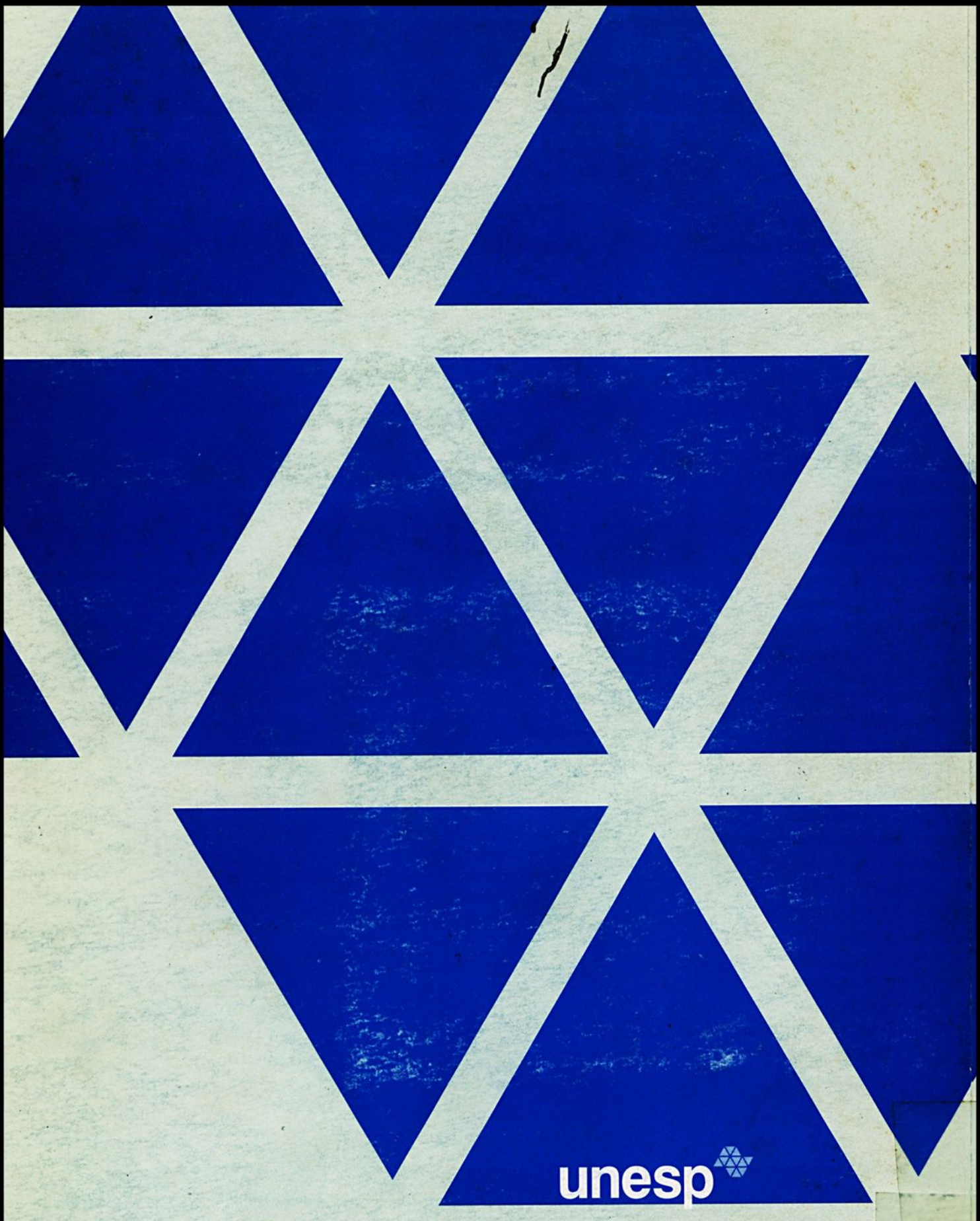


Figura A.3 Incidência do raio-X e a fórmula de Lei de Bragg.

Na Lei de Bragg, *n* é a ordem de reflexão , λ é o comprimento de onda dos raios-x usado, *d* é a distância entre os planos de átomos (planos da rede) e θ é ângulo difratado medido com o difratômetro.

Existe uma considerável variação nas propriedades físicas e químicas dentro da família de minerais, mas a maioria tem em comum uma morfologia de placas (estrutura planar). As amostras analisadas por esta técnica são orientadas sobre lâminas de modo que os planos fiquem paralelos à superfície da lâmina e, com isto, as intensidades dos picos difratados por estes planos serão maximizadas.



unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil Centro, 56 - Centro
15.385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br