



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA**

DAVÍ DO VALE LOPES

**MINERALOGIA E SORÇÃO DE CHUMBO EM SEDIMENTOS DE CANAIS DE
DEGELO DA PENÍNSULA KELLER, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2013

DAVÍ DO VALE LOPES

**MINERALOGIA E SORÇÃO DE CHUMBO EM SEDIMENTOS DE CANAIS DE
DEGELAMENTO DA PENÍNSULA KELLER, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

**Monografia apresentada ao Departamento
de Geografia da Universidade Federal de
Viçosa, como requisito para obtenção do
título de bacharel em Geografia.**

Orientador: Carlos Ernesto G. R. Schaefer

Co-orientador: André Luiz Lopes de Faria

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2013

DAVÍ DO VALE LOPES

**MINERALOGIA E SORÇÃO DE CHUMBO EM SEDIMENTOS DE CANAIS DE
DEGELO DA PENÍNSULA KELLER, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

**Monografia apresentada ao Departamento
de Geografia da Universidade Federal de
Viçosa, como requisito para obtenção do
título de bacharel em Geografia.**

Orientador: Carlos Ernesto G. R. Schaefer

Co-orientador: André Luiz Lopes de Faria

Banca examinadora:

Prof. Dr. Carlos Ernesto G.R Schaefer (Orientador)
Universidade Federal de Viçosa

Prof. Dr. André Luiz Lopes de Faria (Co-orientador)
Universidade Federal de Viçosa

Mestre José João Lelis Leal de Souza
Universidade Federal de Viçosa

*À memória de meu pai, José Madalena Lopes.
Uma dedicação especial a minha mãe, Maria Aparecida do Vale
e aos meus irmãos Dirley e Darlei.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter me guiado pelos caminhos da vida e pela minha família e amigos.

A minha mãe Maria Aparecida do Vale e ao meu pai José Madalena Lopes pela paciência, amor e pela minha formação como pessoa.

Aos meus irmãos Dirley e Darlei pelo aprendizado e ajuda em todos os momentos da minha vida.

Aos amigos do futebol, galera do Novo Horizonte e do Furacão. A todos os amigos do curso de Geografia, especialmente Eliana, Darlene e Leili. Aos “patrões”, Higor Santos, Edilberto Júnior (“Buonicontro”), Vandrê, “Beto”, Daniel (“Sub-15”) e Frank, por tornar cada instante da graduação momentos de muita alegria.

Ao amigo José João Leis Leal de Souza (“JJ”), pela orientação, apoio e oportunidade de estágio durante o seu Mestrado.

Ao professor Carlos Ernesto G. R. Schaefer pela orientação e oportunidades.

Ao professor André Luiz Lopes de Faria, pelo incentivo ao longo da minha formação acadêmica e orientação.

Ao curso de Geografia pelo “olhar geográfico”.

Ao Departamento de Solos pela estrutura oferecida.

A Universidade Federal de Viçosa pela minha formação acadêmica.

A agência de fomento ao desenvolvimento científico e tecnológico de Minas Gerais, FAPEMIG, pelo financiamento deste projeto.

RESUMO

Estudos anteriores têm buscado, através da composição do *background* geoquímico e do teor de metais em solos, sedimentos e plantas, fornecer instrumentos para avaliação da contaminação antrópica na Península Keller, Antártica Marítima. Nesta área está a Estação Antártica Comandante Ferraz. Quantificar a capacidade de sorção de metais no complexo de troca permite avaliar a resiliência do ambiente antártico às contaminações. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a dinâmica de sorção de chumbo em sedimentos de cursos de degelo da Península Keller. A geologia da área é caracterizada pela presença, principalmente, de basaltos, tufos vulcânicos, basaltos-andesíticos e andesitos piritizados. As amostras de sedimentos dos canais de degelo foram coletadas durante os meses de fevereiro e março de 2009. As amostras passaram por fracionamento granulométrico e na sequência foi realizada a caracterização mineralógica por Difractometria de Raios-X. Nas bacias afetadas por oxidação de sulfetos foram predominantes óxidos e sulfatos de Fe de baixa cristalinidade, porém a ocorrência desses minerais não foi comum em todas as bacias. Nas bacias não afetadas pela oxidação de sulfetos, a mineralogia foi dominada por minerais primários e secundários, ambos 2:1. O registro de minerais de elevada superfície específica foi comum em todas as bacias, sendo que entre as bacias afetadas por sulfetos, destaca-se a presença de minerais de cargas dependentes de pH. O caráter alofânico das amostras foi testado através da técnica de determinação de pH em solução NaF. O ensaio de sorção foi dividido em duas etapas: na primeira, agitou-se as amostras por 16 h, em contato com solução NaNO_3 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas e as soluções pipetadas. Após 24 h de contato da amostra com uma nova alíquota de solução, era iniciada a segunda etapa, com acréscimo de solução padrão de Pb. Foram utilizadas três concentrações de Pb: $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $3,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; e $4,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Foi avaliada a adsorção em soluções com pH entre 2 e 8, ajustados periodicamente. O teste do caráter alofânico detectou que as amostras das bacias não afetadas pela oxidação de sulfetos possuem minerais de baixa cristalinidade dominando o complexo de troca. Em geral, as soluções em meio ácido e as amostras de áreas fortemente afetadas pela oxidação de sulfetos adsorveram menores teores de Pb, exigindo maior cuidado ambiental, devido a maior mobilidade de Pb.

Palavras-chave: sorção; chumbo; sedimentos; sulfetos; Antártica Marítima.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Localização e detalhe da Península Keller, na ilha Rei George, arquipélago das Shetlands do Sul.....	12
Figura 2 – Península Keller - em primeiro plano é retratado áreas com oxidação de sulfetos em andesito e ao fundo áreas de basalto.....	14
Figura 3 – Pontos amostrados na Península Keller.....	21
Figura 4 – Experimento de Sorção.....	23
Figura 5 – Espectro de DRX da fração argila dos sedimentos das bacias de drenagem não afetadas pela oxidação de sulfetos	25
Figura 6 – Espectro de DRX da fração argila dos sedimentos das bacias de drenagem afetadas pela oxidação de sulfetos	26
Figura 7 – Valores médios de sorção de Pb (%) em relação ao pH.....	28

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Caracterização do continente Antártico.....	11
1.2. Caracterização da área de estudo.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. Contaminação ambiental na Antártica.....	14
2.2. Adsorção e fatores influentes em sua dinâmica.....	17
2.3. Chumbo.....	19
2.4. Dinâmica geoquímica da Península Keller.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1. Caracterização das amostras.....	20
3.2. Procedimentos do ensaio de sorção.....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1. Caracterização Mineralógica.....	24
4.2. Caráter alofânico e condutividade elétrica.....	26
4.3. Ensaio de sorção de chumbo.....	26
5. CONCLUSÕES.....	29
REFERÊNCIAS.....	31

1. INTRODUÇÃO

A Antártica caracteriza-se como um ambiente de intemperismo químico incipiente devido às suas condições de baixa temperatura e precipitação (SIMAS, 2006). Entretanto, a região denominada como Antártica Marítima apresenta condições mais amenas em comparação às partes continentais (CAMPBELL e CLARIDGE, 1987; BLUME *et al.*, 2004).

Simas *et al.* (2008) identificaram solos profundos e relativamente elevados teores de partículas finas (silte + argila) na Ilha Rei George em áreas onde ocorrem processos naturais de oxidação de sulfetos, provocando mudanças significativas na dinâmica geoquímica local.

A drenagem ácida consiste num processo de aumento acentuado da atividade de hidrogênio em solução, abaixando o pH do ambiente a valores menores que 3,5. Essa acidificação do solo é produto da exposição de minerais sulfetados ao ar e à água e, conseqüentemente, sua oxidação (ZIEMKIEWICS *et al.*, 1997).

Souza *et al.* (2012) registrou elevada variação das condições químicas de pH, Eh e concentração iônica nos canais de degelo da Península Keller, principalmente nas áreas afetadas pela oxidação de sulfetos. Segundo os autores, nas áreas sulfetadas da península, localidades com potencial de geração de drenagem ácida, a concentração iônica dos canais de degelo foi maior, embora o pH fosse próximo da neutralidade. Contudo, os autores sugerem que quantidades significativas de íons podem ser adsorvidos ao complexo sortivo dos minerais.

Helgen e Moore (1996), a partir de estudos sobre diversas bacias hidrográficas têm demonstrado que a concentração de metais ao longo do curso d'água tende a decrescer. Essa alteração ocorre principalmente devido à diluição por canais não contaminados, por adsorção dos metais pelas argilas, por co-precipitação, pela deposição em posições de menor energia da água e pela maior estabilidade conferida a óxidos de Fe e Mn. Entretanto, em bacias de contribuição onde é recorrente o surgimento de veios sulfetados ao longo dos canais tal processo não ocorre.

Vários estudos têm sido feitos com o papel de esclarecer as dinâmicas sortivas dos argilominerais, tais como oxihidroxi-sulfatos, minerais silicatados como esmectita e caulinita (BOWELL e BRUCE, 1995), e acúmulo de matéria orgânica, revelando novas superfícies de adsorção, além dos óxidos, de elevado potencial. Entretanto, pouco ainda é conhecido sobre a dinâmica de dessorção de metais pelos argilominerais e, menos ainda sobre a magnitude do impacto das oscilações químicas na disponibilidade de metais em solução, ou quais seriam os minerais que controlam esta disponibilidade.

São escassos os trabalhos sobre capacidade de dessorção e adsorção de metais por parte de produtos da oxidação de sulfetos, e em geral esses estudos se restringem a minerais sintéticos (FUKUSHI *et al.*, 2003; CARLSON *et al.*, 2002).

Estudos anteriores na Península Keller, têm buscado através da composição do *background* geoquímico (SOUZA *et al.*, 2012) e do teor de metais em musgos e líquens (ALBUQUERQUE FILHO, 2005), fornecer instrumentos para avaliação da contaminação antrópica. Como os solos e sedimentos nessa área apresentam minerais de elevada superfície específica, a avaliação da dinâmica de sorção e dessorção de metais no complexo de troca permitem discutir a resiliência do ambiente antártico às contaminações.

Na Península Keller está localizada a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), a qual teve cerca de 70% de suas instalações destruídas por um incêndio em fevereiro de 2012. Após o ocorrido, os níveis de contaminação da área aumentaram significativamente devido a queima de materiais plástico e inflamável (GUERRA *et al.*, 2013).

De acordo com Soares (2004), os poluentes inorgânicos mais tóxicos que ocorrem nos solos são os metais pesados. Entre estes está o chumbo, altamente tóxico aos seres humanos, animais e plantas, ainda que seja em baixas concentrações. A contaminação de solos por chumbo é ainda mais preocupante devido as suas características bioacumulativas, o que provoca o aumento da sua concentração (SOARES, 2004).

A partir disto, este trabalho teve como objetivo fazer uma caracterização mineralógica e avaliar a sorção de Pb em amostras de sedimentos de cursos de degelo da Península Keller, Antártica Marítima.

1.1. Caracterização do continente Antártico

A Antártica é comumente conhecida pelos seus superlativos: é o continente mais alto, mais seco, mais frio e mais ventoso. O seu território abrange todas as terras ao sul do paralelo de 60° S, o que compreende uma área com cerca de 14 milhões Km² (MAR, 2013).

O continente Antártico pode ser convenientemente dividido em três regiões. As montanhas Transantárticas são um limite robusto distinguindo o continente em duas regiões, um grande setor no hemisfério oriental e um menor no hemisfério ocidental. Uma terceira região é a Península Antártica, mais ao norte do continente.

O clima da Antártica é bastante distinto entre as regiões. As menores temperaturas do continente são registradas na porção oriental, a Estação Russa de "Vostok" registrou a menor temperatura da história -89° C (NASA, 2013).

A Península Antártica apresenta condições climáticas mais amenas que as porções continentais. As localidades litorâneas são caracterizadas com maiores índices de precipitação em forma líquida e a temperatura média anual é de -10° C (MAR, 2013).

A Antártica tem significado especial para o planeta, pois as dinâmicas climáticas locais interferem no clima global. Embora o continente tenha sofrido sérios impactos no passado com atividades de pesca e caça, o nível de preservação local continua elevado. A conservação deste ecossistema está ligada principalmente as diretrizes do Tratado Antártico, o qual regulamenta as normas das pesquisas e de apoio às estações científicas.

Este tratado foi assinado em 1959 e entrou em vigor em junho de 1961. O acordo dá ênfase principalmente às normas pautadas para que os estudos no continente sejam voltados somente para fins pacíficos, facilitação de pesquisas científicas, cooperação internacional, preservação e conservação dos recursos vivos no continente.

O Programa Antártico Brasileiro (PROANTAR) foi incluído no grupo dos países como Membro Consultivo em 1983. Em fevereiro de 1984 foi inaugurada a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), localizada na

Península Keller, Ilha Rei George. A estação é o principal suporte das pesquisas brasileiras no continente.

1.2. Caracterização da área de estudo

A Ilha Rei George localiza-se no meio do arco magmático que forma o arquipélago das Shetlands do Sul. A ilha tem sua origem ligada ao vulcanismo, com magmas transicionais entre a crosta oceânica e a Placa Antártica, variando de calco alcalina a alcalinas, constituindo desde lavas basálticas até andesíticas (ALBUQUERQUE FILHO, 2005).

Este estudo foi realizado na Península Keller, localizada na Ilha Rei George. A península situada na Baía do Almirantado possui uma área de aproximadamente seis quilômetros quadrados (Figura 1).

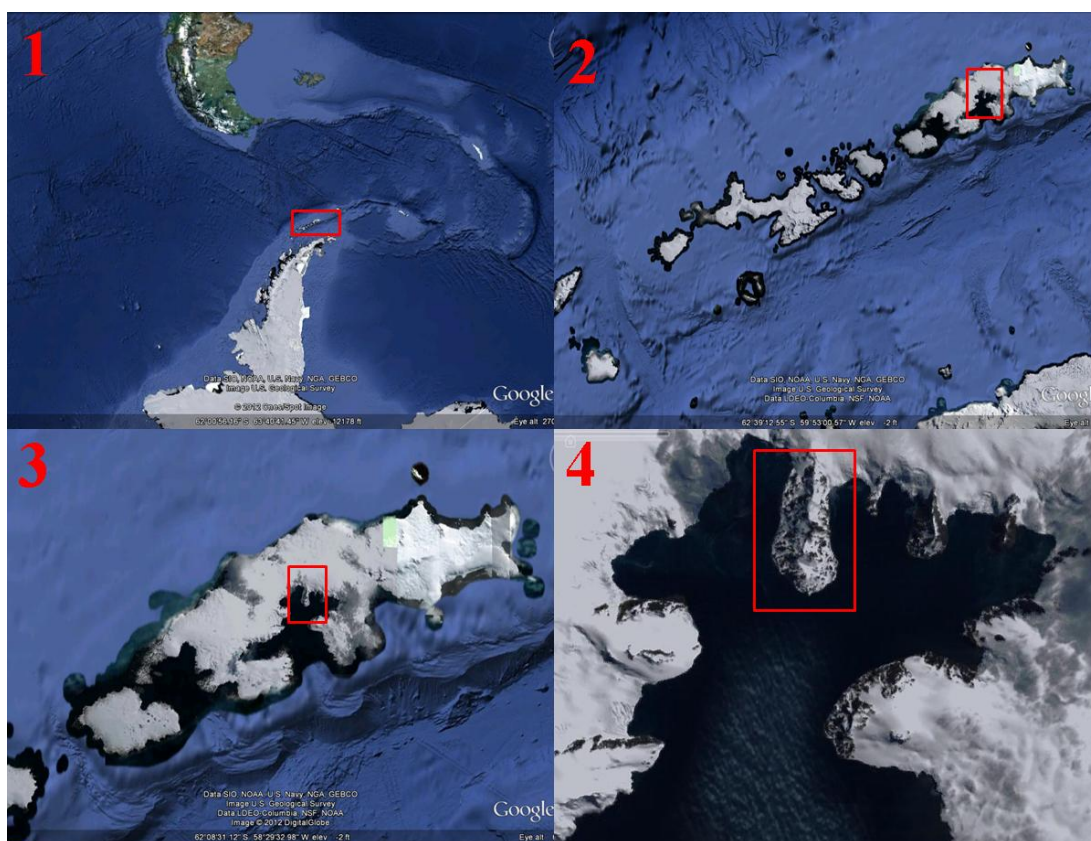


Figura 1: Localização e detalhe da Península Keller.

- 1- Antártica Marítima. 2- Arquipélago das Shetlands do Sul.
- 3- Ilha Rei George. 4- Península Keller.

Fonte: Google (2013).

Autoria: Esquema elaborado pelo autor (2013).

Francelino (2004) relata que a geomorfologia da Península Keller possui feições peculiares que a diferencia das demais áreas livres de gelo da Baía do Almirantado. Ao analisar a paisagem da área o autor explica que:

A paisagem da Península Keller reflete todos os avanços e recuos do gelo glacial sobre seu terreno, onde a atual ação periglacial remodela um conjunto variado de feições de natureza deposicionais. O intenso ciclo de congelamento e descongelamento presente na região é o principal fator de destruição do substrato geológico. A manifestação do intemperismo físico é extrema devido à combinação de fatores tais como umidade disponível relativamente alta durante o verão, temperaturas baixas no inverno com descongelamento do *permafrost*, substratos de rochas vulcânicas fraturados e topografia montanhosa. A remoção do material intemperizado ocorre principalmente por ação da erosão periglacial, onde a solifluxão é seu processo mais característico (FRANCELINO, 2004, p.49).

A temperatura média do ar na Península Keller varia entre -6,4 °C em julho até +2,3° C em fevereiro, e a precipitação anual média é de 367 mm (INPE, 2010). Temperaturas positivas são registradas somente entre os meses de novembro e março. O substrato da área apresenta basaltos, basaltos-andesíticos e andesitos piritizados em sua matriz geológica (HAWKES, 1961).

De acordo com Albuquerque Filho (2005) na Península Keller é comum a ocorrência de andesitos piritizados (Figura 5), veios hidrotermais de quartzo-pirita e intrusões de granodioritos e dioritos da suíte intrusiva andina.

Em estado natural o chumbo é encontrado principalmente como galena (PbS). Na Península Keller, assim como na Ilha Rei George em geral, não há registros de galena. Deste modo, fica nítido que as contaminações ambientais por este metal na Antártica é devido a fatores antrópicos.



Figura 5: Península Keller - em primeiro plano é retratado áreas com oxidação de sulfetos em andesito piritizado e ao fundo áreas de basalto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contaminação ambiental na Antártica

Até recentemente acreditava-se que a maioria dos ecossistemas antárticos estava livre de contaminações relacionado à atuação do homem. Porém a difusão da pesquisa e a proliferação de contaminantes por circulação distante, atmosférica e marítima, alterou a visão científica e trouxe novas investidas em análises das condições ambientais da Antártica (ALBUQUERQUE FILHO, 2005).

Vários estudos são realizados na região com o intuito de averiguar os níveis de contaminação e fornecer instrumentos para avaliação da contaminação antrópica na região.

Segundo Rodriguez (2012), grande parte das pesquisas sobre contaminação no continente é realizada com pinguins, os quais são tidos como indicadores biológicos para monitoramento de contaminantes ambientais. O uso de pinguins nestes estudos se deve principalmente a estas aves se encontrarem em grande quantidade na região e possuírem nichos ecológicos permanentes. Suas penas também são excelentes para as análises, pois é de fácil coleta por métodos não invasivos e a troca da plumagem anual permite definir com precisão o montante acumulado de poluente a cada ano (RODRIGUEZ, 2012).

Rodriguez (2012), em estudo de pinguins em diferentes regiões geográficas da Antártica registrou contaminação por Pb em diferentes áreas, entre estas localidades está incluída a Ilha Rei George. De acordo com a autora, o Pb é muitas vezes utilizado para avaliar a presença de poluição antrópica, uma vez que este metal é emitido por várias atividades humanas, como por exemplo queima de combustíveis, incineração de resíduos, esgoto, pintura ou vazamento de petróleo. Algumas das atividades citadas são realizadas na Antártica e podem ser a causa de aumento nos níveis de Pb no ambiente.

A utilização de bioindicadores por contaminações por metais pesados é outra ferramenta muito utilizada nas pesquisas na Antártica, destacando líquens e briófitas.

Líquens são organismos formados pela simbiose entre um fotobionte (alga) e um microbionte (fungo). Algumas características desse simbionte permitem qualificá-lo como adequado bioindicador. Por exemplo, a imobilidade, perenidade (podem ser coletados ao longo do ano), resistência as condições de armazenamento, ampla distribuição geográfica e alta capacidade de acumular poluentes sem que sejam mortos (GUERRA, 2011).

Guerra (2011) registrou contaminação por chumbo em amostras de líquens coletados em áreas de várias estações de pesquisa, entre estas está a Estação Antártica Comandante Ferraz. De acordo com o autor, possíveis fontes de contaminação de Pb na área em estudo podem ser devido a queima de combustíveis fósseis e de resíduos sólidos, assim como partículas de solo contaminado por este elemento em suspensão no ar.

As condições antárticas oferecem uma dinâmica peculiar da situação ambiental, pois vários processos podem influenciar os mecanismos de contaminações. Nesse sentido, Albuquerque Filho (2005, p. 2) explica que:

Os ciclos biogeoquímicos de metais pesados na Antártica envolvem, além dos mecanismos de contaminação, o efeito de concentração na neve e gelo por processos de congelamento/descongelamento, o revolvimento e mistura pela crioturbação, pulsos de fluxo hídrico no período de degelo, a imobilização biológica e a remoção, transporte e deposição sedimentar marinha, dificultam em uma diferenciação precisa das causas e uma percepção acurada da extensão do problema. Isto se torna ainda mais difícil na Península Antártica e ilhas costeiras da região, onde condições glaciais associadas às periglaciais, com temperaturas mais elevadas que as correntes na porção continental da Antártica, intensificam os ciclos hidrológicos e biológicos, e a proximidade com a América do Sul aumenta a possibilidade de entrada de metais pesados via atmosfera.

Albuquerque Filho (2005) em estudo com solos da Península Keller não registrou contaminação relevante por metais pesados no ecossistema terrestre, porém se sabe que os sedimentos marinhos apresentam alguma concentração de chumbo e outros metais.

O fato de que os solos e sedimentos do continente apresentarem minerais de elevada superfície específica, faz com que a avaliação das contaminações seja de certo modo dificultada, pois a dinâmica de sorção de metais pode mascarar os níveis de contaminação. A partir disto, a dinâmica de sorção de metais permite discutir a resiliência do ambiente antártico às contaminações.

No que se refere à adsorção de íons em constituintes do solo, principalmente aqueles de constituição mineral, trata-se de fundamental importância conhecer a relação que pode ser estabelecida entre os minerais presentes e formas poluentes como o Pb. Com a maior exploração do continente Antártico, tornam-se relevantes estudos de adsorção de poluentes sob o viés ambiental, uma vez que se trata de ambiente que vem recebendo crescente número de visitantes, pesquisadores e turistas, os quais levam consigo uma série de passivos ambientais, dentre os quais, os metais pesados podem ser os mais danosos (MENDONÇA, 2011, p.18).

Nesta perspectiva, torna-se necessário ampliar os estudos que abordem aspectos mineralógicos de solos da Antártica, pois estas informações podem auxiliar a compreensão da dinâmica do ecossistema local e ainda auxiliar no entendimento de outros ambientes, extremos ou não como a Antártica. A

caracterização mineralógica da fração coloidal, aliada ao teor de argila, permite prever a vulnerabilidade dos solos da Antártica quanto aos impactos de contaminantes no continente (MENDONÇA, 2011).

2.2. Adsorção e fatores influentes em sua dinâmica

Íons em solução podem formar três tipos de complexos com a superfície dos minerais: adsorção específica, adsorção não-específica, e demais íons em solução compensando as cargas remanescentes das superfícies sólidas (COSTA e BIGHAM, 2009).

Estudos de adsorção dão grande relevância à concentração adicionada, pois esta influencia diretamente no processo de adsorção. Como aborda Casagrande e Soares (2009), a ocupação progressiva dos sítios de adsorção depende da concentração. De acordo com estes mesmos autores, a adição de quantidades crescentes do soluto pode saturar os sítios de adsorção, deste modo em um gráfico a inclinação da curva tende a ser maior nas baixas concentrações e pode decrescer com o aumento da concentração.

A área superficial específica dos minerais se relaciona diretamente a densidade de cargas, assim sendo é importante ter conhecimento desta ao se trabalhar com complexo sortivo de minerais. Os argilominerais 2:1 apresentam, de modo geral, alta área superficial específica, pois as unidades cristalográficas de alguns destes minerais têm a propriedade de expandir na presença de água, acarretando em aumento da superfície total. A variação de superfície é grande entre minerais 2:1, minerais 1:1 e óxidos de Fe e Al (ALLEONI *et al.*, 2009). O quadro a seguir demonstra a área superficial específica de alguns minerais encontrados nos solos da Península Keller, Antártica Marítima.

Quadro 1: Área superficial específica

Mineral	Área superficial específica (m² g⁻¹)
Ferrihidrita	100-400
Ferroxihita	140-240
Hematita	2-90
Maghemita	8-130

Magnetita	4-100
Montmorilonita	600-800
Mica hidratada (ilita)	60-200
Clorita	70-100
Esmectita	620-770
Vermiculita	550-700

As superfícies elétricas podem ser divididas em cargas permanentes e cargas dependentes. As cargas permanentes ocorrem principalmente nas argilas silicatadas 2:1, por sua vez as cargas dependentes ocorrem na caulinita, óxidos de Fe e Al, e compostos orgânicos.

As cargas permanentes são produtos da substituição isomórfica, já as cargas dependentes sofrem interferência de acordo com o pH, dentre outros atributos. De modo geral, as cargas permanentes são negativas e são dominantes nos minerais silicatados 2:1, alguns exemplos são esmectita, vermiculita e montmorilonita.

As cargas variáveis são fruto da adsorção de íons na superfície dos colóides, sendo a carga líquida determinada pelo íon que é adsorvido em excesso, como os principais íons atuantes nesta dinâmica são H^+ e OH^- , estas cargas são denominadas cargas dependentes do pH (ALLEONI *et al.*, 2009).

O ponto de carga zero (PCZ) é um atributo muito importante para os estudos de adsorção, principalmente em solos de carga variável. O PCZ representa um valor de pH no qual a carga líquida originária de todas as fontes da superfície de um colóide reduz-se a zero. É válido mencionar que quando o pH supera o valor de PCZ, há predomínio de carga negativa, o que favorece a atração entre os colóides e os cátions (ALLEONI *et al.*, 2009).

Destaca-se ainda que a adsorção é um processo competitivo no ambiente, porém neste estudo se avaliou exclusivamente o Pb. Afinal, as rochas da área de estudo não apresentam quantidades significativas deste metal em sua composição e mesmo assim ele é encontrado na região, o que indica contaminação antrópica. A avaliação de somente um elemento é comum em experimentos de adsorção, pois existem muitas dificuldades neste tipo de

estudo devido a complexidade dos fatores interferentes, como concentração, tipo de adsorbato, pH, entre outros.

2.3. Chumbo

O chumbo é um elemento químico (número atômico 82) do grupo dos metais que pode ser encontrado em dois estados de oxidação: Pb^{2+} e Pb^{4+} , sendo que a primeira forma é mais encontrada. No seu estado elementar o chumbo é denso ($11,29 \text{ g/cm}^3$). De coloração azul acinzentada é um metal maleável, mal condutor de eletricidade e muito resistente a corrosão. Este metal tende a fluir sobre pressão e é, portanto facilmente moldado e cortado, sendo muito utilizado desde a antiguidade em tubos e revestimentos. O chumbo metálico é uma combinação com PbO_2 , sendo usado para fabricar baterias de chumbo ácidas (ZAMBON, 2003).

Altamente tóxico e considerado provável carcinogênico, o Pb^{2+} é em geral um veneno metabólico e inibidor enzimático. Pessoas afetadas por este metal podem sofrer problemas no cérebro e nos rins. A contaminação pode ocorrer por via respiratória, por inalação de partículas, absorção cutânea, por ingestão de alimentos e bebidas contaminadas (ZAMBON, 2003).

De acordo com Zambon (2003) o chumbo contido nas rochas ígneas apresenta-se em média em 15 ppm (mg/Kg), sendo encontrado em estado natural principalmente na galena (PbS), também em anglesite ($PbSO_4$), a cerussite ($PbCO_3$), entre outros. Estes minerais não são identificados na Antártica, deixando explícito que este metal se encontra no continente por contaminação antrópica

2.4. Dinâmica geoquímica da Península Keller

Francelino (2004) relata que no geral os canais de degelo da Península Keller não ultrapassam 40 cm, por ocasião de rápido degelo podem apresentar grande volume de água. Estes canais além de serem importantes modeladores da paisagem, também são transportadores de sedimentos. A presença destes canais ainda é relevante para sucessão vegetal, pois estão associados a

diferentes comunidades de briófitas ao longo de seu curso (FRANCELINO, 2004).

De acordo com Souza *et al.* (2012), nas áreas sulfetadas da Península Keller, localidades com potencial de geração de drenagem ácida, a concentração iônica dos canais de degelo é maior, embora o pH seja próximo da neutralidade. As águas desta localidade possuem alta mobilidade de íons metálicos em teores tóxicos, mas também agem de modo a proporcionar condições favoráveis ao maior número de vidas nos leitos por elas afetados, já que à sua ação gera um ambiente rico em elementos essenciais à vida, como K, Na, Ca e Mg (SOUZA *et al.*, 2012).

Simas *et al.* (2006) e Souza *et al.* (2012), registraram nas áreas afetadas por sulfetos a presença de minerais secundários de carga permanente (illita, esmectita, clorita) e de caráter anfotérico (schwertmannita, jarosita, ferridrita). Nas condições químicas encontradas nas amostras na Península Keller, Souza (2010) sugeriu que minerais de baixa cristalinidade estejam desempenhando um importante papel na adsorção de metais em solução.

As pesquisas científicas na Península Keller e atividades turísticas que ocorrem em várias partes da Antártica são fatores preocupantes para a preservação do ecossistema local. Nesse sentido grandes esforços de monitoramentos de possíveis contaminações pela atividade humana têm sido executados, entretanto, pouco se sabe sobre a capacidade de resiliência do ambiente antártico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Caracterização das amostras

Foram coletadas 58 amostras de sedimentos de curso d'água durante os meses de fevereiro e março de 2009 (Figura 6). As amostras representam diferentes altitudes e substratos da Península Keller. Na área deste estudo foram identificadas 18 bacias de drenagem (SOUZA *et al.*, 2012), dentre as quais 16 foram analisadas.

Pontos amostrados na Península Keller, Antártica Marítima

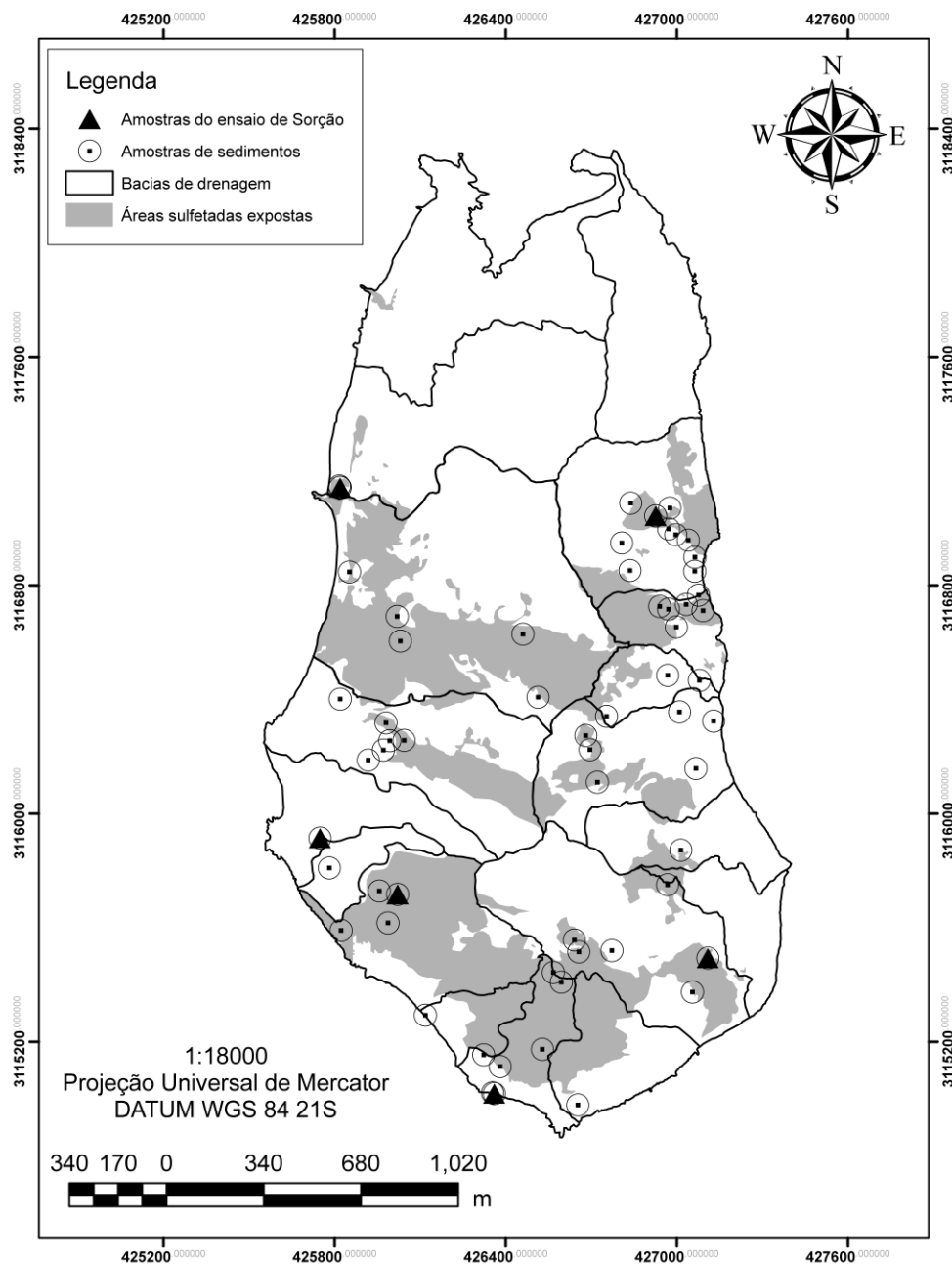


Figura 6: Pontos amostrados na Península Keller, Antártica Marítima.
Fonte: Elaborado pelo autor (2013).

As amostras de sedimentos foram agitadas utilizando como dispersante água deionizada. A fração areia foi separada por peneiramento, as frações silte e argila foram separadas pelo método da centrífuga, utilizando solução de Na_2CO_3 como dispersante químico (JACKSON, 2005).

A identificação mineralógica da fração argila foi realizada por Difractometria de Raios-X. Os valores de difração foram obtidos de lâminas de argila orientadas, variando entre 5° e 70° 2θ, com radiação CoKα, com um acréscimo de 0,02° 2θ e tempo de contagem de 2 s por etapa.

Foram selecionadas seis amostras representativas, dentre as quais foram determinadas a condutividade elétrica e pH em água conforme metodologia descrita por EMBRAPA (1997). O caráter alofânico das amostras foi testado através da técnica de pH em solução de NaF (NATIONAL SOIL SURVEY CENTER, 1996).

3.2. Procedimentos do ensaio de sorção

Neste estudo optou-se por utilizar *sorção* como termo referente à retenção, pois este é o mais indicado quando o mecanismo de retirada do soluto em solução não é conhecido. De acordo com Soares (2004), embora o termo adsorção seja muito utilizado, o mesmo só deveria ser aplicado para descrever a formação de complexos do soluto com os sítios de superfície. O autor ressalta que na maioria dos experimentos os mecanismos de remoção do soluto da solução não podem ser diferenciados.

O ensaio de sorção neste estudo foi dividido em duas fases: na primeira, as amostras foram agitadas por 16 h, em contato com solução de nitrato de sódio 0,01 mol.L⁻¹. Decorrida a agitação, as amostras foram centrifugadas e descartado o sobrenadante. Após 24 h de contato da amostra com uma nova alíquota de solução extratora, era iniciada a segunda fase, com acréscimo de solução padrão de Pb e agitação por 16 h.

Experimento de adsorção tipo “batch”

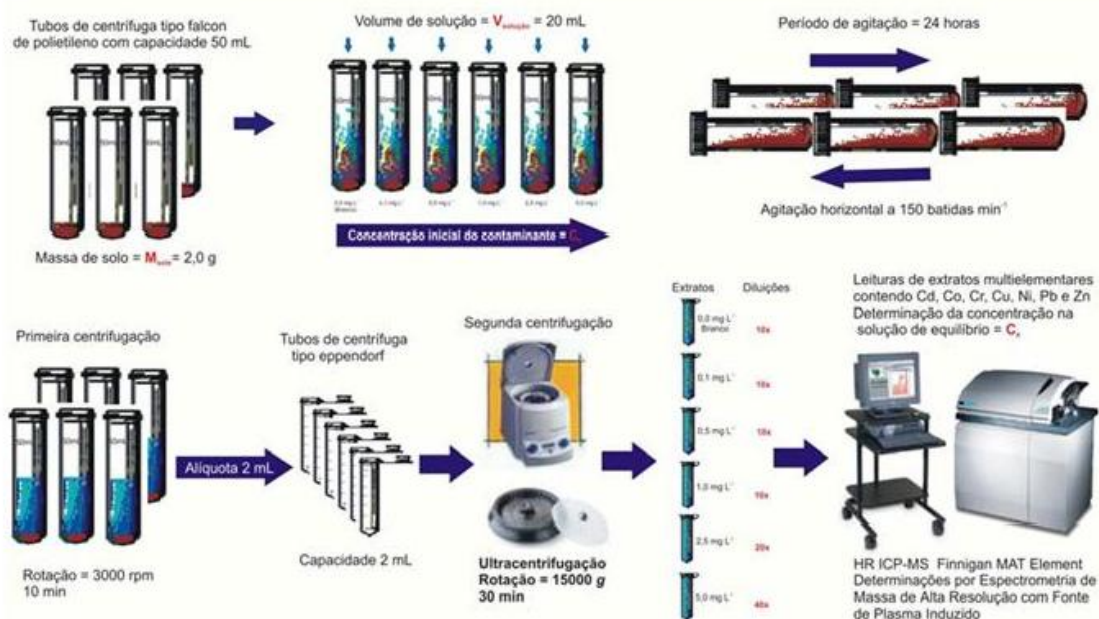


Figura 7: Representação esquemática das etapas do experimento de sorção do tipo “batch” empregado neste estudo.

Fonte: Soares (2004)

Foram utilizadas três concentrações de Pb: $1,00 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹; $3,00 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹; e $4,83 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹. As amostras foram submetidas à sorção em soluções de valores de pH entre 2 e 8, com incremento de uma unidade de pH, ajustados periodicamente utilizando soluções de HNO₃ e Ca(OH)₂. Os teores de Pb foram determinados usando-se Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Plasma Induzido Perkin Elmer Optima 3300 DV.

Os valores sorvidos foram calculados de acordo com o método batch de laboratório (SOARES, 2004). A equação 1 representa os cálculos utilizados neste método:

$$\text{Equação 1: } C_{\text{ads}} = \frac{[V_{\text{solução}} (C_0 - C_F)]}{M_{\text{solo}}}$$

Onde:

(C_{ads}) concentração adsorvida em mg L⁻¹;

(C₀) concentração inicial em mg L⁻¹;

(C_F) concentração final em mg L⁻¹;

($V_{\text{solução}}$) volume da solução (L);

(M_{solo}) massa de solo (kg).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização mineralógica

Nos sedimentos coletados nas bacias de drenagem não afetadas pela oxidação de sulfetos a difração de raios-X caracterizou a presença de minerais como feldspato, clorita, piroxênio, montmorilonita e illita (Figura 8). Esta identificação está corroborada pelos dados de Souza *et al.* (2012) e Simas (2006). Nestas bacias ainda foram registrados nas análises de DRX outros minerais como albita e muscovita.

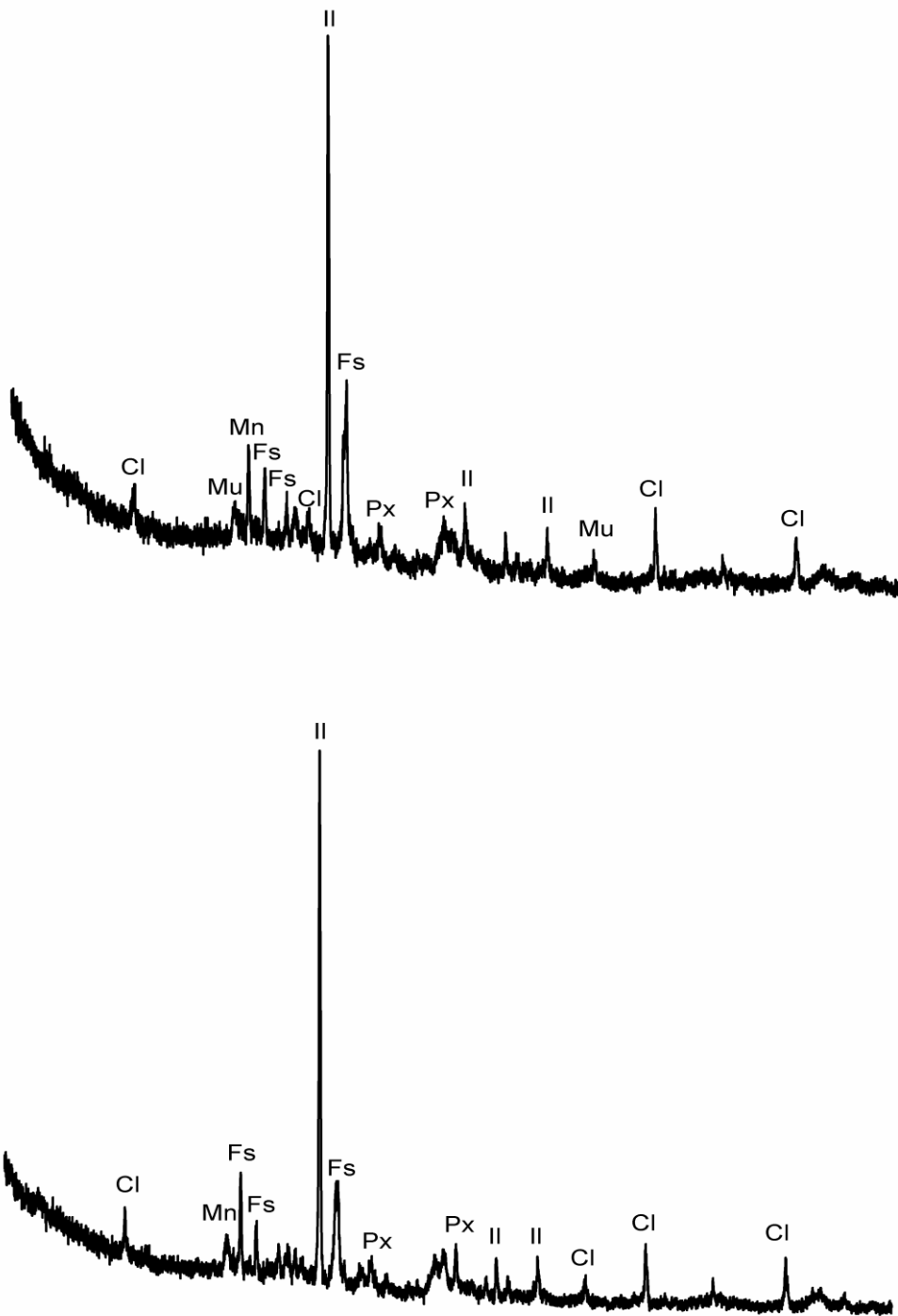


Figura 8: Espectro de difração de raios X da fração argila dos sedimentos das bacias de drenagem não afetadas pela oxidação de sulfetos

II – Ilita; Px – Piroxênio; Cl – Clorita; Mn – Montomorilonita; Fs – Feldspato; Mu - Muscovita

Nas bacias de drenagem afetadas por oxidação de sulfetados, foram registrados minerais secundários derivados da oxidação de sulfetos, assim como minerais silicatados e óxidos de Fe de baixa cristalinidade. Foram registrados minerais como pirita, jarosita, ferridrita e magnetita. E ainda gipsita,

montmorilonita, muscovita, piroxênio, apatita, maghemita, ilita, clorita, feldspato (Figura 9). Ressalta-se que a presença de ferridrita e jarosita não foi comum em todas as amostras.

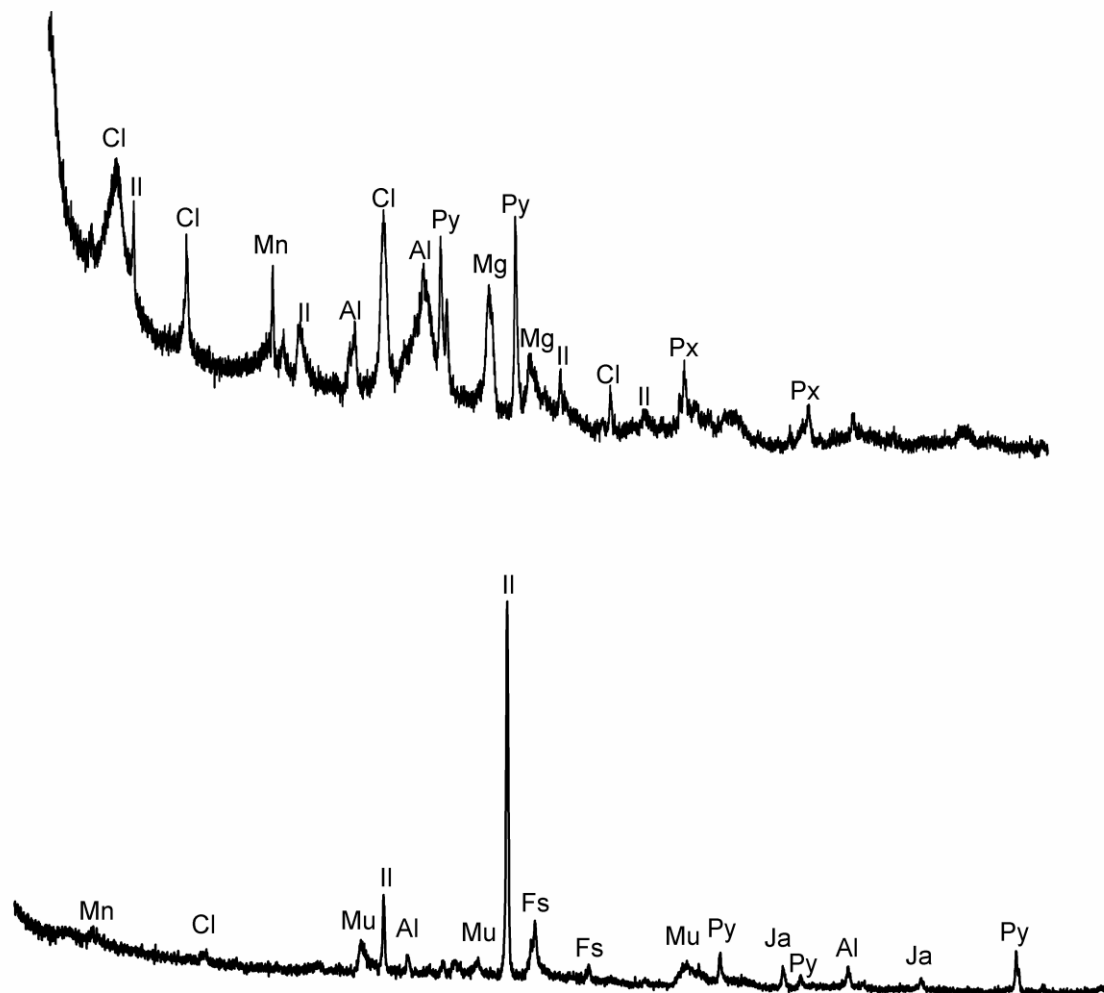


Figura 9: Espectros de difração de raios X da fração argila dos sedimentos das bacias de drenagem afetadas pela oxidação de sulfetos

II – Ilita; Px – Piroxênio; Cl – Clorita; Mn – Montomorilonita; Mg – Magnetita; Py – Pirita; Al – Albita; Fs – Feldspato; Mu – Muscovita; Já – Jarosita

4.2. Caráter alofânico e Condutividade elétrica

Nas amostras localizadas em áreas não afetadas pela oxidação de sulfetos foi detectada presença de material de baixa cristalinidade. Os valores de pH mais ácidos foram registrados em amostras localizadas em bacias

afetadas por sulfetos (Tabela1). Porém nem todas as amostras destas áreas apresentaram pH baixo, algumas amostras chegaram a apresentar pH superior a 6, sugerindo fontes de alcalinidade nestas bacias. As bacias não afetadas pela oxidação de sulfetos registraram valores de pH acima de 5.

Os maiores valores de condutividade elétrica foram identificados em áreas afetadas pela oxidação de sulfetos. Estes resultados podem ser explicados pelas altas concentrações de sais e baixas lixiviações.

Tabela 1: Características das amostras selecionadas, valores de pH e condutividade elétrica

Amostra	Oxidação de sulfetos	pH em H₂O	pH NaF	Condutividade (uS)
Sulfatada 1	Afetada	6,81	8,64	349
Sulfatada 2	Afetada	6,04	10,58	124,9
Não sulfatada 1	Não afetada	6,90	9,85	119,9
Sulfatada 3	Afetada	3,02	8,67	2,17
Sulfatada 4	Afetada	4,90	9,88	1233
Não Sulfatada 2	Não afetada	5,11	9,62	98,89

4.3. Ensaio de sorção de chumbo

Os resultados do ensaio de sorção demonstraram que as menores porcentagens de sorção de chumbo ocorreram entre as amostras de pH ácido localizadas nas bacias afetadas por oxidação de sulfetos (Figura 10). Nestas, foram registrados minerais como jarosita, magnetita e ferridrita.

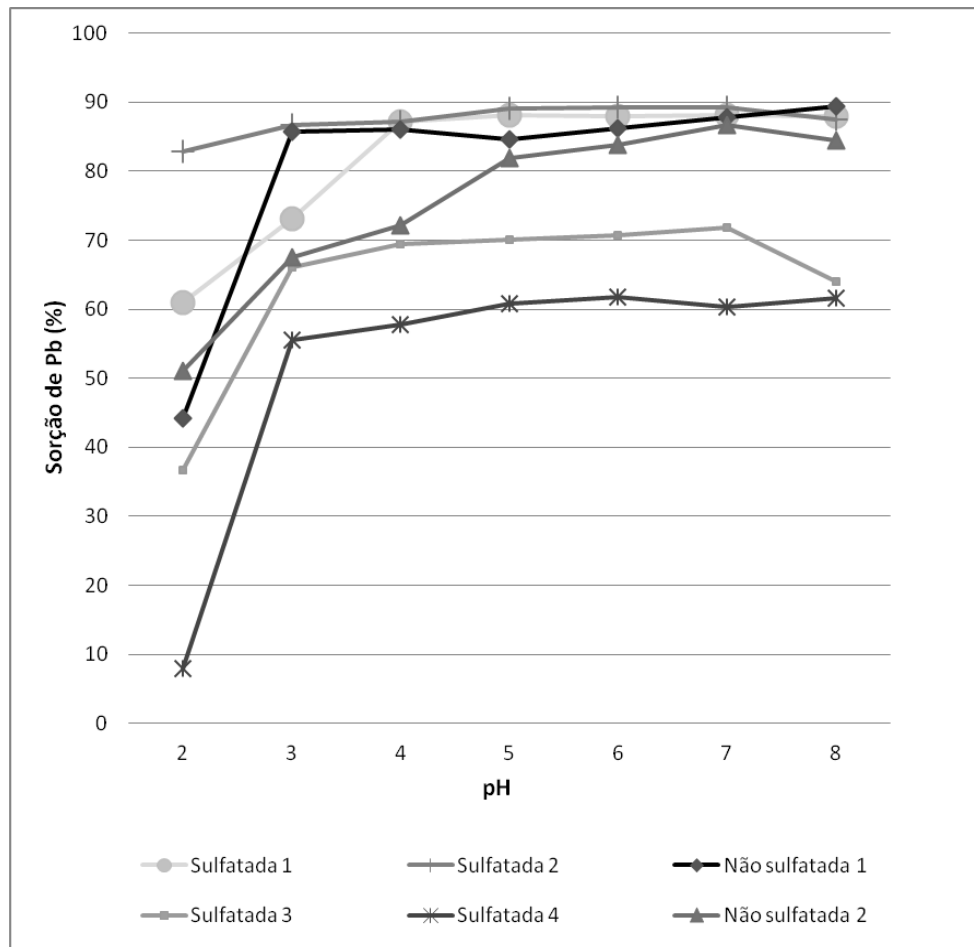


Figura 10: Valores médios de sorção de Pb (%) em relação ao pH

As amostras que apresentaram maiores porcentagens de sorção de Pb estiveram em bacias nas quais as amostras apresentaram em comum avaliação positivo no teste que indica caráter alofânico (Tabela 1). Este teste indica presença de material de baixa cristalinidade dominando o complexo de troca. Porém outras amostras também indicaram caráter alofânico e não sorveram grandes quantidades, o que demonstra que somente o fator caráter alofânico não determina se uma amostra pode sorver maior ou menor quantidade de chumbo.

Os maiores valores de sorção ocorreram em amostras que tiveram sua mineralogia registrando presença de minerais como montmorilonita, illita, maghemita, entre outros minerais com alta superfície específica. Enquanto que as características mineralógicas das amostras que menos adsorveram demonstram domínio de óxidos de Fe.

As amostras que mais sorveram apresentam minerais primários de cargas permanentes, frutos da substituição iônica nas estruturas minerais.

Assim sendo, valores de sorção mais elevados nestes minerais podem ser justificados à característica intrínseca destes de possuir cargas negativas em solos pouco intemperizados como os da Península Keller, o que favorece a sorção de cátions.

As amostras testemunhos registraram redução menor que 30% da concentração de Pb ao fim do experimento. Todas as amostras registraram relação positiva entre pH e sorção de Pb. Soares (2004), em estudo que analisou o coeficiente de distribuição de metais em solos, identificou que o pH foi o mais importante atributo que afetou os valores da distribuição de metais. Segundo o autor, no caso de elementos menos móveis como o Pb a argila juntamente com o pH foram os principais fatores que afetaram a distribuição deste metal.

O pH 2 foi o que apresentou menor capacidade de sorção nas três fases. Pimentel *et al.* (2006) em estudo de adsorção de Pb em xisto, também registraram os menores valores de adsorção em valores de pH mais baixos. De acordo com estes autores, uma das explicações para este comportamento é que em baixos valores de pH a superfície tem densidade de carga altamente positiva e sob estas condições a adsorção de metais será dificultada devido à competição com os íons H^+ .

5. CONCLUSÕES

A caracterização mineralógica da Península Keller demonstrou significativa distinção entre as bacias afetadas e não afetadas pela oxidação de sulfetos. Nas bacias não afetadas foram identificados clorita, piroxênio, montmorilonita, illita, albita e muscovita. Nas bacias sulfetadas, foram registrados minerais silicatados e óxidos de Fe de baixa cristalinidade. Nestas a análise de DRX registrou pirita, ferridrita, magnetita, maghemita entre outros.

O teste do caráter alofânico detectou que as amostras das bacias não afetadas pela oxidação de sulfetos possuem minerais de baixa cristalinidade dominando o complexo de troca.

A partir do ensaio de sorção verificou-se que as amostras localizadas nas bacias afetadas por oxidação de sulfetos foram as que se destacaram

neste estudo. Tanto as amostras que mais sorveram quanto as que menos sorveram chumbo estão localizadas nestas bacias.

Foi observado que as amostras de pH ácido foram as que apresentaram menor sorção de chumbo. Nestas, foram registrados minerais como jarosita, magnetita e ferridrita, os quais não foram detectados nas demais bacias afetadas pela oxidação de sulfetos. As amostras das bacias não sulfetadas sorveram quantidades intermediárias de chumbo, nestas áreas registrou-se minerais como feldspato, albita, muscovita, clorita e ilita.

As bacias de drenagem afetadas por oxidação de sulfetos na Península Keller são localidades que devem possuir maiores cuidados do ponto de vista ambiental, pois o seu potencial natural de geração de acidez pode propiciar maior mobilidade do chumbo, o que é um risco aos animais, plantas e pesquisadores da área.

REFERÊNCIAS

- ACERO, P., CARLOS, A., CLARA, T., NIETO, J. M. The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequent transformation into goethite and jarosita. **Geochimica et cosmochimica acta**, v.70, p.4130-4139, 2006.
- ALBUQUERQUE-FILHO, M.R. **Geoquímica de solos na Península Keller, Ilha Rei George, Antártica, como subsídio ao monitoramento ambiental**. 149p, Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil, 2005.
- ALLEONI, L. R. F., MELLO, J. W. V., ROCHA, W. S. D., 2009. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V.F., ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II, SBCS, Viçosa, 2009. p. 69-130.
- BIGHAM, J.M., NORDSTROM, D.K., Iron and aluminum hydroxysulphates from acid sulfate waters. In: ALPERS, C.N., JAMBOR, J.L., NORDSTROM, D.K. **Sulfate minerals, crystallography, geochemistry and environmental significance**. Reviews in mineralogy and geochemistry. Washington D.C.: Mineralogical Society of America, 2000. p. 351-403.
- BLUME, H.P., CHEN, J., KALK, E., KUHN, D.. Mineralogy and weathering of Antarctic Cryosols. In: **Cryosols - Permafrost Affected Soils** (J.Kimble, editor). Springer-Verlag, Berlin, 2004, p. 415-426.
- BOWELL, R. J., BRUCE, I.. Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. **Applied Geochemistry** 10, 1995. p.237-250.
- CAMPBELL, I.B., CLARIDGE, G.G.C.. Antarctica: Soils, Weathering Processes and Environment. **Elsevier, Amsterdam**, 1987. p. 368.
- CARLSON, L., BIGHAM, J.M., SCHWERTMANN, U., KYEK, A., WAGNER, F.. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. **Environmental Science and Technology**, v.36, n.8, 2002, p.1712-1719.
- CASAGRANDE, J. C., SOARES, M. R.. Modelos químicos de adsorção. In: MELO, V.F., ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II, SBCS, Viçosa, 2009. p. 131-160.
- COSTA, A. C. S., BIGHAM, J. M.. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F., ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II, SBCS, Viçosa, 2009. p. 505-572.
- EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisas de Solos, **Manual de Método de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FRANCELINO, Marcio Rocha. **Geoprocessamento aplicado ao monitoramento ambiental da Antártica Marítima: solos, geomorfologia e**

cobertura vegetal da Península Keller. D.S.. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil, 2004. p.114.

FUKUSHI K., SATO T., YANASE, N.. Solid-solution reactions in As(V) sorption by schwertmannite. **Environmental Science and Technology** 37, 2003. p.3581-3586.

GUERRA, M.B.B. **Estratégias analíticas para a avaliação química de solos e liquens da Antártica marítima**. Tese (doutorado), São Carlos: UFSCar, 2011. 132p.

GUERRA, M.B.B., NETO, E.L., PRIANTI, M.T.A., FILHO, E.R.P., SCHAEFER, C.E.G.R. **Post-fire study of the Brazilian Scientific Antartic Station: Toxic element contamination and potential mobility on the surrounding environment**. *Microchemical Journal* 110 (2013) 21-27..

HAWKES, D. D.. **The geology of the South Shetland Islands I: The petrology of King George Island**. Falkland Islands Dependencies Survey. Sci. Repts. 26, 1961. p.1-28.

HELGEN, S.O., MOORE J. N.. Natural background determination and impact quantification in trace metal contaminated river sediments. **Environmental Science and Technology**, v.30, 1996. p.129-135.

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. Monitoramento ambiental da Antártica. Disponível em: < <http://www.cepet.inpe.br/antartica>>. Acessado em: 21 jun. 2010.

JACKSON, M. L., **Soil Chemical Analysis: Advanced Course**. 2nd ed. Parallel Press, University of Wisconsin - Madison Libraries, Madison, Wis,2005. 895p.

JONSSON, J., PERSON, P., SJOBERG, S., LOVGREN, L.. Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulfhate release and surface properties. **Applied Geochemistry**, 20, 2005. p.179-191.

KABATA-PENDIAS, A. Elements of Group 14 (Previously Group Iva). In: **Trace elements in soils and plants**. 4a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.. 520 p.

KANUNGO, B.S., Adsorption of cátions on hydrous oxides of iron. I. Interfacial behavior of amorphous FeOOH and B-FeOOH (Akaganeite) in different electrolyte solutions. **Journal of colloid and interface science**, 162. 1994a.p. 86-92.

KANUNGO, B.S., Adsorption of cátions on hydrous oxides of iron. II. Adsorption of Mn, Co, Ni and Zn onto amorphous FeOOH from simple electrolyte solutions as well as from a complex electrolyte solution resembling seawater in major íon content. **Journal of colloid and interface science**, 162, 1994b. p.93-102.

Marinha do Brasil – MAR. PROANTAR. Disponível em: <<http://www.mar.mil.br/secirm/proantar.htm>> Acessado em: 13 Fev. 2013.

MCKEAGUE, J. A., DAY, J. H.. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v.46, 1996. p.13-22.

MENDONÇA, T., **Mineralogia e capacidade de adsorção de chumbo da fração argila de solos da Península Fildes, ilha Rei George, Antártica Marítima**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2011; p.75.

MIRANDA, V. J. M., **Degradação de naftaleno, fenantreno e benzo (a) pireno em solos e sedimentos de ambientes costeiros, oceânicos e antárticos**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, Brasil, 2008. p.53.

MOTTA, A. C. V., MELO, V. F.. Química dos solos ácidos. In: MELO, V.F., ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Parte II, SBCS, Viçosa, 2009. p. 313-380.

National Aeronautics and Space Administration – NASA. Disponível em: <<http://lima.nasa.gov/antarctica/>> Acessado em: 16 de Fev. 2013.

National Soil Survey Center. Soil survey laboratory methods manual. Washington, United States Department of Agriculture, 1996. p.413.

PIERANGELI, M. A. P., GUILHERME, L. R. G., OLIVEIRA, L. R., CURI, N., SILVA, M. L. N.. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 36, n. 8, 2001. p. 1077-1084.

PIMENTEL, P.M., SILVA JR. C.N., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., MALDONADO, G., HENRIQUE, D.M.. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica** 52, 2006. p. 194-199.

RODRÍGUEZ, Silvia Jerez. **Los pingüinos: bioindicadores de La contaminación ambiental en la península Antártica e islas asociadas**. Universidad de Murcia. Departamento de Ciencias Sociosanitarias. 2012. 230p.

SIMAS F.N., SCHAEFER, C.E.R.G., MELO, V.F., GUERRA, M.B.B., SAUNDER, M., GILKES, R.J., Clay-sized minerals in permafrost-affected soils (cryosols) from King George Island, Antarctica. **Clays and clay minerals**, 54, 2006. p. 723-738.

SIMAS, F.B.N., SCHAEFER, C.E.R.G.. ALBUQUERQUE-FILHO, M.R., FRANCELINO, M.R., FERNANDES FILHO, E.I., COSTA, L.M., Genesis, properties and classification of Cryosols from Admiralty Bay, maritime Antarctica. **Geoderma**, 144, 2008. p.116-122.

SOARES, M. R.. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado) - Piracicaba, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2004. 202pp.

SOUZA, J. J. L. L., SCHAEFER, C. E. G. R., ABRAHÃO, W. A. P., MELLO, J. W. V., SIMAS, F. N. B., SILVA, J., FRANCELINO, M. R.. Hydrogeochemistry of sulfate-affected landscapes in Keller Peninsula, Maritime Antarctica. **Geomorphology** 155–156 (2012) 55–61.

ZAMBON, G.A. **Remoção de chumbo (Pb²⁺) utilizando zeólita natural clinoptilolita** Dissertação (mestrado). Campinas, SP: [s.n.], 2003. 109p.

ZIEMKIEWICS, P.F., SKOUSEN, J.G., BRANT, D.L., STENER, P.L., LOVETT, R.J.. Acid mine drainage treatments with armored limestone in open limestone channels. **Journal of Environmental Quality**, 26, 1997. p.718-726.