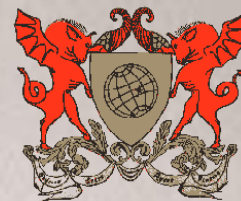




XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

28 de julho a 2 de agosto de 2013 | Costão do Santinho Resort | Florianópolis | SC



PAPEL DA MINERALOGIA DO SOLO NOS PROCESSOS DE CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS TRAÇO

Ênfase em Arsênio, Urânio e Elementos Terras Raras

Jaime W. V. de Mello & Walter A. P. Abrahão

Professor Associado UFV

Instituto Nacional de Ciencia e Tecnologia: INCT- Acqua

acqua

recursos minerais
biodiversidade



Por quê Arsênio, Urânio e ETR

1. O As é o 1º da lista das vinte substâncias mais perigosas à saúde humana (ATSDR, 2007)

Exposição crônica → paralisia, pigmentação da pele, danos ao sistema nervoso e reprodutivo, vários tipos de câncer...





2. Urânio - usos na medicina e produção de energia (Angra);

- Mineração de U em Poços de Caldas (passivo ambiental) e Catité, BA;

- U é um poluente perigoso, que pode causar vários problemas de saúde devido à radioatividade e toxicidade;



3. Elementos terras raras (ETR)- 15 lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) além do Sc e do Y;

- Propriedades químicas muito semelhantes e ocorrem normalmente nos mesmos minerais;
- Por suas propriedades espectroscópicas e magnéticas peculiares, os ETR têm numerosas aplicações, notadamente nas indústrias de alta tecnologia;
- A China é o principal produtor mundial (mais de 90% da matéria prima utilizada), mas o Brasil possui reservas consideráveis de ETR;
- Intensificação do uso e a atividade minerária criam condições para uma maior mobilidade desses elementos no ambiente, tornando-os contaminantes.



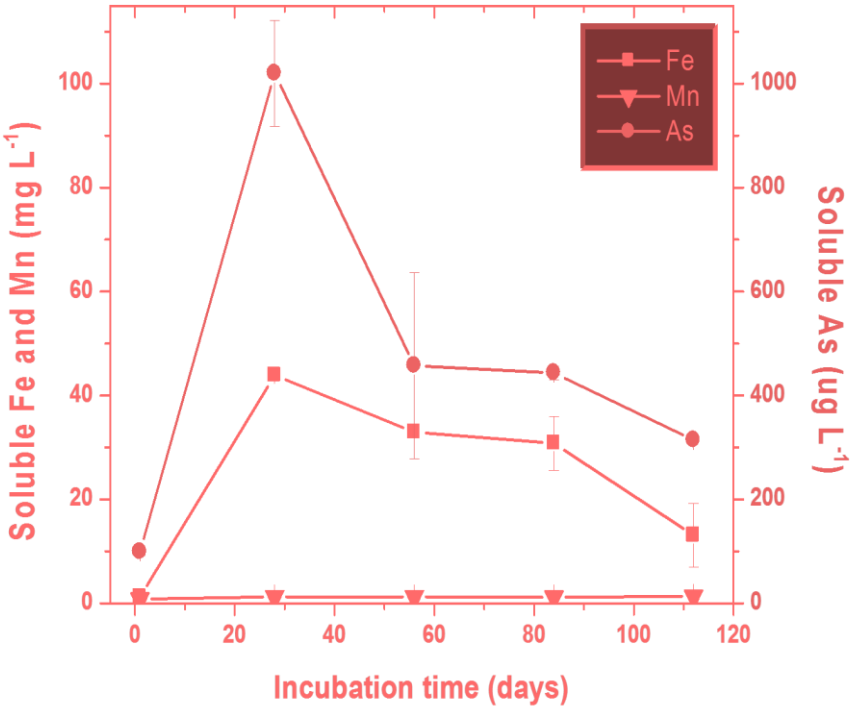
Minerais Importantes

- Mn, Fe e S – sensíveis à alterações de Eh;
- Mn – bom “indicador” da mobilidade de elementos traço no ambiente;
- Óxidos de Mn – Geralmente ocorrem em menores quantidades nos solos – detecção difícil;
- Óxidos de Fe – Matrizes de adsorção e co-precipitação de elementos traço;
- Sulfetos – limitam a mobilidade de elementos traço em ambientes redutores;
- Al – estável sob condições de baixo Eh – Gibbsita.

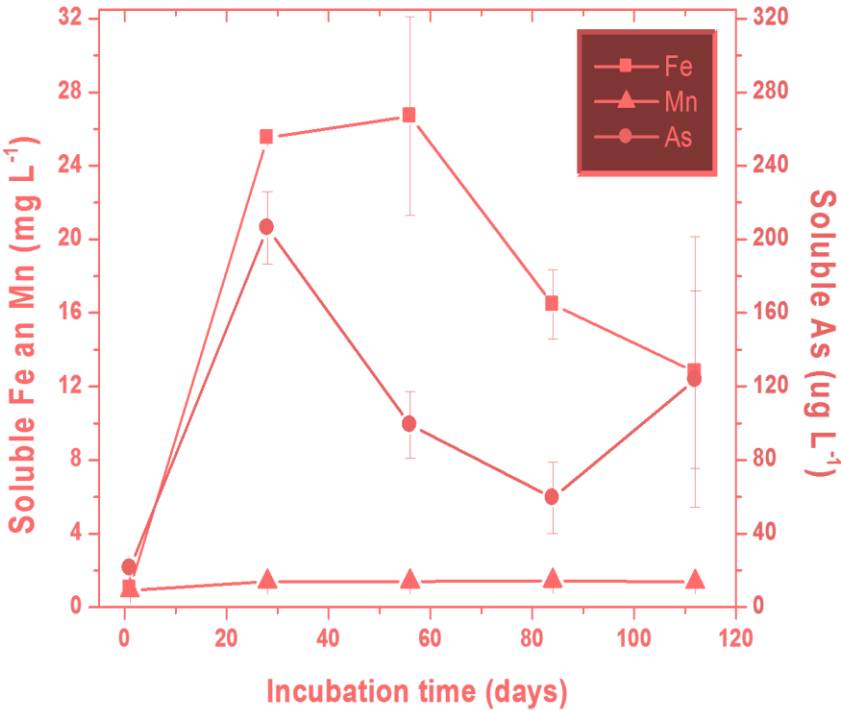


Mobilização de As devido à dissolução redutiva em solos inundados (Mello et al., 2006)

Sample 1

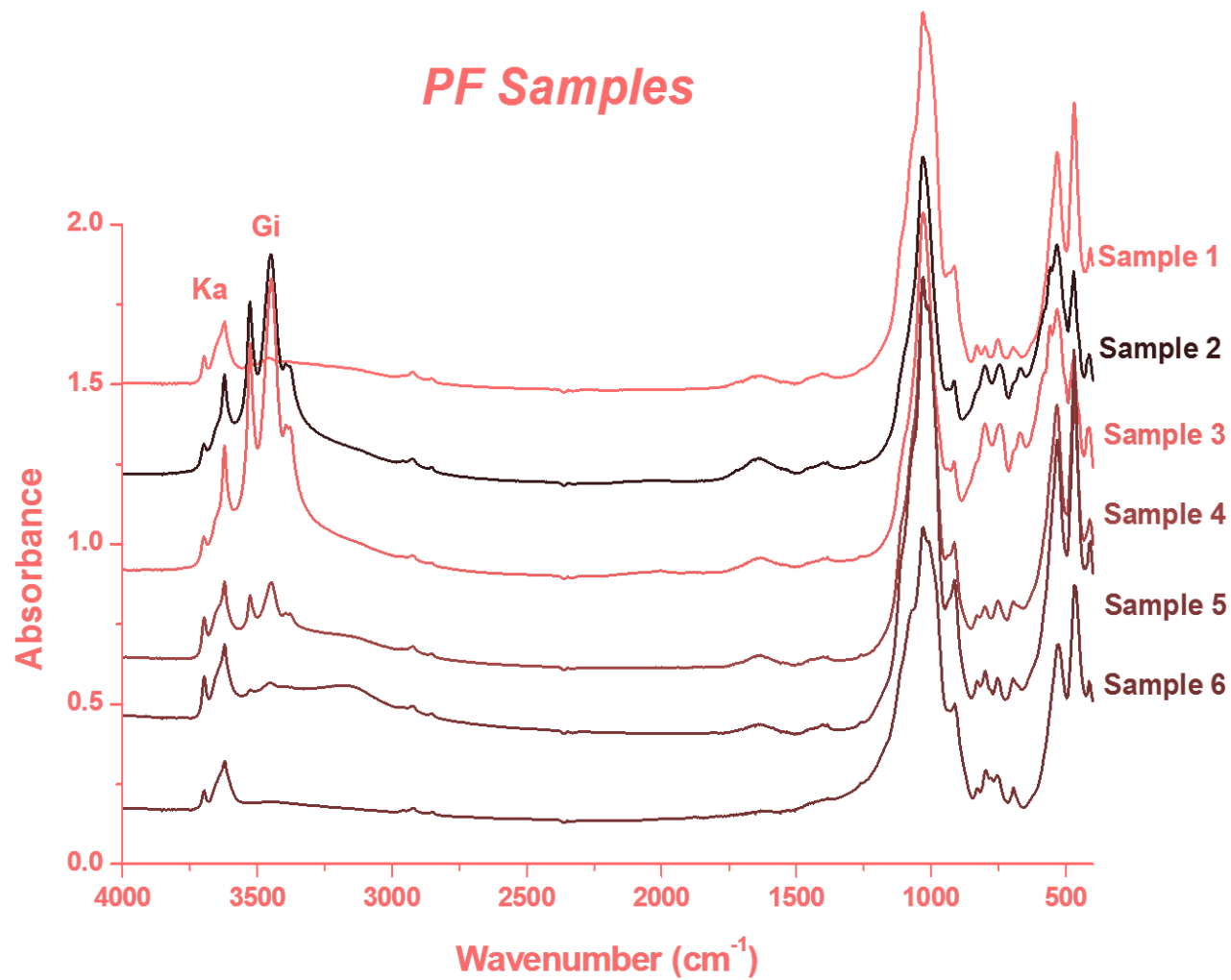


Sample 2



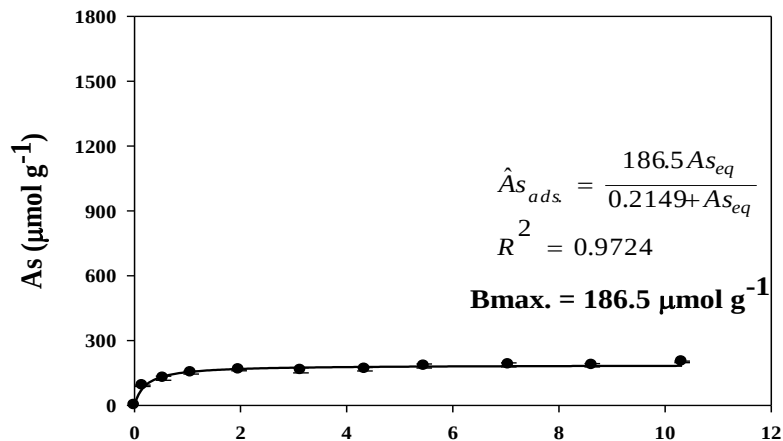


PF Samples

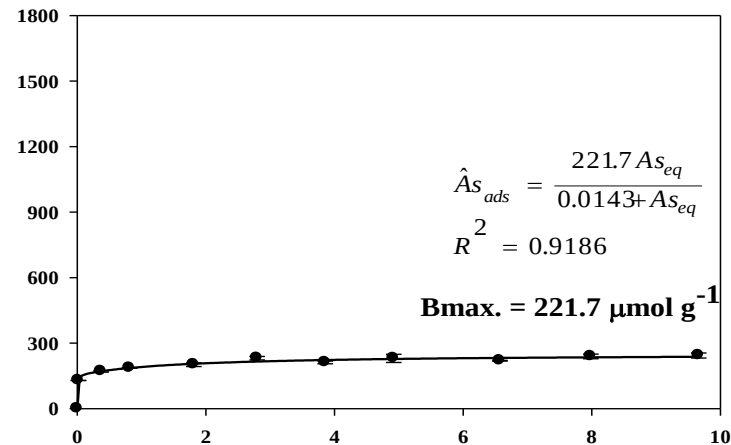


Capacidade Máxima de adsorção (Silva, 2008)

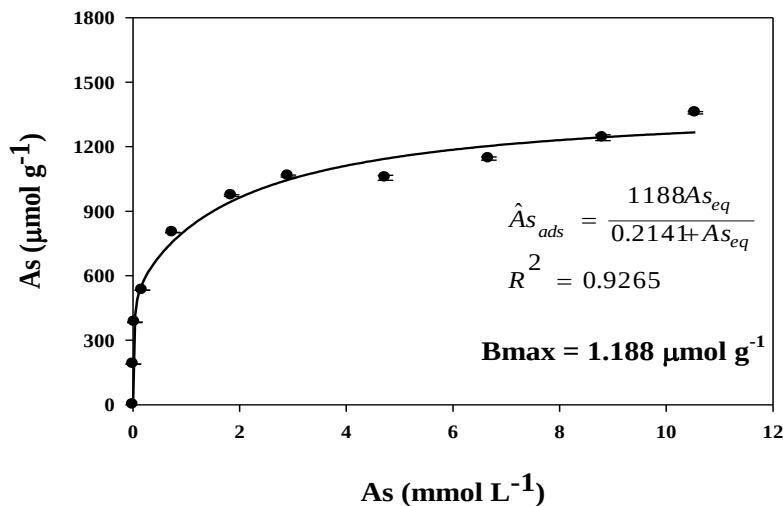
Hematita



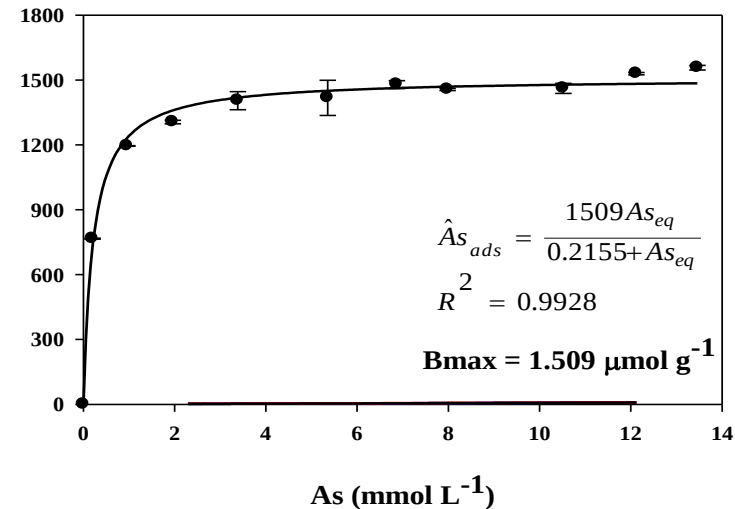
Gibbsita



Ferrihidrita

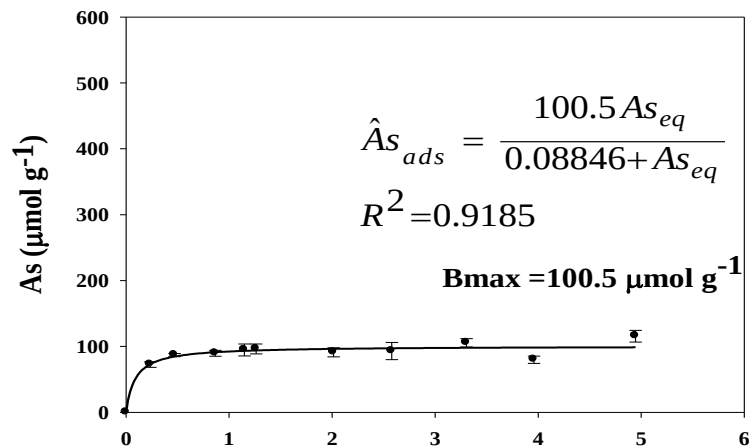


Al(OH)₃

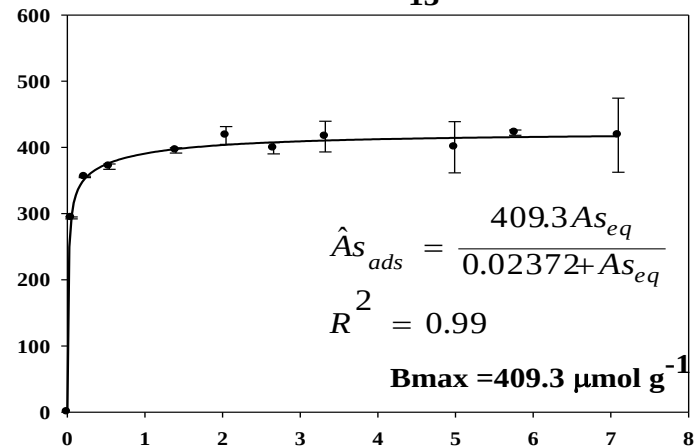




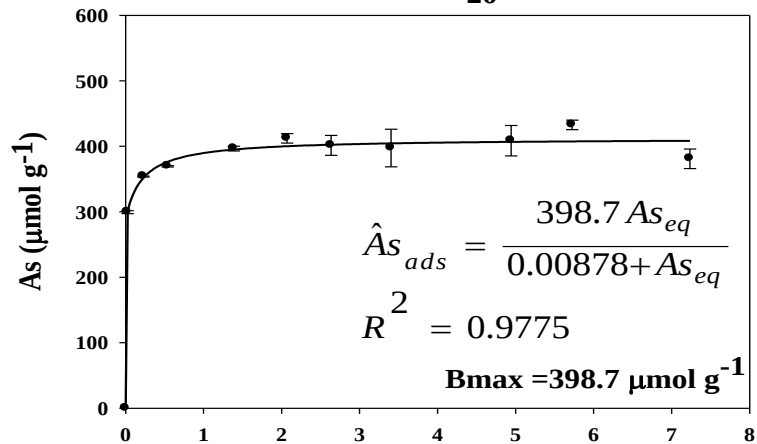
Goethite



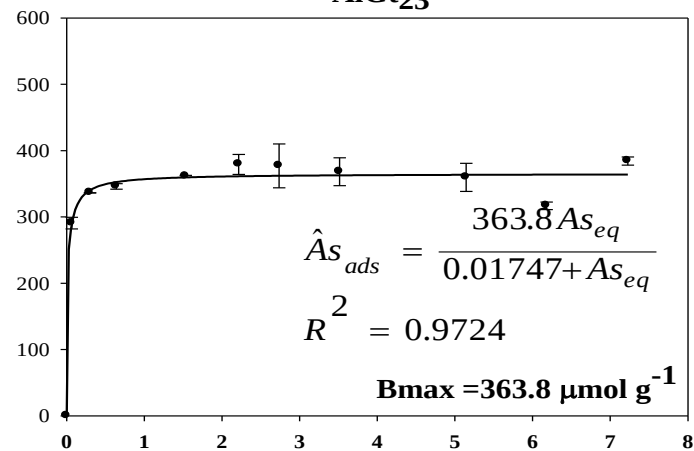
AlGt13



AlGt20



AlGt23



As (mmol L⁻¹)

As (mmol L⁻¹)

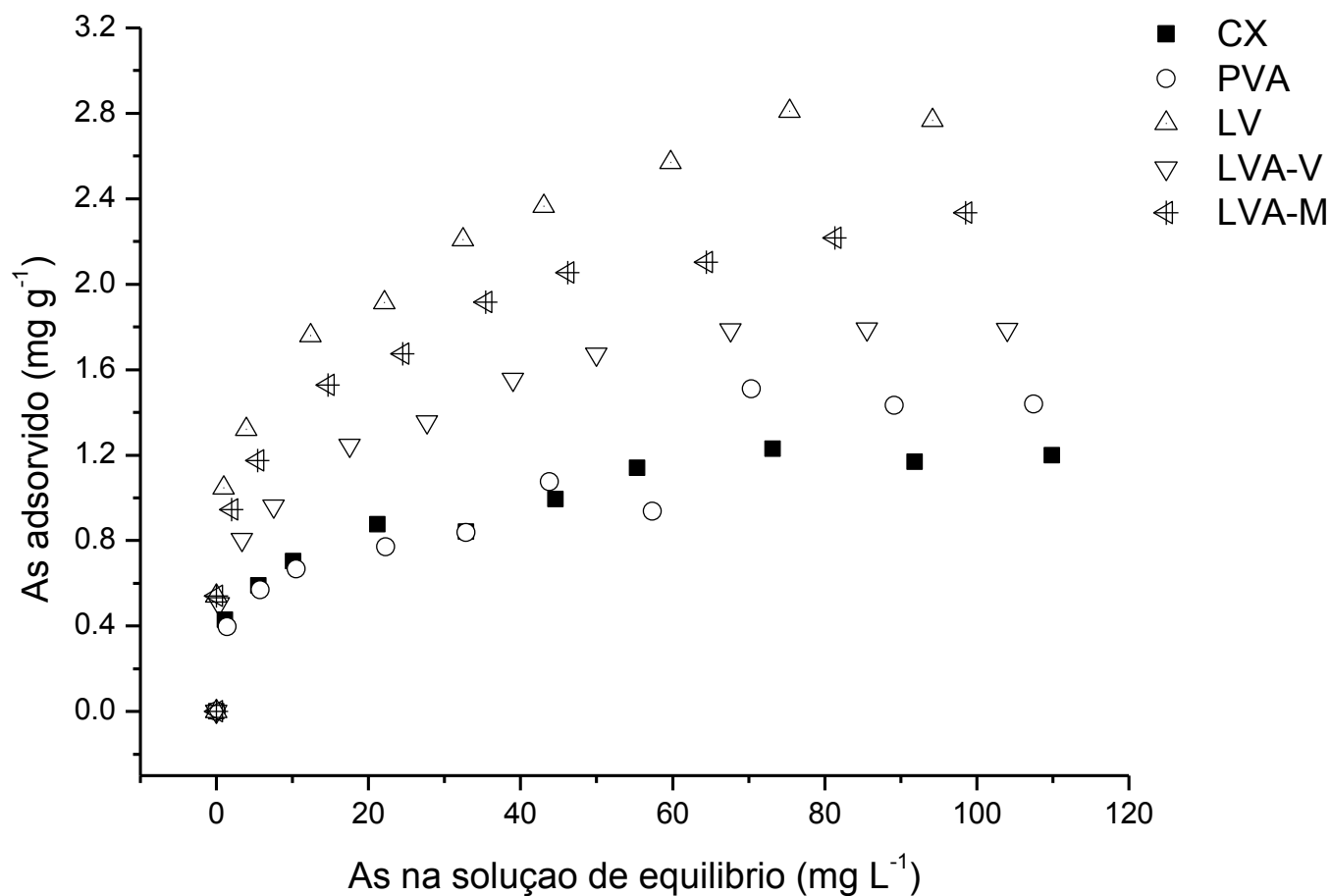


Figura 1. Isotermas de adsorção de As (Assis, I. ;2010)



Quadro 1. Mineralogia da argila dos solos

Solo	Hematita	Goethita	Caulinita	Gibbsita	Total	CMAAs
	_____ dag kg ⁻¹ _____					mg kg ⁻¹
CX^{1/}	6,46	5,50	85,43	2,45	99,84	1210
PVA^{2/}	7,52	5,01	82,54	5,06	100,13	1590
LV^{3/}	21,31	1,36	56,67	18,91	98,25	2650
LVA-V^{4/}	4,37	10,20	67,15	7,42	89,14	1880
LVA-M^{5/}	0,57	18,58	61,57	19,98	100,70	2250

CX – Cambissolo Háplico; PVA – Argissolo Vermelho Amarelo;

LV – Latossolo Vermelho; LVA – Latossolo Verm. Amarelo (Viçosa e Mirai)

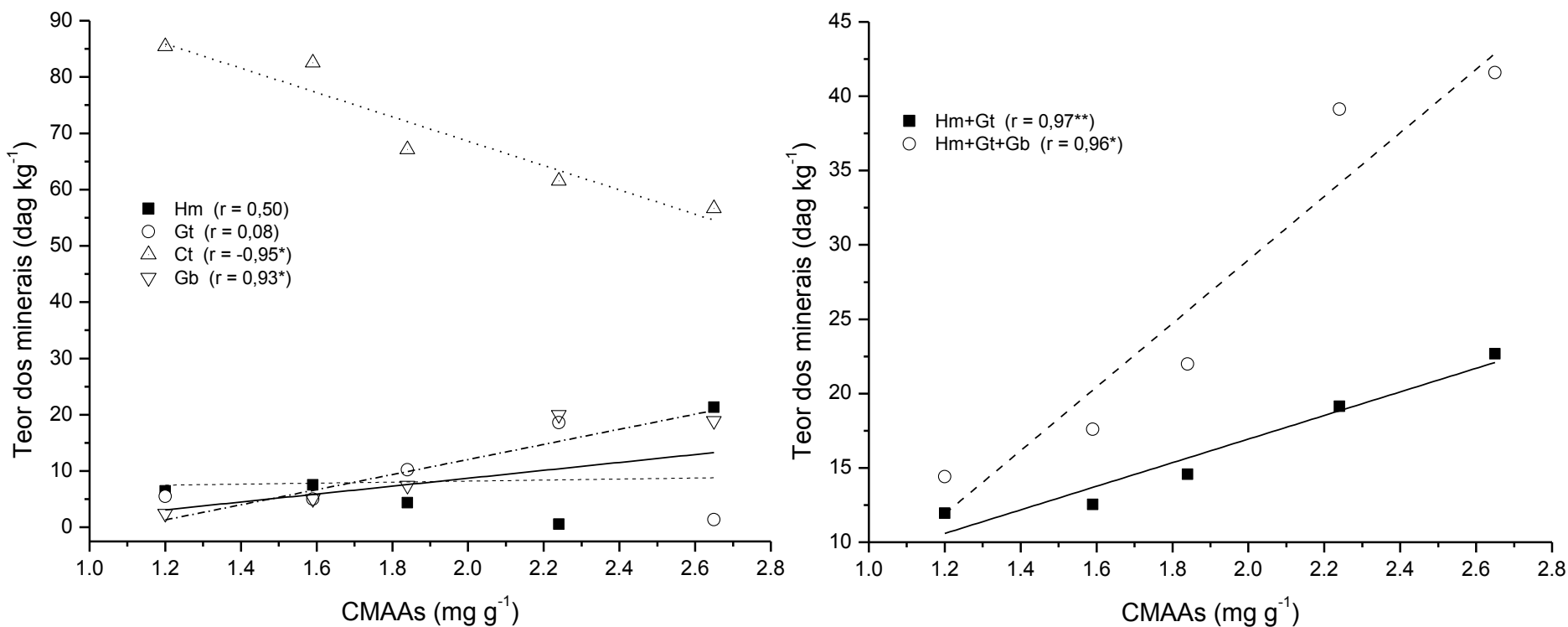
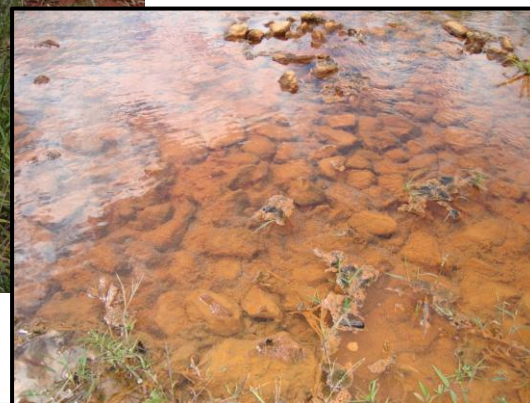


Figura 2. Correlação entre Adsorção Máxima de As e a quantidade de minerais na fração argila



Papel dos óxidos de Fe na mobilidade de As

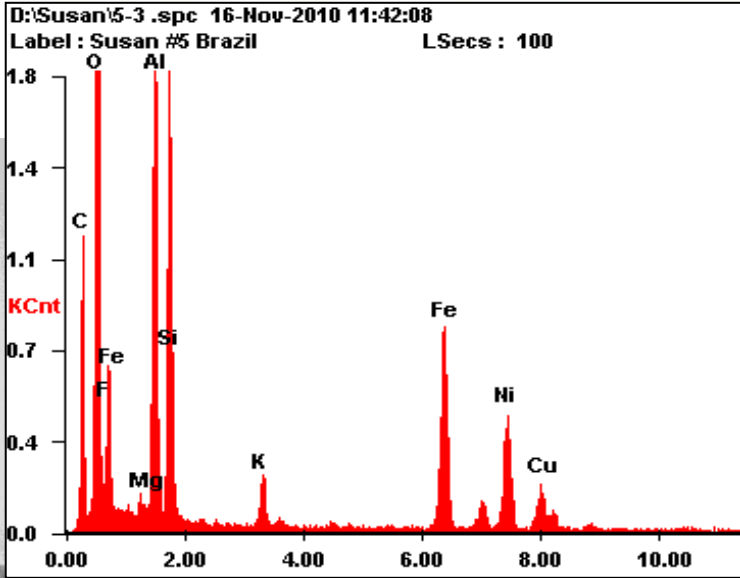
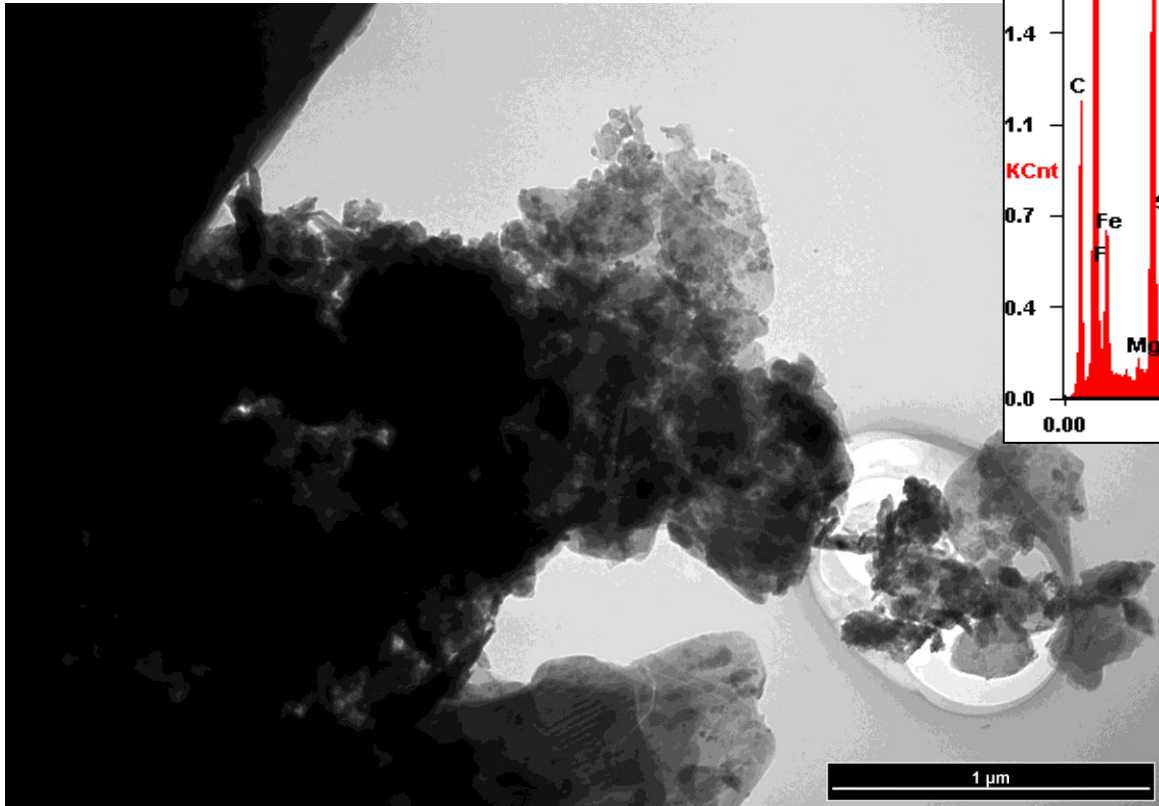




Lime drain pond
with algae flocs

Natural flow adjacent
to the lime drain





Flocs of clay minerals, iron hydroxide and algae in mine drainage (natural flow adjacent to lime drain).



Quadro 3. Ecotoxicidade do As no solo em função da CMA (mineralogia) e “tempo de contaminação”

Solo	CMA-As (mg g ⁻¹)	Organismo	Tempo de incubação	EC ₅₀ (mg kg ⁻¹)	MAP	VP _{calc}
LAd	1,522	Soja	24h	120,36	12	20
			6 semanas	233,68	23	31
		Sorgo	24h	452,09	45	53
			6 semanas	797,29	79	87
CXbd	1,782	Soja	24h	651,67	65	73
			6 semanas	1207,52	120	128
		Sorgo	24h	194,73	19	27
			6 semanas	907,77	90	98
LVdf	2,414	Soja	24h	1602,22	160	168
			6 semanas	2502,43	250	258
		Sorgo	24h	637,11	63	71
			6 semanas	2193,02	219	227
CXbd	1,782	Minhoca	24 h	984	98	106
LVdf	2,414	Minhoca	24 h	1277	127	135

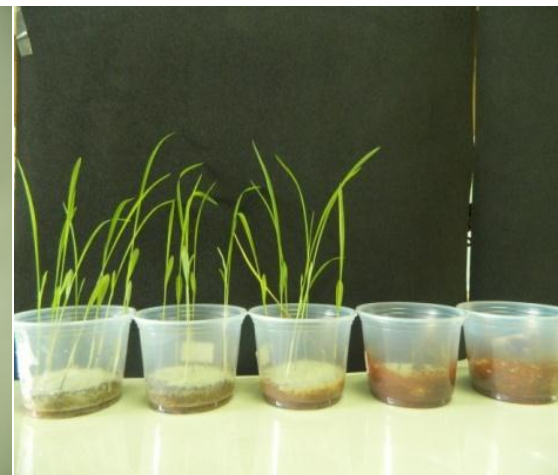
$$\text{MAP} = \text{EC}_{50} / 10$$

Fonte: Moraes, M.B.L. (2012)

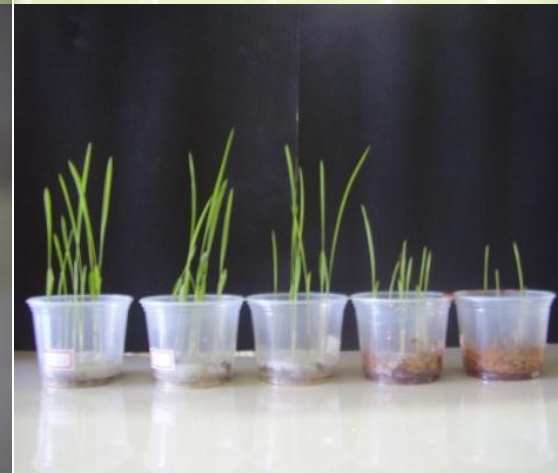
$$\text{VP}_{\text{As}} = \text{MAP} + \text{VRQ} = \text{MAP} + 8 \text{ mg kg}^{-1} \text{ conforme DN COPAM 166 (2011)}$$



24h



6 semanas



0 – 15 – 150 – 1500 – 3000
mg As kg⁻¹ solo

0 – 15 – 150 – 1500 – 3000
mg As kg⁻¹ solo



- Óxidos de Fe com substituição isomórfica de por Al – mais resistentes à dissolução redutiva (Schwertmann, Torrent, Kampf; Inda Jr; etc...) – fases mais estáveis sob condições de baixo Eh;
-
- Adsorção vc co-precipitação – Estabilidade das fases formadas



Síntese de (hidr)óxidos de Fe e Al

- Precipitação de sulfatos de Fe e Al, em alto pH, na presença dos “contaminantes” – As, U e La

Rel. molar Fe:Al 1:0,7

1:0,3

1:0,0





Arsênio

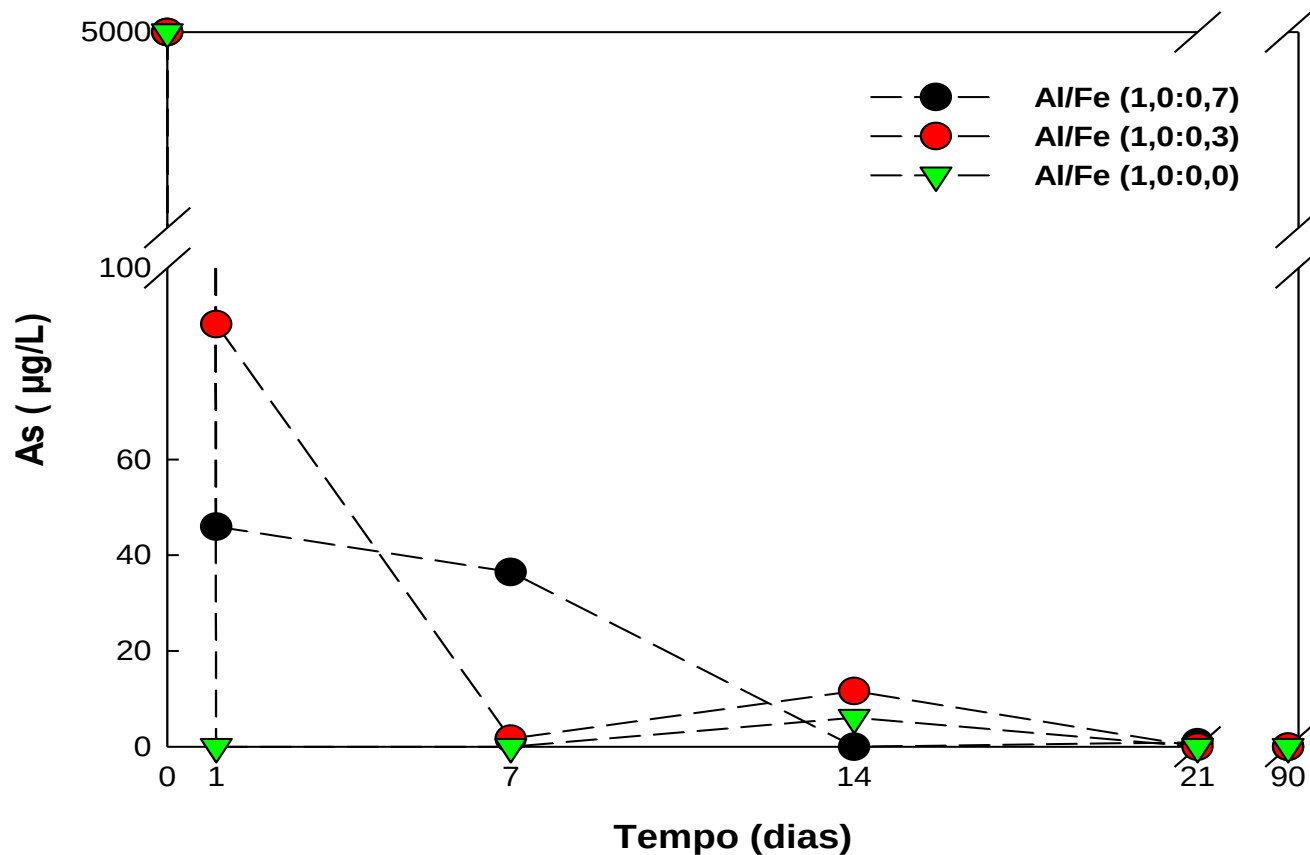
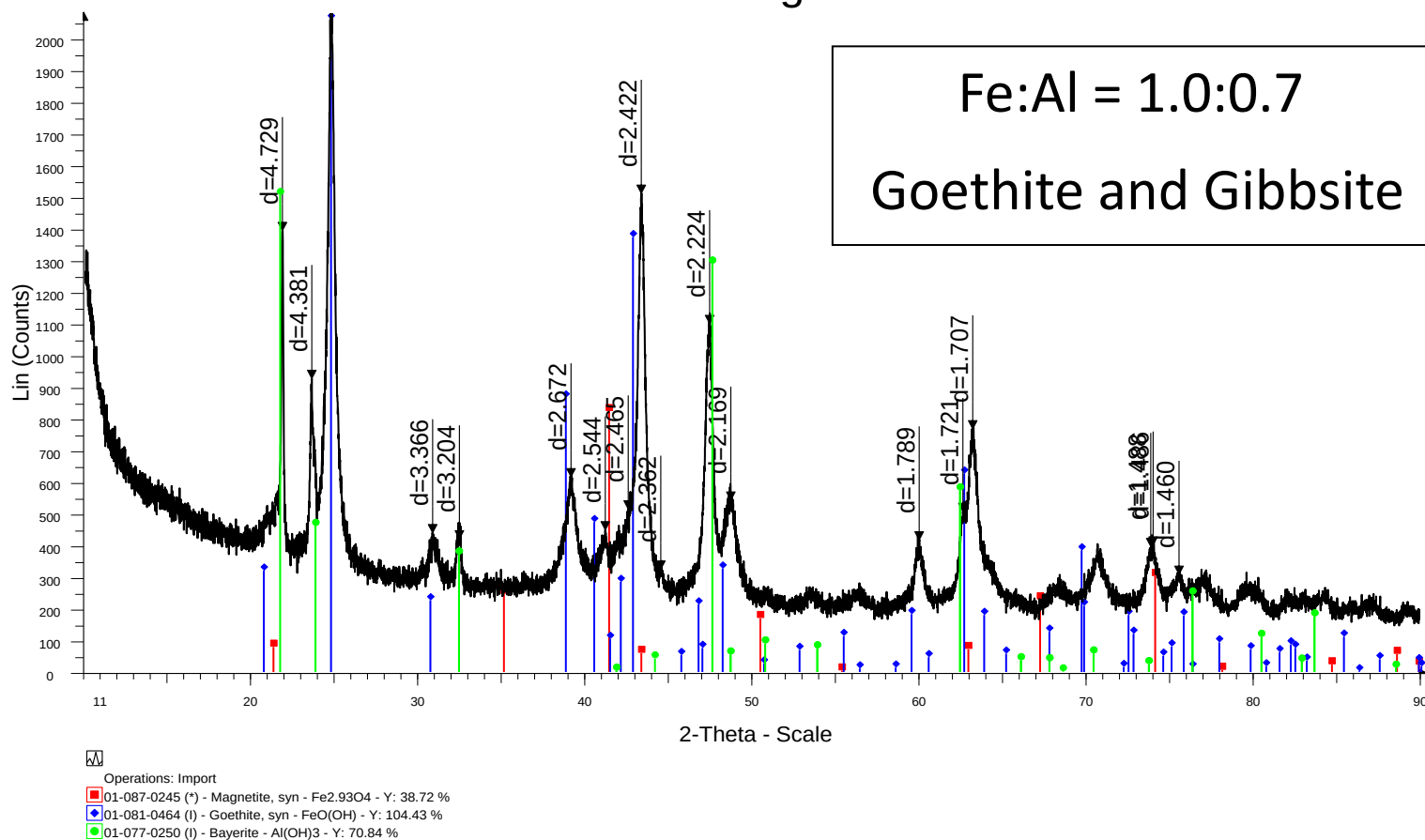


Figura 3. As solúvel em função do tempo após precipitação de (hidr)óxidos de Fe e Al (Mello et al., 2013)



Fases mineralógicas precipitadas

Goethite/ Magnetite

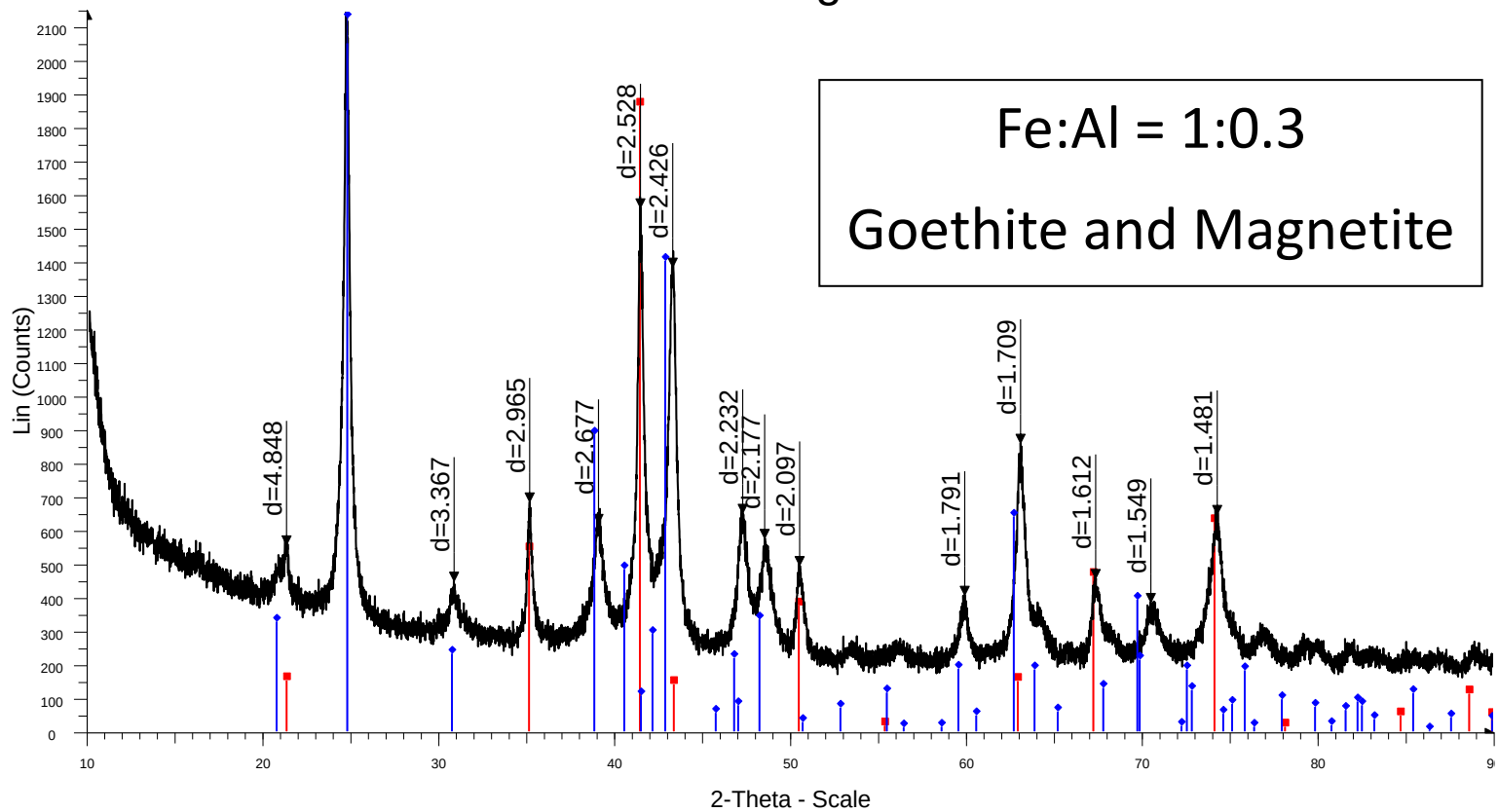




Goethite/ Magnetite

Fe:Al = 1:0.3

Goethite and Magnetite



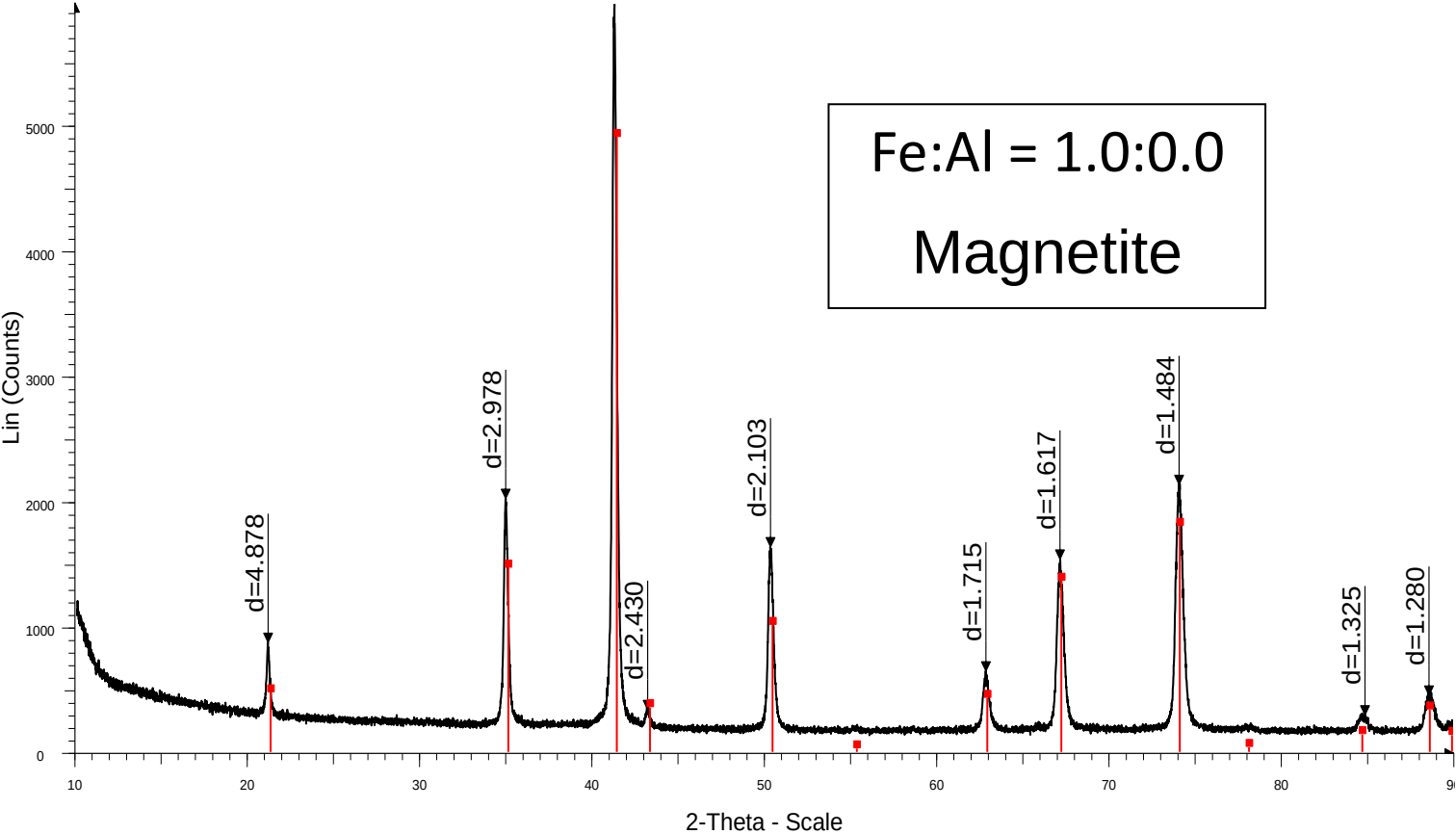
Operations: Import

- 01-089-3854 (A) - Magnetite, syn - Fe_3O_4 - Y: 86.95 %
- 01-081-0464 (I) - Goethite, syn - $\text{FeO}(\text{OH})$ - Y: 105.72 %



Goethite/ Magnetite

Fe:Al = 1.0:0.0
Magnetite



Operations: Import
01-087-0245 (*) - Magnetite, syn - Fe₂93O₄ - Y: 82.28 %



Urânio – traços de U em goethitas – geocronologia do intemperismo

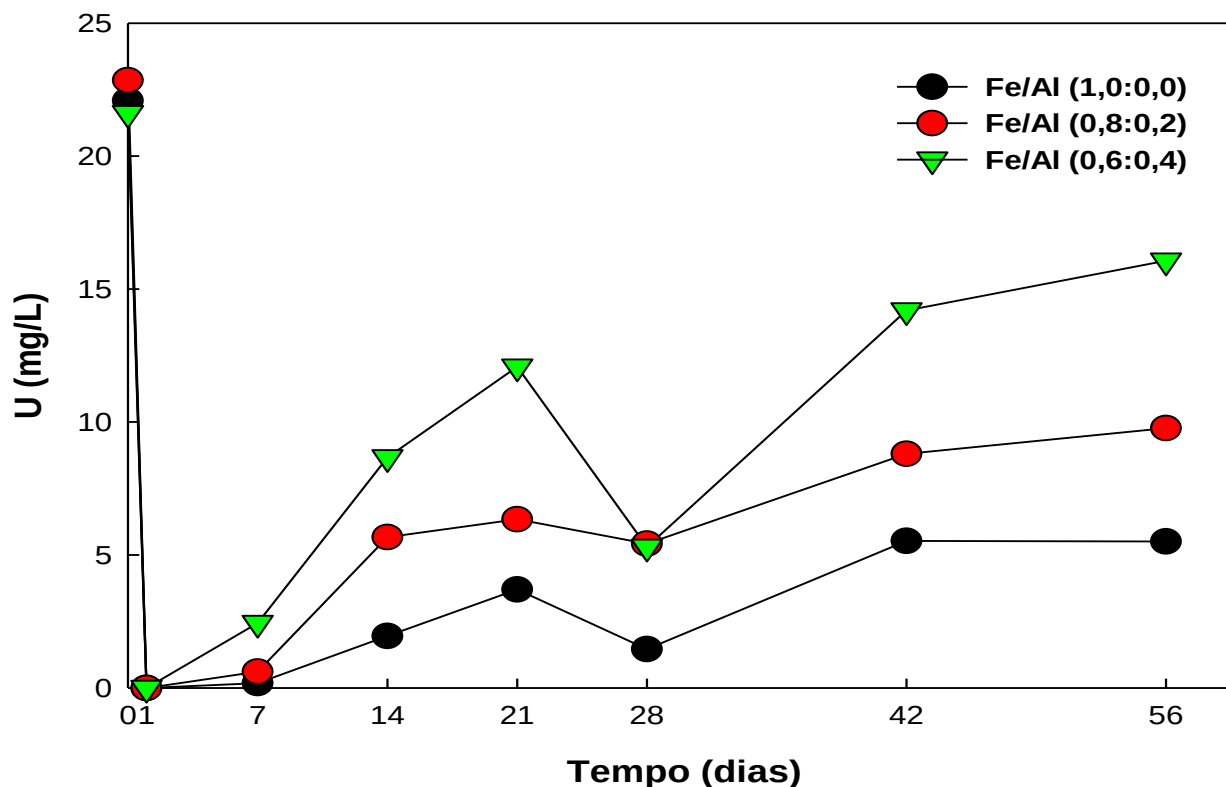


Figura 4. U solúvel em função do tempo após precipitação de (hidr)óxidos de (hidr)óxidos de Fe e Al (Ferreira, V. P.; n.p.)



Lantânio – Alta eficiência na remoção, porém a estabilidade das fases precipitadas depende da quantidade de La.

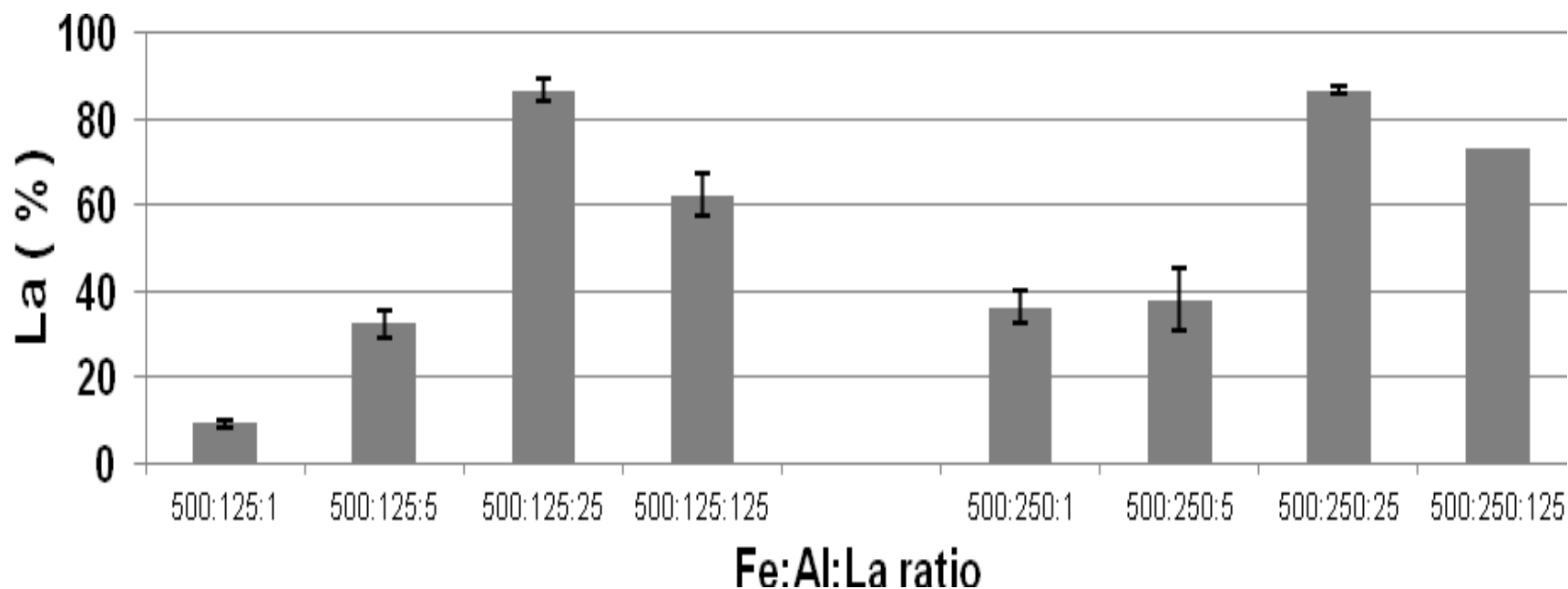
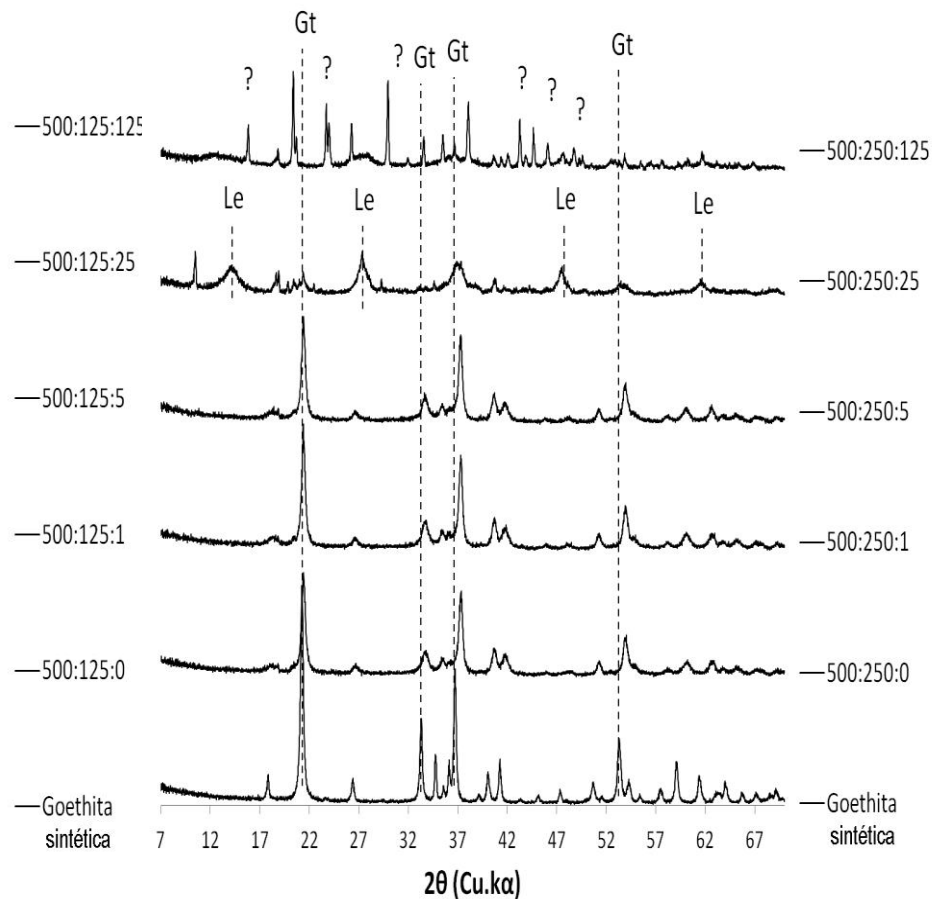
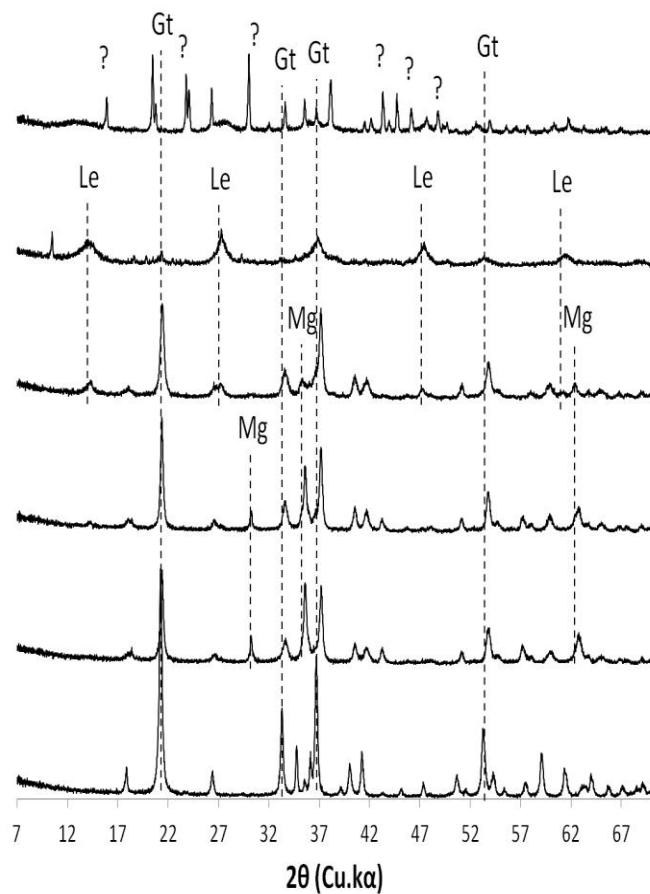


Fig. 5 - Percentual de La extraível por ácido acético 0,11 mol L⁻¹ (Pietralonga, A.; 2013)



Fases mineralógicas precipitadas





Coors da “sopa”

Al
(g L⁻¹)

0,60

0,30



La (g L⁻¹) 0,0

0,02

0,06

0,30

1,50

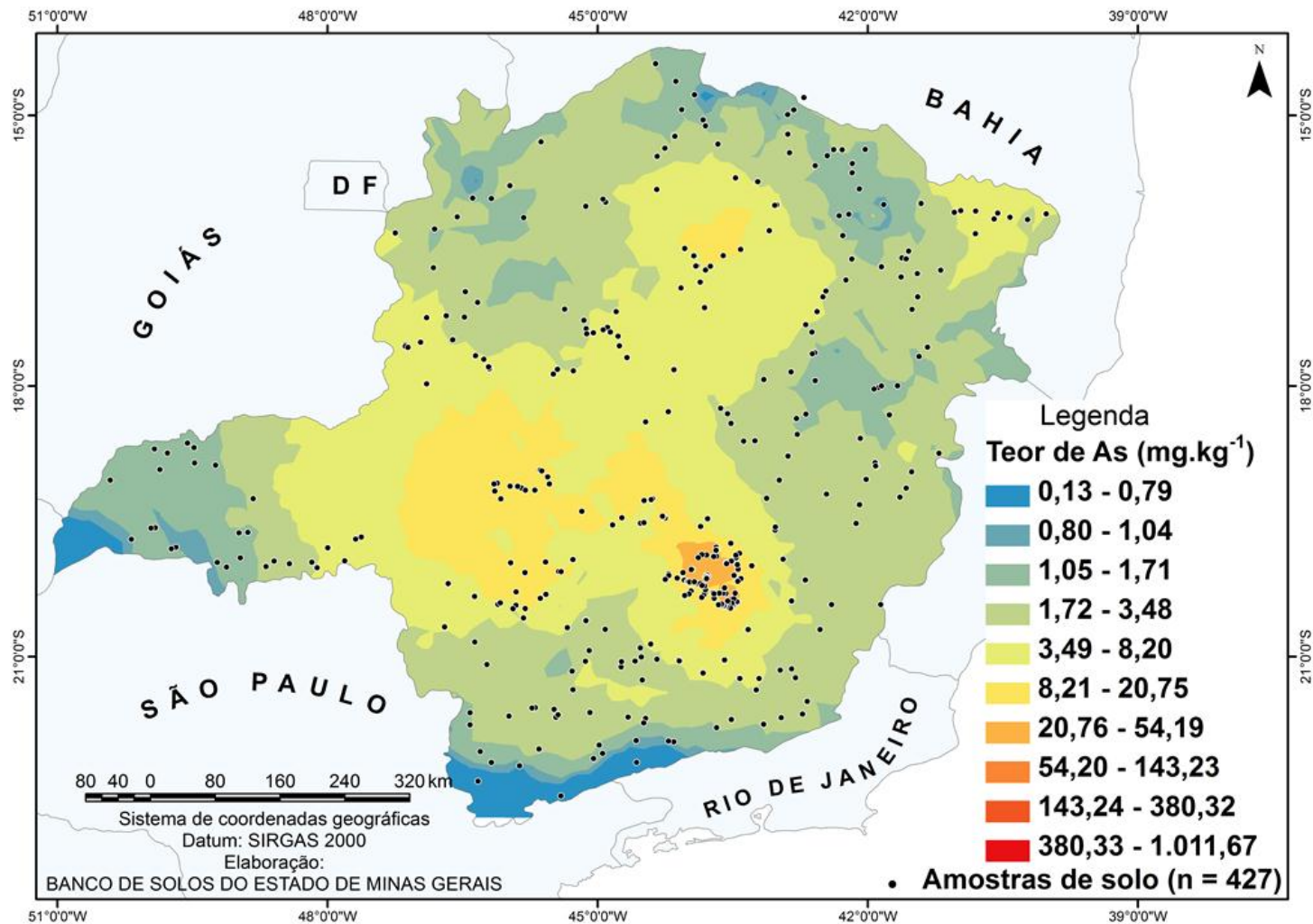


Background dos ETR nos solos depende do Material de Origem

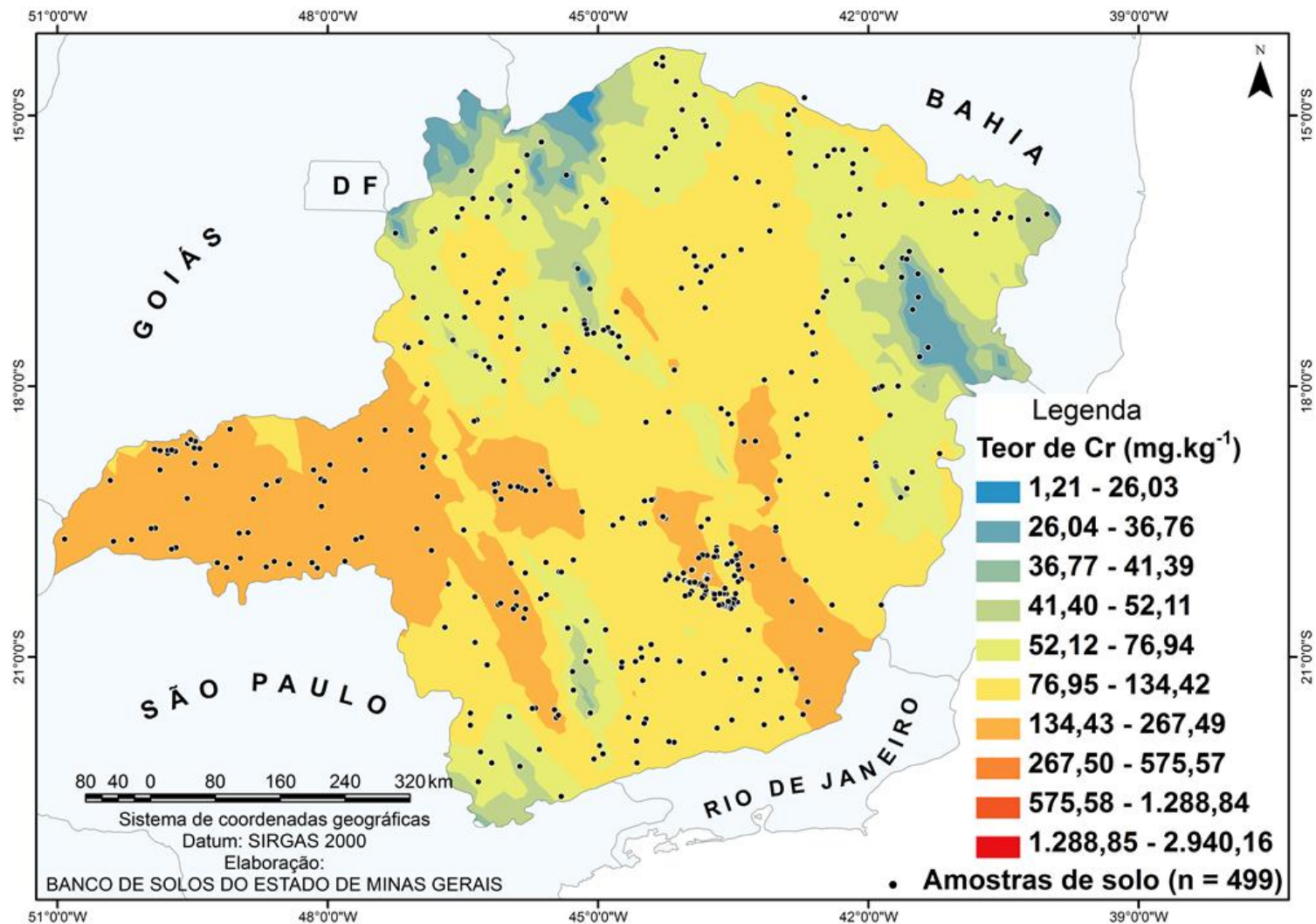
Quadro 4. Ocorrência de valores anômalos (“outliers”) para ETR’s em solos brasileiros (Paye, H. S.; 2013)

	Y	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Alcalinas	1		4	4	4	6	4	6	2	1	1	1	1	1	1	1
Básicas		1						1								
Metamórficas		2	2	2				1								
Sedimentares			1	2												
Sedim. Incons.				3												

OBS.: Não há relação das concentrações de elementos traço e a classificação dos solos



Isoteores de As por krigagem ordinária (Souza, J.J.L, 2013)



Isoteores de Cr por krigagem ordinária (Souza, J.J.L, 2013)



Sulfetos de Fe – pirita



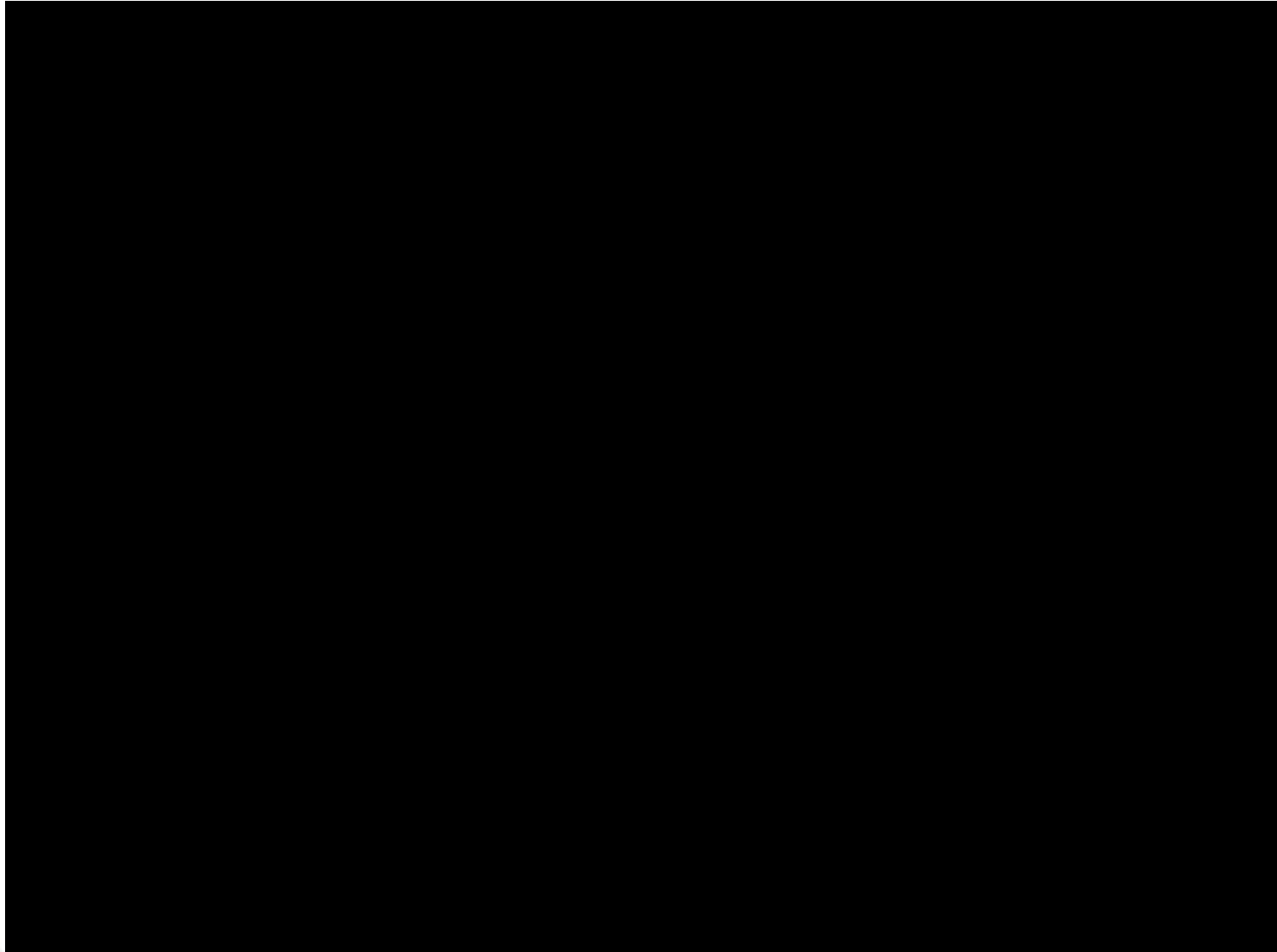
Áreas degradadas
por mineração

Solos tiomórficos



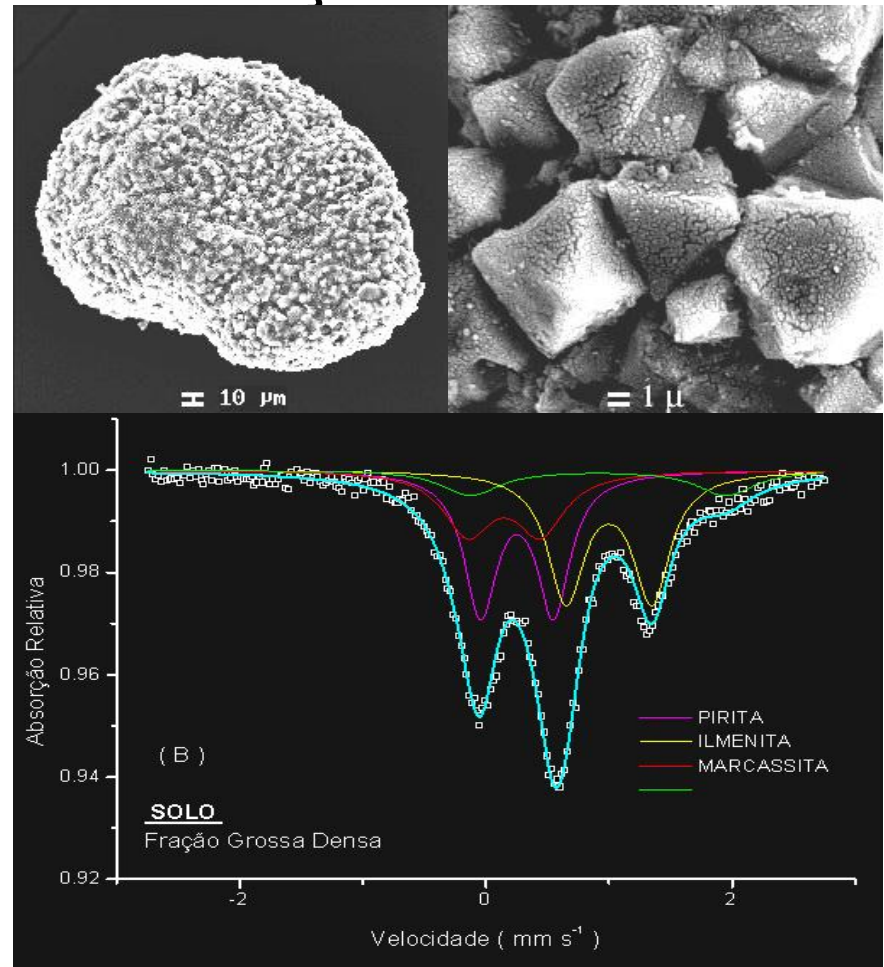


Drenagem ácida



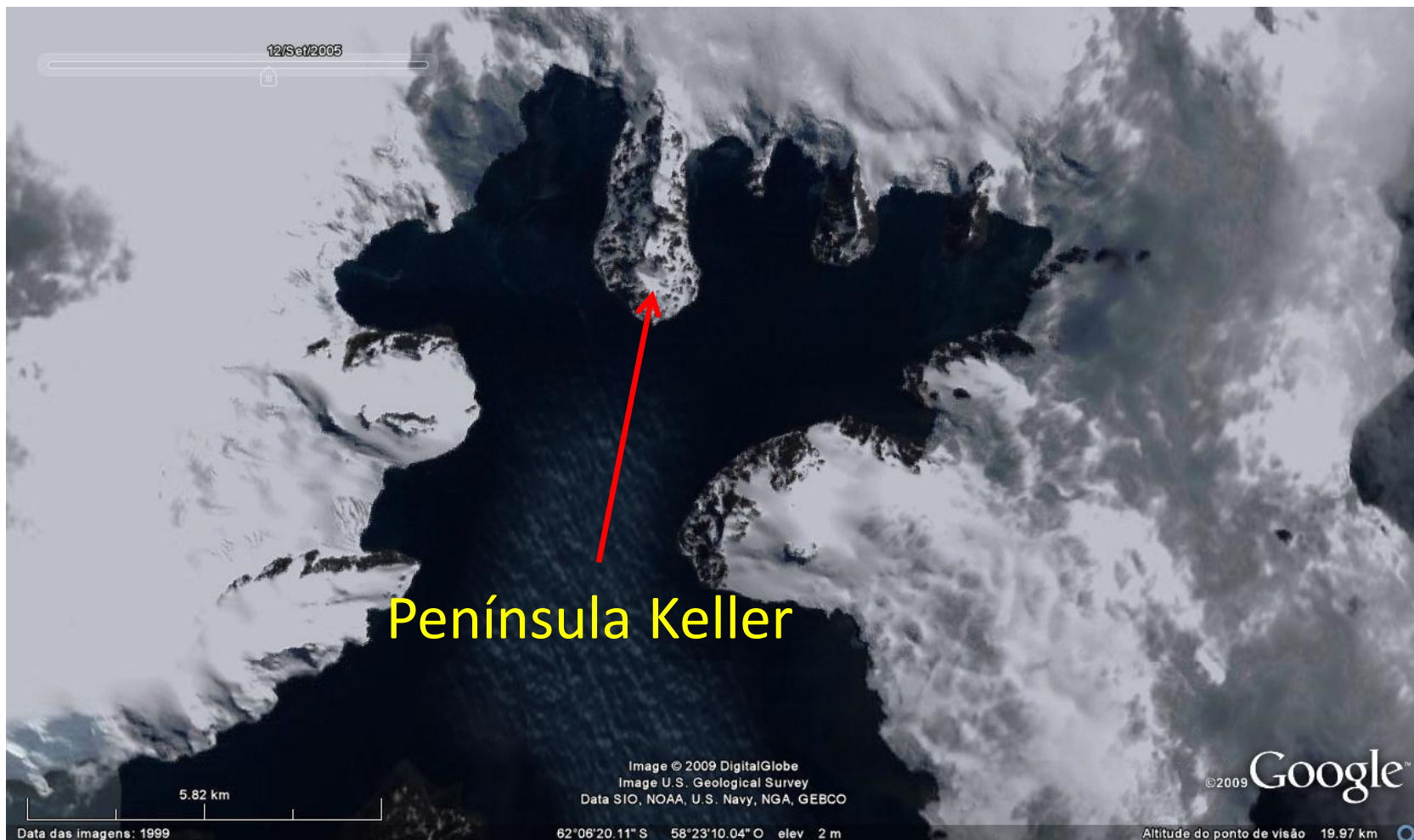


Gleissolo tiomórfico - Pirita framboidal – rápida oxidação



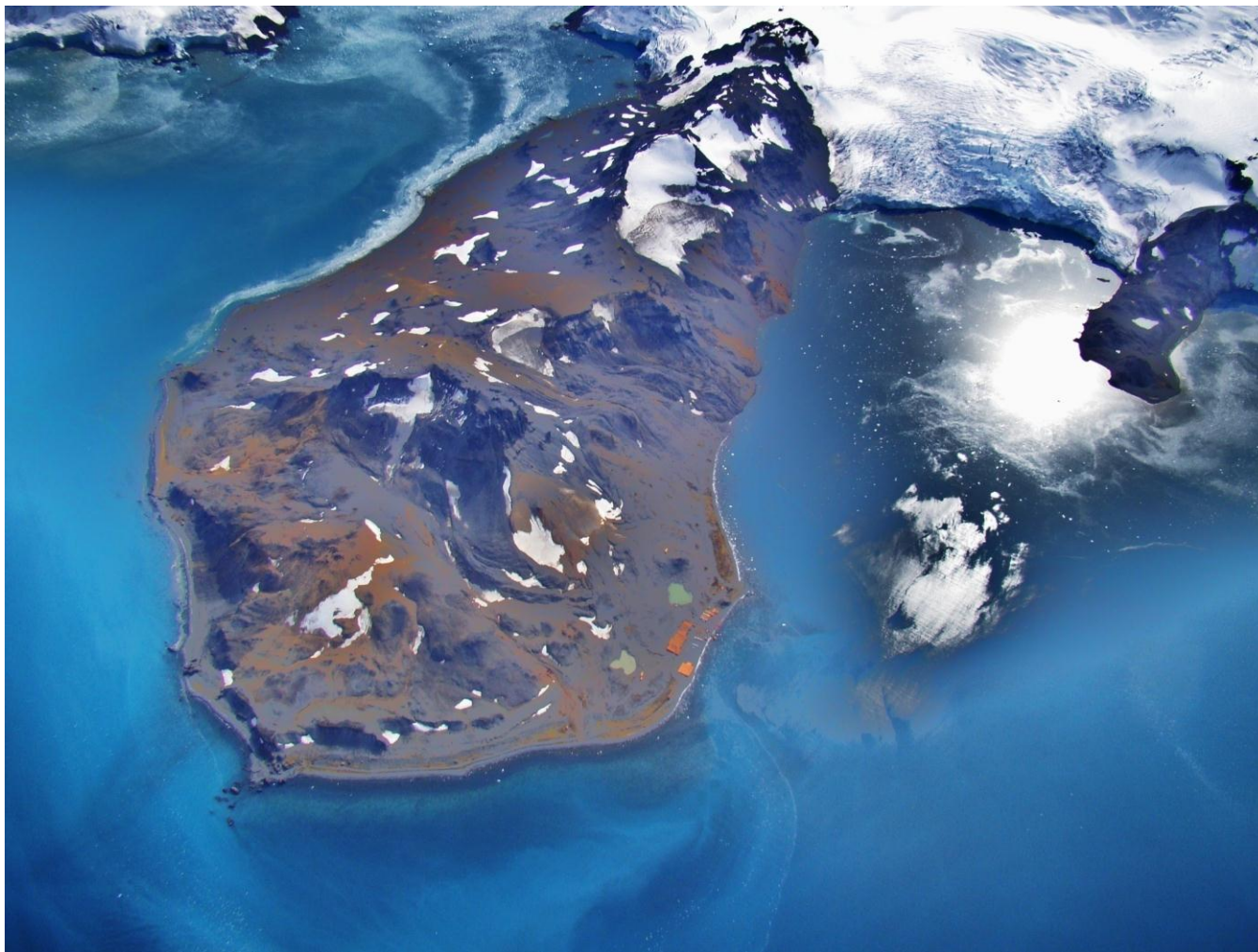


Papel da pirita na gênese de solos - Antártica





Intemperismo mais acentuado nas regiões de
ocorrência de sulfetos





Agradecimentos

- À comissão organizadora do XXXIV CBCS pelo convite, o que considero uma distinção;
- Aos colegas do Depto de Solos – UFV, em especial Walter A. P. Abrahão e Luiz E. Dias;
- Aos meus alunos, “soldados da frente de batalha”, cuja dedicação culmina nos dados que publicamos;
- Às agências de fomento à pesquisa e educação – CNPq, CAPES e FAPEMIG e à FEAM;
- Aos colegas do INCT-Acqua, dedicado à pesquisa de aspectos relacionados à mineração, água e biodiversidade.



inct
institutos nacionais
de ciência e tecnologia





Some, rolinha
Anda, andorinha
Te esconde, bem-te-vi
Voa, bicudo
Voa, sanhaço
Vai, juriti
Bico calado
Muito cuidado
Que o homem vem aí

Afagar a terra,
Conhecer os desejos da Terra
Cio da Terra, propícia estação
E fecundar o chão

Chico Buarque

Grato pela atenção

Luiz E. Dias

