



Identificação de fontes de Pb na fração argila por meio de microscopia eletrônica de transmissão ⁽¹⁾

Araína Hulmann Batista ⁽²⁾; Robert Gilkes ⁽³⁾; Vander Freitas Melo ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Comissão de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior – CAPES.

⁽²⁾ Doutoranda em Ciência do Solo; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; arainahulmann@gmail.com; ⁽³⁾ Pesquisador sênior adjunto; University of Western Australia; bob.gilkes@uwa.edu.au; ⁽⁴⁾ Professor associado, Universidade Federal do Paraná; vanderfm@ufpr.br.

RESUMO: A espacialização dos elementos químicos em minerais do solo é uma forma segura para determinar fontes de metais pesados no ambiente. O objetivo deste trabalho foi quantificar os teores de Pb em diferentes fases da fração argila, por meio da microscopia de varredura por transmissão. Duas amostras de solo foram coletadas em duas áreas no município de Adrianópolis, com distintos materiais de origem: (i) mármore calcítico, área 1; micaxistos e filitos, área 2. Os compostos orgânicos foram removidos e a fração argila separada pela Lei de Stokes. Os óxidos de ferro foram concentrados com solução de NaOH 5 mol L⁻¹ fervente e os filossilicatos com solução de ditionito-citrato-bicarbonato. Uma fração de 0,005 g de argila de cada tratamento foi diluída 10000 vezes em água ultrapura para análise em microscópio eletrônico de varredura por transmissão, operado a 200Kv. Todas as fases minerais apresentaram Pb, com teores que variaram de 2 até 28%, sendo os maiores valores obtidos na área 2. A distribuição do Pb foi uniforme na maioria das partículas. O método é eficiente para determinar as associações de metais pesados e os diferentes constituintes da fração argila.

Termos de indexação: metal pesado, mineralogia, caracterização microquímica.

INTRODUÇÃO

As reações de adsorção e dessorção de metais pesados no solo, além de reguladas pelas formas iônicas dos elementos na solução, dependem diretamente da quantidade e natureza dos colóides orgânicos e minerais. A fração argila possui maior área superficial específica e interage com solutos e outras fases minerais, regulando a disponibilidade dos poluentes no ambiente (Melo & Wypych, 2009). O estudo da composição química e as características cristalográficas, dos minerais primários e secundários da fração argila, é fundamental para a compreensão das formas dos metais em solos e sedimentos.

O fracionamento químico é uma ferramenta importante para identificar como os metais pesados

estão retidos à fase sólida do solo. Esta metodologia, utilizada desde a década de setenta, estabelece a distribuição de metais pesados nas diferentes fases minerais (Tessier, *et al.* 1979; Sutherland, 2010).

Contudo, a fração argila possui uma diversidade de espécies minerais, difíceis de serem separadas por meio de extrações químicas. Isto pode extrapolar a contribuição de cada fase nos teores de metais pesados. Outra dificuldade analítica da especiação é a possibilidade de readsorção ou redistribuição de elementos durante as extrações.

Neste sentido, para que haja segurança na determinação da fonte de formas estruturais de metais pesados, é preciso buscar o refinamento na análise de cristais isolados na argila. Dentre as técnicas de microscopia eletrônica, destaca-se a microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT). Este equipamento permite correlacionar imagens com resultados quantitativos, uma vez que faz a varredura e o mapeamento da amostra por meio de espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDX). Desta forma, as respostas possuem maior precisão em relação as associações entre metais pesados e os minerais presentes no solo.

Considerando o exposto acima, o objetivo deste estudo foi identificar a presença de Pb nos diferentes minerais da fração argila, por meio de microscopia eletrônica de varredura por transmissão.

MATERIAL E MÉTODOS

Os solos foram coletados no município de Adrianópolis, pertencente à bacia hidrográfica do Rio Ribeira do Iguape, no estado do Paraná. A escolha deste local para a coleta das amostras levou em consideração a proximidade das antigas minerações de galena (atualmente desativadas), e os solos naturalmente ricos em Pb, As, Ba, Cu e Zn.

Duas áreas com diferentes materiais de origem foram selecionadas para coletar as amostras de solo, previamente caracterizadas quanto aos teores totais de Pb na terra fina seca ao ar (TFSA), pelo método EPA3052 (Usepa, 1997).

A área 1 (amostra 1 – A1, profundidade de coleta

de 15 a 25 cm) localiza-se a 3 km da antiga usina de beneficiamento do Pb. Possui solos derivados de mármore calcítico e teor total de Pb de 1489 mg kg⁻¹.

A área 2 (Amostra 2 – A2, profundidade de coleta de 0 a 10 cm) fica a 30 km de distância da área 1, com teor total de Pb de 51032 mg kg⁻¹. Foi, no mesmo período, minerada para a extração de galena, encaixada em rochas calcossilicáticas, assentadas em quartzitos e cobertas por xistos com intercalações de anfibólitos (Macedo, 1986).

Depois da remoção dos compostos orgânicos com H₂O₂ (30%v/v) em banho maria a 70°C, a fração argila foi separada segundo a Lei de Stokes (Gee e Bauder, 1986).

Extrações de óxidos de ferro e minerais filossilicatados em argila natural

Para avaliar as associações de Pb com as diferentes fases minerais, foram realizadas, a partir da argila natural: (i) extração de óxidos de ferro amorfos e cristalinos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960); (ii) extração de gibbsita e minerais filossilicatados por NaOH 5 mol L⁻¹ fervente (Norrish & Taylor, 1961).

Microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT)

0,005g de argila de cada tratamento foram diluídas aproximadamente 10.000 vezes em água ultrapura. Uma pequena gota da solução foi colocada em grades de cobre com filme de carbono.

O microscópio eletrônico de varredura por transmissão utilizado foi o FEI Titan com tubo de EDX, operado a 200 Kv. Os dados foram processados no software analítico Burker Esprit.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se a associação de Pb em todas as fases minerais da fração argila analisadas por MEVT. Nas partículas que apresentaram Pb os valores variaram de 0,12 até 28 % em massa, o que implica em teores da ordem de mais de 1000 mg kg⁻¹. Os maiores teores foram observados na área 2, o que está de acordo com os teores totais de Pb da amostra.

As partículas de caulinita apresentaram os menores valores de Pb (Tabela 1). A espacialização química demonstra ainda que o metal está distribuído de maneira uniforme em todo o mineral (Figura 1).

Nas extrações sequenciais, várias fases minerais são atacadas no tratamento para solubilização da caulinita, como gibbsita, partículas menores e de pior cristalinidade de esmectita e formas precipitadas solúveis em solução básica. Entretanto, a MEVT

apóia a hipótese de que o Pb associado a caulinita pode ser de origem estrutural, possivelmente, em decorrência da substituição isomórfica por Al nas lâminas octaédricas.

Além do formato hexagonal da partícula (Figura 1), a composição química confirma que é uma partícula de caulinita: as relações SiO₂/Al₂O₃ em todos os pontos analisados (Q1, Q2, Q3 e Q4) ficaram próximas a 1,18 (composição química ideal segundo a fórmula estrutural da caulinita: 46,5% de SiO₂, 39,5% de Al₂O₃ e 14% de H₂O).

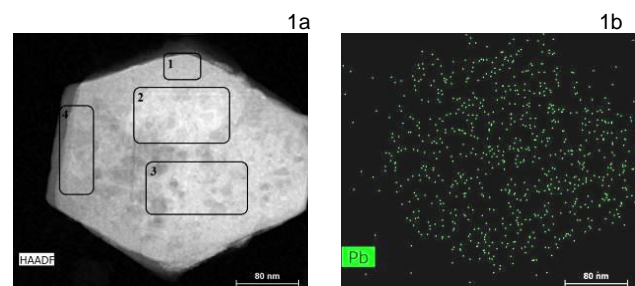


Figura 1. 1a- Imagem de caulinita na fração argila da amostra A1 obtida por MEVT com identificação dos pontos das análises microquímicas, após o tratamento por ditionito-citrato-bicarbonato; 1b- Distribuição química de Pb referente à partícula de caulinita da figura 1a.

Tabela 1. Análise microquímica dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 1a.

| Elemento | Q1 ⁽¹⁾ | Q2 | Q3 | Q4 |
|----------|-------------------|-------|-------|-------|
| % Massa | | | | |
| Si | 49,08 | 23,42 | 23,85 | 23,82 |
| Al | 48,56 | 22,67 | 23,33 | 23,50 |
| Fe | 1,56 | 0,96 | 0,95 | 0,70 |
| Pb | - | 0,12 | 0,14 | 0,13 |

⁽¹⁾ Q – quadros 1, 2, 3 e 4 observados na figura 1a.

Da mesma forma, a partícula de mica, analisada na amostra A2, possui Pb distribuído em toda a superfície (Figura 2). Por se tratar de um mineral filossilicatado do tipo 2:1 a relação entre os teores de SiO₂/Al₂O₃ ficou em torno de 2,6. Pelos maiores teores de K em relação aos teores de Mg, pode-se inferir que se trata de uma partícula de mica dioctaedral (muscovita).

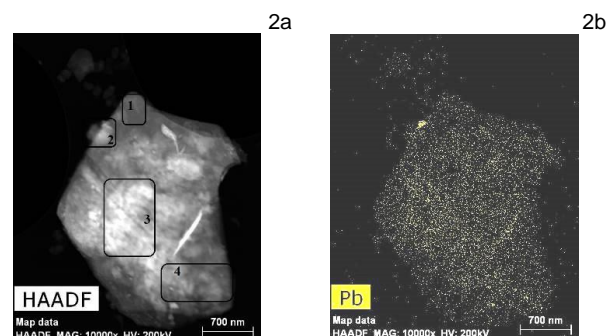


Figura 2. 2a- Imagem de mica, na fração argila da amostra A2, obtida por MEVT com identificação dos pontos das análises

microquímicas, após o tratamento por ditionito-citrato-bicarbonato; 2b- Distribuição química de Pb referente à partícula de esmectita da figura 2a.

Em comparação à caulinita, os valores de Pb encontrados na mica foram superiores (Tabela 2). Os resultados estão de acordo com a maior expectativa de substituição isomórfica de Al por Pb na lâmina octaédrica, sob condições de alta pressão e temperatura (material de origem de natureza metamórfica e rico em minerais micáceos). A principal fonte deste Pb pode ter sido os fluidos hidrotermais ricos no metal durante a gênese dos minerais primários nos eventos metamórficos da região de Adrianópolis.

Outra possibilidade é a substituição de K por Pb nos poros ditragonais, entre as camadas dos minerais micáceos. Na Figura 2b também é possível observar, de acordo com a maior concentração, pontos de maior intensidade no mapa de distribuição química do elemento.

Tabela 2. Análise microquímica dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 2a.

| Elemento | Q1 ⁽¹⁾ | Q2 | Q3 | Q4 |
|----------|-------------------|-------|-------|-------|
| % Massa | | | | |
| Si | 24,72 | 23,58 | 25,17 | 23,43 |
| Al | 16,83 | 16,88 | 18,05 | 16,15 |
| Fe | - | 2,64 | 3,21 | 2,61 |
| Pb | 0,26 | 2,19 | 0,56 | 0,46 |
| Mg | 2,01 | 1,25 | 1,31 | 1,69 |
| K | 8,43 | 4,10 | 5,42 | 6,63 |
| Ba | 2,32 | 1,03 | 1,52 | 1,96 |
| Na | - | - | 0,53 | 0,34 |

⁽¹⁾ Q – quadros 1, 2, 3 e 4 observados na figura 2a.

A associação de Pb com P foi expressiva na amostra A2 tratada com DCB (Figura 3, tabela 3). O teor de Pb na partícula Q1 (Figura 3a) foi de 28 % ou 280.000 mg kg⁻¹ (Tabela 3). O resultado evidencia que a partícula é um precipitado dos dois elementos que não foi solubilizado com a extração.

Tabela 3. Análise microquímica dos pontos 1 e 2 identificados na figura 3a.

| Elemento | Q1 ⁽¹⁾ | Q2 |
|----------|-------------------|-------|
| % Massa | | |
| Si | 13,32 | 33,38 |
| Al | 11,33 | 12,42 |
| Fe | 1,56 | 2,03 |
| Pb | 28,00 | 0,47 |
| P | 7,09 | - |
| K | 0,03 | 0,59 |
| Mg | - | 0,08 |
| Ba | - | 0,04 |
| S | - | 0,34 |

⁽¹⁾ Q – quadros 1, 2, 3, 4 e 5 observados na figura 3a.

Ao considerar a diferença entre os raios iônicos do Pb – 0,181 nm e Al – 0,051 nm – poderia ser contestada a possibilidade de substituição isomórfica destes cátions (sob condições atmosféricas de pressão e temperatura), uma vez que a diferença entre eles é superior a 15 - 30 %. Entretanto, durante a gênese dos solos, o intemperismo da galena (PbS) proporcionou o enriquecimento da solução do solo em Pb, o que favoreceu a entrada desse metal na estrutura dos flossilicatos. O limite teórico de inviabilidade da substituição de Al por Pb na coordenação octaédrica, não deve se aplicar em uma camada predominantemente constituída de octaedros de Al, onde a entrada de Pb em pontos específicos não comprometeria a estabilidade da estrutura. Por outro lado, devido ao maior raio iônico do Pb, uma lâmina octaédrica apenas deste metal não poderia ser formada.

Nas amostras tratadas com NaOH 5 mol L⁻¹ (Figura 4, tabela 4) foi encontrada apenas uma partícula de óxido de Fe: amostra A2 - partícula Q4 (Figura 4a e Tabela 4) com teor de Pb de 1,49 %. A maior proximidade de raios iônicos entre Pb e Fe torna essa substituição isomórfica mais viável nos óxidos de Fe, principalmente em solos ricos em Pb.

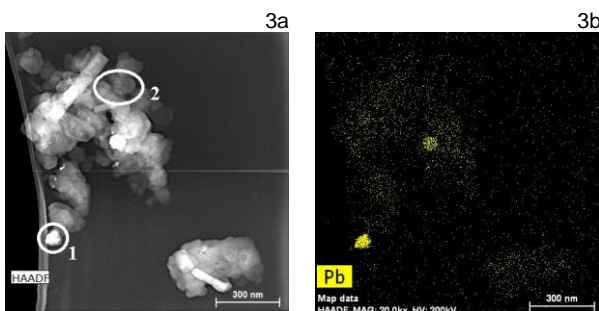


Figura 3. 3a- Imagem de minerais presentes na fração argila da amostra A1 obtida por MEVT, após o tratamento por NaOH 5 mol L⁻¹, com identificação dos pontos das análises microquímicas; 3b- Distribuição química de chumbo referente aos minerais da figura 3a.



4a

4b

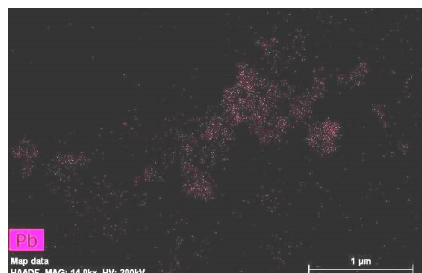


Figura 4. 4a- Imagem de minerais presentes na fração argila da amostra A2, obtida por MEVT com identificação dos pontos das análises microquímicas, após o tratamento por NaOH 5mol L⁻¹; 4b- Distribuição química de Pb referente aos minerais da figura 4a.

Dentre as fases minerais, os óxidos de ferro cristalinos apresentam grande importância na disponibilidade de metais pesados, não apenas por contar com superfície anfotérica, mas por apresentar grande afinidade com a maior parte dos metais presentes na solução. Devido aos tratamentos preliminares para a separação da fração argila, esperava-se a remoção total de formas trocáveis de Pb. Entretanto o Na⁺, usado como dispersante, preservou as formas não trocáveis retidas nos grupos ferrol (-FeOH) dos óxidos de Fe. O Pb associado a esta fase mineral pode estar, portanto, ligado por complexos de esfera interna ou na estrutura dos minerais.

Tabela 4. Análise microquímica dos pontos 1, 2, 3 e 4 identificados na figura 4a.

| Elemento | Q1 ⁽¹⁾ | Q2 | Q3 | Q4 |
|----------|-------------------|-------|-------|-------|
| % Massa | | | | |
| Si | 18,47 | 16,80 | 13,92 | 3,48 |
| Al | 15,67 | 11,50 | 10,63 | 2,49 |
| Fe | 4,89 | 11,90 | 8,88 | 51,33 |
| Pb | - | 0,61 | 0,39 | 1,49 |
| Mg | 0,67 | 0,48 | 0,62 | - |
| K | 5,00 | 1,14 | 1,12 | - |
| Ba | 0,47 | 0,86 | - | - |
| S | 0,11 | - | 0,15 | - |
| Na | 4,12 | 5,13 | 6,52 | 0,84 |
| Ti | - | - | 0,28 | 1,92 |
| P | - | - | 1,04 | - |
| Mn | - | 0,22 | 0,14 | - |
| Zn | - | 4,34 | 12,60 | 1,90 |
| F | - | - | - | - |

⁽¹⁾ Q – quadros 1, 2, 3 e 4 observados na figura 4a.

As imagens revelam a grande heterogeneidade mineral das amostras mesmo após os tratamentos. Isto reforça a eficiência da MEVT para o estudo das relações entre a composição mineral do solo e os metais pesados.

CONCLUSÕES

- O uso da microscopia eletrônica de varredura por transmissão possibilita a visualização da distribuição de Pb em distintos minerais de argila.

- A variação dos teores de Pb na superfície dos minerais pode ser identificada pelas imagens de espacialização química dos elementos.

- O método permite maior precisão na interpretação de resultados referentes à associação de metais pesados as fases da fração argila.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Centro de Microscopia, caracterização e análises (CMCA) da University of Western Australia e aos pesquisadores Martin Saunders e Aaron Dodd pela disponibilidade do equipamento e auxílio na execução das análises.

REFERÊNCIAS

- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (ed.), *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.
- MACEDO, A.B. *Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná*. 1986. 162p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a ditionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Mineral*, 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F. & WYPYCH, F. Caulinita e Halosita. In: Melo, V.F e Alleoni, L.R.F. (eds), *Química e Mineralogia do Solo, Parte I*, SBCS, Viçosa, 2009. p. 428:497.
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphs replacement of iron by aluminium in soil goethite. *Journal of Soil Science*, 12: 294-306, 1961
- SUTHERLAND, M. R.A. Review BCR®-701: A review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta*. 680: 10–20, 2010.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chemistry*, 51(7): 844-851, 1979.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1997. <http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/w846/pdfs/3052.pdf> – acesso em 3 de março de 2015.

**XXXV Congresso
Brasileiro de
Ciência do Solo**

CENTRO DE CONVENÇÕES - NATAL / RN



**O SOLO E SUAS
MÚLTIPLAS FUNÇÕES**
02 a 07 DE AGOSTO DE 2015