

## Estabilização química de chumbo em Vertissolo com diferentes fontes de fósforo <sup>(1)</sup>.

Adriana Alves Batista<sup>(2)</sup>; Flávia Melo Moreira<sup>(3)</sup>; Emylly Leal Figueredo<sup>(4)</sup>; Jorge Antonio Gonzaga Santos<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do Projeto: Mapeamento e Caracterização da Contaminação e Estratégias de Recuperação de Áreas Impactadas por Atividades de Processamento do Chumbo na Bacia do Rio Subaé. CNPq.

<sup>(2)</sup> Mestranda do Programa de Pós-graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia; Cruz das Almas, Bahia; [drialves86@yahoo.com.br](mailto:drialves86@yahoo.com.br); <sup>(3)</sup> Graduanda do curso de Engenharia Florestal; UFRB; <sup>(4)</sup> Mestranda do Programa de Pós-graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas, <sup>(5)</sup> Docente do Programa de Pós-graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia.

**RESUMO:** A estabilização química de chumbo por meio de fosfatos é uma técnica promissora na imobilização deste metal. O objetivo deste estudo foi verificar se a relação molar P:Pb de 4:1 seria eficiente na imobilização de Pb em Vertissolo e determinar qual fonte de fósforo seria mais eficaz na imobilização. O experimento foi realizado em potes plástico com 300g de solo contaminado com chumbo, o qual foi incubado a 60% da capacidade de campo (cc) por 60 dias, posteriormente os tratamentos foram aplicados e a umidade ajustada para 70% da cc. Os tratamentos foram: Controle, sem adição de fósforo; somente rocha fosfatada (RF); RF+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; RF+KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e RF+MAP. Nos tratamentos com duas fontes de fósforo a molaridade foi dividida em 50% para cada uma. Para avaliar a eficiência dos tratamentos realizou-se o método de TCLP. Os dados foram analisados estatisticamente pelo programa SISVAR e as medias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de significância. Observou-se que os tratamentos, RF+KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e RF+MAP, foram os mais eficientes em diminuir a biodisponibilidade de Pb e que desta maneira a razão molar de 4:1 é satisfatória para imobilização de Pb em Vertissolo.

**Termos de indexação:** Pb, fosfato insolúvel e imobilização.

### INTRODUÇÃO

A estabilização refere-se a um grupo de métodos de remediação, os quais previnem ou diminuem a liberação de metais em concentrações tóxicas dos solos ou resíduos contaminados, pela adição de materiais chamados amenizantes (USEPA, 2008). Esta aplicação tem sido objeto de grandes investigações devido ao alto grau de toxidez proveniente desses metais, em especial o chumbo por ser mais difundido no meio ambiente.

As técnicas de estabilização têm se destacado como uma opção eficaz para remediação de solos contaminados, além de resultar num custo/benefício

mais acessível quando comparado aos métodos tradicionais (Pierzynski et al., 2005).

A remediação a base de mineral fosfato é uma técnica que promove a diminuição da biodisponibilidade do Pb através de íons (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) que reagem com os íons Pb<sup>2+</sup> disponíveis no solo e forma, a piromorfita, Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH (Souza, 2005), forma de maior estabilidade química nas condições ambientais.

A estabilização química do Pb em Santo Amaro apresenta dois desafios. Os Vertissolos, predominantes na área contaminada, apresentam pH em torno de 8,0 e cerca de 40% de argila de alta atividade (ex. esmectitas) e elevado teor de matéria orgânica. Essas características garantem aos solos elevado poder tampão e como consequência elevada retenção de metais.

Para avaliar a eficiência dos tratamentos em imobilizar o Pb foi utilizado o método de TCLP - Toxicity Characteristic Leaching Procedure, método recomendado pela EPA para definir o grau de perigo que um material em particular oferece à saúde. Quanto maior for a concentração do metal no extrato TCLP menor será a imobilização do metal e maior será a sua solubilidade e conseqüentemente a sua mobilidade e fitodisponibilidade no solo.

Nestas condições naturais do solo contaminado nosso objetivo foi sabermos quão estável o chumbo se apresenta nesse solo e se a relação molar de 4:1 (P:Pb) (Hettiarachchi et al, 2001 e Basta et al. 2001) é adequada para este solo, e ainda, qual a melhor fonte de fósforo para imobilização e diminuição da biodisponibilidade e bioacessibilidade do chumbo no solo.

### MATERIAL E MÉTODOS

#### Local

O experimento foi conduzido no Laboratório de Metais Traços da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, em incubadora B.O. D BT 60 a temperatura de 22°C ± 1°.

### Delimitação experimental

Inteiramente casualizado (DIC). Com quatro fontes de fósforo na razão molar de 4:1 de P: Pb, nas seguintes combinações: T0, solo controle; T1, solo + rocha fosfatada; T2, solo + rocha fosfatada + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; T3, solo + rocha fosfatada + MAP (Mono amônio de fosfato) e T4, solo + rocha fosfatada + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, com quatro repetições por tratamentos.

### Análises químicas

Análises de fertilidade (Ca, Mg, e Al no extrator KCl mol L<sup>-1</sup>; P, K e Na no extrator Melich<sup>-1</sup>; Al+H em acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 (EMBRAPA, 1999); o pH das amostras de solo foi determinado potenciométricamente em uma solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01M: solo (2,5:1). Carbono orgânico por oxidação da matéria orgânica com solução de dicromato de potássio em meio ácido. O teor de Pb do solo foi determinado pelo método 3050b (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (USEPA, 2013), com leitura em absorção atômica de chama. A rocha fosfatada continha 19% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Estabelecimento e condução do Experimento

O solo foi coletado em área adjacente a antiga Fábrica Plumbum (Santo Amaro - BA), na profundidade de 0 – 0,1 m. Após beneficiamento cerca de 300 g foi incubada em potes plásticos a 60% da capacidade de campo (cc) por um período de 60 dias. Seguida incubação os tratamentos foram aplicados e a umidade ajustada para 70% da cc, permanecendo nestas condições por 30 dias. Para os tratamentos que continha duas fontes de fósforo foi utilizado 50% da molaridade para cada fonte.

### Análise estatística

O efeito dos tratamentos foi determinado pela análise de variância usando o software SISVAR 5.3 (Build 75). Para comparação das médias foi utilizado o teste de Tukey a 5% de significância.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de fertilidade do Vertissolo utilizado encontram-se na **tabela 1**.

O método USEPA 1311 (2013) para análise de TCLP, foi desenvolvido para quantificar a concentração de Pb biodisponível em solos de áreas contaminadas com metais. Para Pb, valores de TCLP acima de 5 mg L<sup>-1</sup> são considerados perigosos, causando danos as plantas e aos animais inclusive ao homem.

Em todos os tratamentos os valores de TCLP encontraram-se acima do limite recomendado. O tratamento somente com rocha fosfatada (RF) foi

estatisticamente igual ao tratamento controle (**Figura 1**), sem adição de fósforo.

Pela análise do teor de Pb no extrato TCLP do tratamento somente com rocha fosfatada foi possível constatar que o período de 30 dias foi relativamente curto para solubilização do fósforo e consequente estabilização do Pb no solo. Miretzky e Fernandez-Cirelli (2008) afirmam que a aplicação de compostos de fósforo de baixa solubilidade, como hidroxiapatita ou rocha fosfatada, pode limitar a imobilização do Pb no solo por causa da baixa dissolução desses compostos.

O Vertissolo estudado apresentou valor de pH (CaCl<sub>2</sub> 0,01M) elevado no tratamento somente com RF (**Tabela 2**), esta condição é desfavorável a dissolução da rocha. A combinação de fontes de P, solúvel e insolúvel, é necessária para estabilização de Pb com segurança para o meio ambiente. Pois fontes prontamente disponíveis de P podem ocasionar danos ao ambiente como a eutrofização. Melamed et al. (2003) observaram que a combinação de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e Ca (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ou rocha fosfatada foi eficaz na imobilização de Pb em 220 dias, com mínimos impactos adversos associados com a redução do pH.

Pela análise do teor de fósforo disponível extraído com água deionizada é possível constatar que nos tratamentos com P solúvel ainda há fósforo prontamente disponível em solução para estabilização do Pb ao decorrer do tempo (**Tabela 3**).

**Tabela 1.** Caracterização da fertilidade do Vertissolo utilizado no experimento.

CTC	SB	CO	V	m	P	Pb
... cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ...		..... %	.....	.....	... mg dm <sup>-3</sup> ...	
47,9	47,7	0,82	99,5	0,0	0,46	3150

CTC, capacidade de troca catiônica; SB, soma de bases; CO, carbono orgânico; V, percentagem de saturação por bases; m, porcentagem de saturação por alumínio, P, fósforo disponível e Pb, chumbo total.

**Tabela 2.** Variação de pH (CaCl<sub>2</sub> 0,01M) do solo após trinta dias de incubação com diferentes fontes de fósforo.

Tratamentos	pH
Controle	7,3 a
RF	7,3 a
RF + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6,7 b
RF + MAP	5,9 d
RF + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6,1 c

Letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

**Tabela 3.** Fósforo disponível após trinta dias de incubação, extraído em água deionizada na relação 1:10.

	Fósforo em Água (mg dm <sup>-3</sup> )
Controle	2,0
Rocha fosfatada	2,5
RF + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	247,5
RF + MAP	360,0
RF + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	365,0

Os tratamentos que apresentaram maior estabilização de Pb foram: a combinação de RF + MAP e RF + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (**Figura 1**) os quais não diferiram entre eles, uma característica marcante destes dois produtos esta na diminuição do valor de pH (**Tabela 2**) que favorece a dissolução da rocha fosfatada e melhora a biodisponibilidade de Pb na solução, desta forma a eficiência de imobilização é aumentada.

Comparados ao controle os tratamentos de RF + MAP e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> imobilizaram 7,6, e 7,1 vezes mais Pb, respectivamente. Cao et al. (2003) observaram uma redução de 60% do Pb da fração de solo não residual para a fração residual, no tratamento com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e RF, comparado ao controle. Apesar dos valores de Pb estarem acima de 5 mg L<sup>-1</sup> podemos considerar os tratamentos a base de MAP e KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> como produtos eficientes, pois reduziram uma quantidade significativa de Pb em condições adversas, por um período curto de tempo.

## CONCLUSÕES

A concentração de Pb diminui significativamente em todos os tratamentos, comparado ao controle, exceto quando o composto foi somente rocha fosfatada.

A razão molar de 4:1 (P:Pb) muito provavelmente será eficiente em um tempo maior de estudo, e favorecerá a solubilização da rocha fosfatada.

Todos os tratamentos apresentaram concentração de Pb acima de 5 mg L<sup>-1</sup>.

Os tratamentos compostos por rocha fosfatada associada a mono amônio de fosfato (MAP) e fosfato dibásico de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) foram os mais eficientes em imobilizar Pb.

## AGRADECIMENTOS

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

## REFERÊNCIAS

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA) – Disponível em: <<http://www.epareachit.org>>. Acesso em: 13 de Julho de 2008.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA) – Disponível em <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/.../3050b.pdf>>. Acesso em 05 de Abril de 2013

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA) – Disponível em <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/.../1311.pdf>>. Acesso em 05 de Abril de 2013

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. Soils and environmental quality. 3ed. Bloca Raton: CRC Press, 2005. 589p

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Solos/Embrapa, 1999. 370p.

BASTA, N.T., GRADWOHL, R., K.L. SNETHEN, J.L. SCHRODER. 2001. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate, J. Environ. Qual. 30:1222–1230.

HETTIARACHCHI, G. M., PIERZYNSKI, G. M., & RANSOM, M. D. (2001). In situ stabilization of soil lead using phosphorus. Journal of Environmental Quality, 30, 1214–1221.

SOUZA, N. R. Avaliação da formação de piromorfita em solo contaminado com chumbo através de espectroscopia no infravermelho. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira-São Paulo, 2005.

MELAMED, R. et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. The Science of the Total Environment 305 (2003) 117–127.

CAO et al. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. Environmental Pollution 122 (2003) 19–28.

MIRETZKY P, FERNANDEZ-CIRELLI A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. Environ Chem Lett 6 (2008) 121–133.

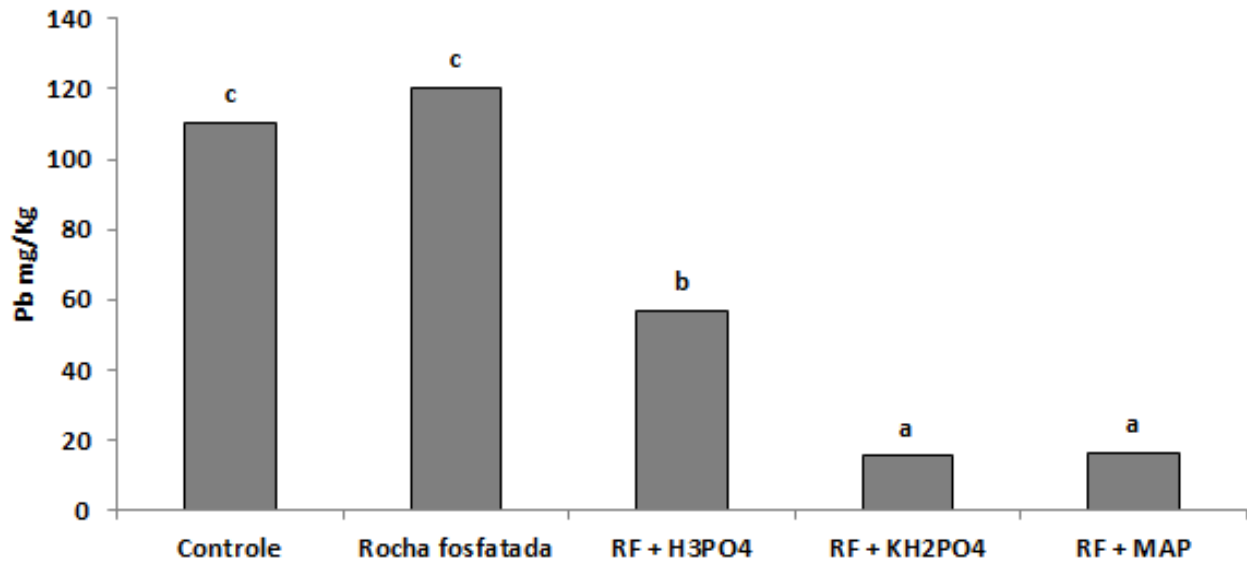


Figura. 1 Teor de chumbo (Pb) extraído pelo método TCLP após incubação com diferentes fontes de fósforo. Letras iguais não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.