

Uso de lodo de esgoto para remediação de solos contaminados com Pb⁽¹⁾

Giovana Clarice Poggere⁽²⁾; Verediana Fernanda Cherobim⁽²⁾; Joyce Cristina da Silva Nascimento⁽³⁾; Brenda Novaes Buschle⁽³⁾; Beatriz Monte Serrat⁽⁴⁾; Vander de Freitas Melo⁽⁴⁾

⁽¹⁾Trabalho executado com recursos da Universidade Federal do Paraná; ⁽²⁾ Estudante de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, PR; gi.poggere@gmail.com; ⁽³⁾ Estudante de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal do Paraná; ⁽⁴⁾ Professor do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal do Paraná.

RESUMO: O chumbo é um metal tóxico e sua disponibilidade é influenciada pelos componentes do solo. Objetivou-se verificar a contribuição das frações do solo nos teores de Pb após a adição de lodo de esgoto e verificar o potencial deste material na remediação de áreas contaminadas. Determinou-se a CMAPb no solo e no lodo de esgoto e contaminou-se amostras de 200 g de um Cambissolo Húmico com doses equivalentes a uma, duas e quatro vezes a CMAPb deste solo. Após 20 dias de incubação, os solos receberam doses de lodo de esgoto (térmico - LT e caleado - LC) necessárias para adsorver zero, meia, uma, uma e meia e duas vezes a CMAPb do solo, e após 40 dias de incubação realizou-se o fracionamento de Pb. Houve maior contribuição da fração trocável e ligada a minerais cristalinos nos teores totais de Pb e, na presença de lodo, houve redistribuição dos teores nas frações do solo. Tanto LT quanto LC diminuíram o Pb solúvel, reduzindo possíveis perdas e risco de contaminação.

Termos de indexação: fracionamento de metais, caulinita, poluição do solo.

INTRODUÇÃO

No Brasil, estima-se que existam aproximadamente 700 áreas com população exposta a solo contaminado sendo que os metais representam 11% desses poluentes (Brasil, 2007). Dentre os metais o Pb é um dos elementos mais tóxicos, e que pode causar sérios danos a saúde e ao ambiente.

No solo, a reação de adsorção do Pb é influenciada pela mineralogia da fração argila e em termos de reatividade, caracteriza-se como predominantemente específica (Pierangeli et al., 2001a). Em regiões tropicais, a mineralogia da fração argila do solo é constituída principalmente por caulinita e óxidos e oxihidróxidos de Fe e Al. Os oxigênios estruturais desses minerais podem formar ligações covalentes ou parcialmente covalentes com o Pb (Spark et al., 1995), o que diminui sua disponibilidade e mobilidade.

Além da composição mineralógica, a matéria orgânica também pode influenciar nas reações do Pb, pois modifica atributos químicos do solo como pH e CTC diminuindo a sua disponibilidade e os possíveis riscos de contaminação. Objetivou-se com este trabalho verificar a contribuição de cada fração do solo nos teores de Pb após a adição de lodo de esgoto e verificar o potencial deste material na remediação de áreas contaminadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas amostras do horizonte B de um Cambissolo Húmico com predomínio de caulinita na fração argila (Silva et al., 2008) no município de São José dos Pinhais, PR. Optou-se por coletar apenas o horizonte B para descartar a interferência da matéria orgânica do horizonte A nas reações com o Pb.

Tabela 1 – Características químicas do horizonte B⁽¹⁾ e composição mineralógica⁽²⁾ da fração argila de um Cambissolo Húmico, São José dos Pinhais, PR.

| pH | Al ³⁺ | H+Al | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ | CTC total | T | C | |
|--------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------|--------------------|-----------|--------------------|------|---------------------|
| | | | | | | | | | Análise qualitativa |
| KCl | H ₂ O | cmol _c dm ⁻³ | | | g kg ⁻¹ | | | | |
| 4,10 | 5,00 | 2,1 | 4,18 | 2,01 | 0,09 | 0,02 | 6,3 | 14,1 | 8,8 |
| Argila | Ct | Gb | Gt | Hm | Material amorfo | Total | VHE | Mica | Verm./Esme. |
| | | | | | | | g kg ⁻¹ | | |
| 446 | 683 | 76 | 66 | NI | 9 | 834 | INQ | INQ | NI |

⁽¹⁾T (atividade da fração argila) = CTCtotal/teor de argila (g kg⁻¹) x 1.000; C: carbono orgânico; ⁽²⁾Ct:Caulinita; Gb:Gibbsita; Hm:Hematita; Gt:Goethita; VHE: vermiculita com hidróxi entre camadas; NI: mineral não identificado; INQ: mineral identificado e não quantificado (Silva et al., 2008).

Nestas amostras foram determinadas a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) (Pierangeli et al., 2001a) pesando-se, em triplicata, 0,3 g de solo em tubo de 50 mL, onde adicionou-se 30 mL de solução de Pb(NO₃)₂ 0,45 mmol L⁻¹ em

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L^{-1} . Os tubos foram submetidos a alternância de 12 horas de agitação e repouso durante 72 horas. Após, as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para leitura do Pb remanescente. O controle da massa de solução retida foi realizado pesando-se o resíduo úmido. Estes procedimentos foram repetidos até que o incremento na adsorção de Pb fosse inferior a 5%. A CMAPb foi obtida pelo somatório de Pb adsorvido na massa de solo. O mesmo procedimento foi feito para o lodo de esgoto proveniente da Estação de Tratamento Atuba Sul.

Para contaminação, amostras de 200 g de solo receberam 10 mL de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ equivalentes a 1.770, 3.544 e 7.088 mg kg^{-1} de Pb, o que corresponde a uma, duas e quatro vezes a CMAPb deste solo. A umidade foi mantida a 90% da capacidade de campo e após 20 dias de incubação o solo foi seco (60°C) e moído. Estas amostras receberam então lodo de esgoto submetido a diferentes processos de higienização: a) por elevação de temperatura – lodo térmico; e b) por elevação do pH pela adição de cal – lodo caledado.

As doses de lodo adicionadas foram calculadas considerando a CMAPb do lodo (84.697 mg kg^{-1}) em quantidade de sólidos totais (ST) necessária para adsorver zero, meia, uma, uma e meia e duas vezes a CMAPb do solo, o que equivale a 0,0; 20,2; 40,3; 80,6 e 161,3 Mg ha^{-1} de ST para o lodo térmico e de 0,0; 30,5; 61,1; 122,2 e 244,3 Mg ha^{-1} de ST para lodo caledado. Após a adição a as amostras receberam água para atingir 90% da capacidade de campo e permaneceram em incubação por 40 dias.

O fracionamento de Pb no solo foi realizado conforme metodologia descrita por Mann & Ritchie (1993) e por Gomes et al. (1997), com modificações. Amostras de 2,0 g de solo seco (60°C) foram transferidas para tubos de centrífuga com capacidade de 100 mL, seguindo a seguinte sequência (tempo de contato/agitação do solo com o extrator): 1) Fração solúvel: 10 mL de água deionizada (30 min); 2) Fração trocável: 20 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 mol L^{-1} (60 min); 3) Fração ligada à matéria orgânica: 6 mL de hipoclorito de sódio 0,7 mol L^{-1} (banho-maria a 60°C por 30 min); 4) Fração ligada aos óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade: 40 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} + ác.oxálico 0,2 mol L^{-1} + ác. ascórbico 0,1 mol L^{-1} (4 horas sob proteção da luz); 5) Fração ligada a óxidos de alumínio cristalinos e caulinita: 40 mL de NaOH 1,25 mol L^{-1} (banho-maria a 75°C por 60 min); 6) Fração residual: em 0,25 g do resíduo das

extrações anteriores foi adicionado 3 mL de HF concentrado, 4 mL de HNO_3 concentrado e 1 mL de H_2O_2 (30% v/v) (Lim & Jackson, 1986, com adaptações). A mistura foi submetida a digestão em microondas com aquecimento por 10 min. a uma potência de 1000 W até atingir a temperatura de $200\pm 2^\circ\text{C}$, a qual foi mantida por mais 20 min, seguida de 30 min. de resfriamento. A massa do extrato foi aferida para aproximadamente 15 g com água deionizada e o volume foi determinado com base na massa e densidade do líquido. Todos os extratos foram analisados por espectroscopia de absorção atômica de chama.

Outros procedimentos comuns foram: a massa das amostras foi tomada em balança a) antes das extrações para a obtenção da massa seca inicial; b) após cada extração; c) lavagem do resíduo de cada extração para remoção do excesso de sais com 30 mL de solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 mol L^{-1} e 15 mL de água deionizada (exceto a fração solúvel e a fração trocável que foi lavada apenas com água); d) após lavadas foram secas (45°C por 12 horas) e pesadas; e) durante as extrações e lavagens da amostra, a suspensão foi centrifugada a 3.500 rpm por 10 min.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado em esquema fatorial $3\times 5\times 2$, sendo três níveis de contaminação de Pb, cinco doses de lodo e dois tipos de higienização do lodo, com três repetições, totalizando 90 unidades experimentais. Os dados foram analisados quanto à variância e aplicou-se o teste de comparação de médias Skott-Knott. A contribuição dos metais extraídos nos diferentes tratamentos sequenciais nos teores totais de Pb foi calculada considerando a quantidade de material removido e os teores desses mesmos metais obtidos em cada extração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fracionamento de Pb mostrou que a adição de lodo térmico (LT) promoveu diminuição nos teores solúveis e, com exceção da dose de 1.772 mg kg^{-1} , aumento nos teores trocáveis (**Tabela 2**). Por ser de origem orgânica, ao ser adicionado ao solo, o lodo promoveu aumento na CTC o que fez com que parte do Pb solúvel ficasse adsorvido de forma não específica nas cargas do complexo sortivo.

Nos tratamentos que receberam lodo caledado (LC) houve diminuição tanto nos teores trocáveis quanto solúveis. Embora o aumento do pH promovido pelo LC pudesse favorecer a adsorção de Pb devido a desprotonação dos sítios OH^- e a hidrólise de Pb^{2+} para PbOH^+ (McBride, 1994), em pH 6,5 é possível que ocorra formação de

precipitados de Pb (Pierangeli et al., 2001b).

Para todos os níveis de contaminação, tanto após aplicação de LT quanto de LC, observou-se considerável diminuição da contribuição percentual dos teores trocáveis no teor total de Pb. Quando se aplicou LT, a contribuição passou de 29, 36 e 33% (sem aplicação de LT) para 1, 0,6 e 0,5% (com aplicação de 161,3 Mg ha⁻¹ de LT) para o primeiro, segundo e terceiro nível de contaminação, respectivamente. Para o LC a contribuição passou de 22, 27 e 32% (sem aplicação de LC) para 0,1, 0,03 e 0,06% (com aplicação de 244,3 Mg ha⁻¹ de LC) para o primeiro, segundo e terceiro nível de contaminação, respectivamente. Porém, quando se trata de diferença estatística, somente as doses de LT adicionadas, conseguiram reduzir o teor de Pb solúvel na correspondência da sua CMAPb. Já para o LC não houve correspondência entre as doses adicionadas e a CMAPb, provavelmente pela formação de precipitado de Pb em decorrência do aumento do pH promovido pelo LC.

Os valores obtidos para a fração ligada à matéria orgânica estão muito abaixo do que era esperado, e em alguns casos, não houve diferença significativa com o aumento das doses de lodo. O extrator utilizado nesta etapa (NaClO) não mostrou-se o mais adequado, pois o Pb removido no processo de extração provavelmente precipitou na forma de PbCl₂. Além disso, o NaOH utilizado para extrair Pb ligado a caulinita e aluminossilicatos cristalinos, também é utilizado para o fracionamento químico da matéria orgânica. Sendo assim o aumento do Pb ligado aos minerais cristalinos, observado nos solos com aplicação de LT, pode ser devido a contribuição do Pb ligado aos ácidos húmicos e fúlvico, ambos solúveis em meio básico.

Houve pequena variação do Pb ligado a óxidos de ferro e aluminossilicatos mal cristalinizados (oxalato de amônio + ac. oxálico + ac. ascórbico) com aplicação de LT. Já para o solo que recebeu LC, o aumento dos teores acompanhou o aumento do pH, provavelmente pela desprotonação dos sítios ativos dos aluminossilicatos mal cristalinizados.

Comparando o Pb residual nos solos que receberam LT e LC, observa-se que para LC os valores são muito superiores aos do LT, o que possivelmente se deve a contribuição do Pb precipitado em decorrência do aumento do pH. Sendo assim, quando se utiliza um material alcalino como o LC há necessidade de se incluir uma nova etapa de extração ácida para possibilitar a determinação do Pb precipitado, evitando superestimação dos valores de Pb residual.

CONCLUSÕES

Houve maior contribuição da fração trocável e ligada a minerais cristalinos nos teores totais de Pb, e na presença de lodo houve redistribuição dos teores que passaram principalmente da fração solúvel para cristalino no lodo térmico, e de solúvel e trocável para fração residual no lodo caledo.

Tanto lodo térmico quanto lodo caledo diminuíram significativamente os teores de Pb solúvel, reduzindo possíveis perdas e o risco de contaminação.

REFERÊNCIAS

- Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Análise de Saúde Brasil 2007: uma análise da situação de saúde. 1 ed. Brasília: Ministério da Saúde, 2007. 641p.
- GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, G.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 21:543-551,1997.
- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L., ed. Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.1-12.
- MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. Australian Journal Soil Research, 31:255-270, 1993.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S. & FIGUEIREDO, L.F.P. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25:279-288, 2001a.
- PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R. & LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25:269-277, 2001b.
- SPARK, K.M.; WELLS, J.D. & JOHNSON, B.B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. European Journal Soil Science, 46:633-640, 1995.
- SILVA, V.; MOTTA, A.C.V.; MELO, V.F. & LIMA, V.C. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. Revista Brasileira. Ciência do Solo, 32:551-559, 2008.

Tabela 1 – Teores de chumbo obtidos na extração sequencial após aplicação de lodo térmico e lodo calcado em amostras do horizonte B de um Cambissolo Húmico contaminado⁽¹⁾.

| Pb | Lodo | pH | H ₂ O | | Ca(NO ₃) ₂ | NaClO | AO + ac. oxálico + ac. ascórbico | NaOH | HF/HNO ₃ /H ₂ O ₂ | | | | | |
|---------------------|---------------------|------------------|--------------------------------|---|-----------------------------------|-------|----------------------------------|------|--|----|----------|----|----------|----|
| mg kg ⁻¹ | Mg ha ⁻¹ | H ₂ O | ----- g kg ⁻¹ ----- | | | | | | | | | | | |
| térmico | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0,00 | 3,6 | 511,85 | a | 645,52 | ns | 3,75 | a | 13,74 | b | 122,24 | b | 518,93 | ns |
| | 20,2 | 4,2 | 148,10 | b | 731,50 | ns | 2,98 | a | 22,41 | b | 203,47 | b | 599,31 | ns |
| 1.772 | 40,3 | 4,4 | 50,54 | c | 793,54 | ns | 0,68 | b | 33,59 | a | 232,00 | b | 648,90 | ns |
| | 80,6 | 4,2 | 27,64 | d | 890,94 | ns | 1,46 | b | 27,24 | a | 496,81 | a | 631,84 | ns |
| | 161,3 | 4,1 | 18,79 | d | 667,29 | ns | 0,55 | b | 33,44 | a | 402,84 | a | 726,88 | ns |
| CV | | | 8,52 | | 13,03 | | 60,48 | | 23,27 | | 42,34 | | 10,08 | |
| | 0,00 | 3,9 | 1.279,19 | a | 1.143,09 | c | 0,63 | b | 21,75 | ns | 503,13 | ns | 698,43 | ns |
| | 20,2 | 4,0 | 865,31 | b | 1.367,85 | c | 0,78 | b | 33,84 | ns | 947,71 | ns | 764,95 | ns |
| 3.544 | 40,3 | 4,0 | 252,69 | c | 1.616,77 | b | 1,18 | b | 33,81 | ns | 949,78 | ns | 870,86 | ns |
| | 80,6 | 4,1 | 37,99 | d | 1.935,94 | a | 0,91 | b | 42,29 | ns | 785,93 | ns | 849,35 | ns |
| | 161,3 | 4,1 | 22,29 | d | 1.685,89 | d | 2,31 | a | 55,70 | ns | 866,57 | ns | 638,38 | ns |
| CV | | | 8,39 | | 8,01 | | 46,96 | | 40,67 | | 22,88 | | 27,01 | |
| | 0,00 | 3,8 | 2.316,64 | a | 2.113,64 | e | 2,11 | ns | 43,18 | a | 715,10 | c | 207,87 | ns |
| | 20,2 | 3,6 | 2.002,40 | b | 2.365,90 | d | 2,31 | ns | 68,13 | a | 1.064,61 | b | 233,40 | ns |
| 7.088 | 40,3 | 3,9 | 1.306,31 | c | 2.814,17 | c | 2,71 | ns | 88,31 | a | 1.298,35 | b | 261,17 | ns |
| | 80,6 | 4,0 | 226,98 | d | 3.014,35 | b | 1,87 | ns | 83,39 | a | 1.687,54 | a | 117,53 | ns |
| | 161,3 | 4,1 | 36,38 | e | 3.250,58 | a | 2,62 | ns | 76,83 | a | 1.864,49 | a | 179,72 | ns |
| CV | | | 3,12 | | 3,67 | | 31,31 | | 39,73 | | 10,71 | | 55,41 | |
| calcado | | | | | | | | | | | | | | |
| | 0,00 | 3,9 | 384,15 | a | 738,65 | a | 1,31 | a | 12,44 | c | 220,02 | b | 155,97 | c |
| | 30,5 | 6,7 | 2,57 | b | 4,56 | b | 0,97 | a | 38,76 | a | 498,47 | b | 803,88 | b |
| 1.772 | 61,1 | 7,6 | 2,27 | b | 1,67 | b | 0,21 | b | 35,64 | a | 1059,52 | a | 683,17 | b |
| | 122,2 | 7,9 | 2,72 | b | 0,09 | b | 0,32 | b | 22,66 | b | 926,02 | a | 1025,57 | a |
| | 244,3 | 8,1 | 2,53 | b | 0,66 | b | 0,64 | b | 21,97 | b | 483,69 | b | 1239,83 | a |
| CV | | | 7,78 | | 4,96 | | 58,67 | | 11,74 | | 23,45 | | 15,49 | |
| | 0,00 | 3,9 | 947,80 | a | 1221,21 | a | 0,63 | b | 39,83 | d | 379,03 | b | 831,21 | d |
| | 30,5 | 6,6 | 2,62 | b | 43,04 | b | 0,73 | b | 116,88 | a | 1945,31 | a | 1.687,29 | c |
| 3.544 | 61,1 | 7,5 | 3,25 | b | 5,40 | b | 0,95 | b | 77,45 | b | 1352,86 | a | 2.295,42 | b |
| | 122,2 | 7,9 | 0,83 | b | 2,47 | b | 1,62 | a | 61,97 | c | 1963,57 | a | 1.691,57 | c |
| | 244,3 | 8,1 | 1,08 | b | 1,52 | b | 1,72 | a | 59,43 | c | 459,19 | b | 2.499,05 | a |
| CV | | | 14,58 | | 11,95 | | 32,08 | | 12,61 | | 29,24 | | 5,88 | |
| | 0,00 | 3,9 | 2.229,40 | a | 2.004,45 | a | 1,23 | ns | 73,51 | e | 279,50 | b | 1.329,64 | c |
| | 30,5 | 5,8 | 16,71 | b | 173,79 | b | 1,97 | ns | 227,36 | a | 351,77 | a | 3.782,08 | b |
| 7.088 | 61,1 | 7,2 | 2,45 | b | 25,85 | c | 1,70 | ns | 205,48 | b | 405,41 | a | 3.550,61 | b |
| | 122,2 | 7,7 | 4,10 | b | 11,39 | c | 2,00 | ns | 146,00 | c | 244,72 | b | 3.853,26 | b |
| | 244,3 | 8,0 | 4,22 | b | 6,72 | c | 2,01 | ns | 120,37 | d | 156,89 | b | 4.857,85 | a |
| CV | | | 9,45 | | 2,56 | | 23,11 | | 5,36 | | 21,65 | | 7,85 | |

⁽¹⁾ Letras iguais não diferem entre si pelo teste de comparação de médias Skott-Knott a 5% de significância; ns = não significativo; CV = coeficiente de variação.