



## Estabilidade de Pb em solos contaminados e remediados através de estabilização química<sup>(1)</sup>.

**Daniel Ramos Pontoni<sup>(2)</sup>; Marcos Weidner Pontoni<sup>(3)</sup>; Rubens Stipp<sup>(4)</sup>; Jana Daisy Honorato Borgo<sup>(2)</sup>; Elen Alvarenga Silva<sup>(5)</sup>; Vander de Freitas Melo<sup>(6)</sup>.**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da CAPES, extraído do trabalho de tese do primeiro autor.

<sup>(2)</sup> Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. drpontoni@gmail.com; janadaisyborgo@gmail.com; <sup>(3)</sup> Farmacêutico Bioquímico. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050; <sup>(4)</sup> Estudante de graduação do curso de Engenharia Florestal da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. rubens\_stipp@hotmail.com; <sup>(5)</sup> Doutora em Ciência do solo. UFPR, Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. elenalvarenga@yahoo.com.br; <sup>(6)</sup> Prof. Adjunto do Dep. de Solos e Eng. Agrícola da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. melovander@yahoo.com.br.

**RESUMO:** A imobilização química do Pb à base de fosfatos vem surgindo como uma alternativa de baixo custo e alta eficiência frente a outras formas de remediação do solo. O presente trabalho tem por objetivo esclarecer e identificar as mudanças mineralógicas e geoquímicas ocorridas em solos com diferentes pH, previamente contaminados com Pb e remediados com P e Cl (promovendo a estabilização química). Os solos foram coletados em regiões geologicamente distintas: LV (arenito) e NV (basalto). A partir dos dados da CMAPb dos solos montou-se um experimento com o horizonte A dos solos, em esquema fatorial 2x2x2x4, sendo 2 solos, dois níveis de contaminação de Pb, dois pH e 4 doses de P seguindo as relações molares de P:Pb de 3:5, 4,5:5, 6:5 e 12:5, avaliados em três épocas, por meio determinação da solução do solo e MEV. A atividade de Pb<sup>2+</sup> em relação ao pH demonstrou que, de maneira geral, houve supersaturação do chumbo em relação à curva de solubilidade da Cloropiromorfita, indicando a formação deste mineral tanto aos 60 como aos 311 dias com o aumento das doses de P, o que foi confirmado por meio de análise de MEV/EDS nas frações areia e silte nas amostras que receberam as maiores doses de P.

**Termos de indexação:** piromorfita, atividade de Pb, equilíbrio químico.

### INTRODUÇÃO

Juntamente com o Cd, Hg e As o Pb é considerado um dos metais tóxicos mais nocivos a diversos organismos vivos, inclusive ao homem.

Embora ocorra naturalmente no solo por origem litogênica, de maneira geral em níveis muito baixos, também pode ter origem antropogênica, ou seja, resultante da deposição direta ou indiretamente relacionada com atividades do homem (Nicholson et al., 2003). O enriquecimento do solo com Pb vem sendo atribuído não apenas a atividades industriais e mineradoras, mas também a aplicação de calcário,

lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, resíduos industriais, pesticidas, a aterros sanitários e deposição atmosférica (Alloway, 2013; Kabata Pendias & Pendias, 2001).

A forte adsorção do Pb pelo solo faz deste um importante reservatório atuando, não apenas, como dreno, mas também como fonte, uma vez que sua estabilidade é regida pela mudança no pH, variação na força iônica do sistema, mudanças no potencial redox e pela formação de complexos. A sua mobilidade e biodisponibilidade no solo é ainda controlada por reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução (Alloway, 2013; Kabata Pendias & Pendias, 2001).

Na solução do solo o chumbo pode estar na forma iônica, Pb<sup>2+</sup>, pouco móvel, mas em função das características eletroquímicas do solo pode formar diversos compostos estáveis, tais como PbCO<sub>3</sub> (cerussita), Pb(OH)<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH (hidróxipiromorfita) ou Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl (cloropiromorfita), sendo este último, o mais estável no ambiente do solo (Lindsay, 1979).

O conhecimento da elevada afinidade do Pb por fosfatos e a alta estabilidade dos complexos formados entre eles propiciou o desenvolvimento de técnicas de imobilização química do Pb à base de fosfatos, que vem surgindo como uma alternativa de baixo custo e alta eficiência frente a outras formas de remediação do solo, tais como a biorremediação, a fitorremediação ou mesmo a remoção do solo contaminado (Souza, 2012).

Atualmente diversos estudos vêm sendo conduzidos com a intenção de esclarecer a estabilização química do Pb pela adição de fosfatos (Bosso, 2007; Hashimoto et al., 2009; Ryan et al., 2001; Scheckel et al., 2005; Cao et al., 2003). Entretanto, a literatura é ainda incipiente em relação a estabilidade dos fosfatos de Pb formados pela remediação.

Este trabalho visou avaliar as mudanças ocorridas na solução de dois solos com textura, mineralogia e pH diferentes, previamente contaminados com Pb e



remediados com P e Cl (visando a estabilização química), através da avaliação da solução do solo e modelagem de equilíbrios químicos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletados cerca de 50 kg de amostra deformada do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV) de textura média (desenvolvido de arenito, Fm. Caiuá) e de um Nitossolo Vermelho (NV), de textura muito argilosa (desenvolvido de basalto, Fm. Serra Geral), ambos do Terceiro Planalto Paranaense. As amostras deformadas foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm para obter a TFSA.

Cerca de 550 g de TFSA foram acondicionadas em sacos plásticos de  $2,3 \text{ dm}^{-3}$ . O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições em esquema fatorial  $2 \times 2 \times 2 \times 4$ , sendo dois solos, dois níveis de pH (natural e 7,0), duas doses de Pb e quatro doses de P, totalizando 96 unidades experimentais (UEs), avaliadas aos 30, 60 e 311 dias de incubação.

Para cada solo (48 sacos plásticos), 24 UEs receberam como fonte de corretivo calcário em dose necessária para elevar o pH em água para 7,0, obtida através da curva de elevação de pH para esses solos. O corretivo foi aplicado 30 dias antes da incubação com Pb. Durante todo o experimento a umidade do solo foi mantida à 90% da capacidade de campo (CC) a fim de propiciar a continuidade das reações nos solos.

As duas doses de Pb foram definidas em função da determinação prévia da capacidade máxima de adsorção de Pb CMAPb das amostras: uma equivalente a CMAPb (1x CMAPb) e outra equivalente a cinco vezes a CMAPb (5x CMAPb), para cada solo (**Tabela 1**).

Após 30 dias de incubação com as doses de Pb foram retiradas 120 g de amostra para avaliações e procedeu-se a aplicação das doses de P e Cl. Foram adicionadas quatro doses de P e Cl, respeitando a relação molar P:Pb:Cl de 3:5:1; 4,5:5:1; 6:5:1; e 12:5:1, na forma de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e NaCl, respectivamente (**Tabela 1**).

Aos 60 e 311 dias após a adição de Pb foram realizadas novas retiradas de 120 g de solo de cada UE para avaliações da solução.

Para a avaliação da solução foi realizada a sua extração utilizando-se o método da pasta saturada (Embrapa, 2011). Adicionou-se 110 g de amostra em um becker plástico de 250 mL e água ultrapura até atingir a consistência e espelhamento descritos na metodologia. Em seguida, os recipientes foram tampados com filme plástico para evitar perdas por evaporação e deixadas em repouso por 12 horas até atingir o equilíbrio químico. Posteriormente, a pasta

foi colocada em um conjunto de funil de buchner contendo papel de filtro (filtração rápida), acoplado a um kitassato, e a solução foi extraída sob vácuo, por cerca de 2 horas. A solução obtida foi então filtrada em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  de malha e congelada para determinações posteriores. As concentrações de Pb foram determinadas nas soluções por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES), da marca Varian (720-ES).

**Tabela 1.** Doses aplicadas de Pb, P e Cl no horizonte A dos dois perfis de solo com geologia distinta do terceiro planalto paranaense.

			Solo	
			LV	NV
pH	Natural	( $\text{H}_2\text{O}$ )	5,0	5,0
	Corrigido	( $\text{H}_2\text{O}$ )	7,0	7,0
<b>Nível de contaminação de 1 vez CMAPb</b>				
	Dose de Pb	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1.580,1	9.429,5
	3:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	141,7	845,8
Doses de P <sup>(1)</sup>	4,5:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	212,6	1.268,6
	6:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	283,4	1.691,5
	12:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	566,9	3.383,0
	Dose de Cl <sup>(1)</sup>	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	54,1	322,7
<b>Nível de contaminação de 5 vez CMAPb</b>				
	Dose de Pb	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	7.900,3	47.147,3
	3:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	708,6	4.228,8
Doses de P <sup>(1)</sup>	4,5:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1.062,9	6.343,1
	6:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1.417,2	8.457,5
	12:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	2.834,4	16.915,0
	Dose de Cl <sup>(1)</sup>	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	270,4	1.613,4

<sup>(1)</sup> As doses de P e Cl seguiram a proporção molar de P:Pb:Cl de 3:5:1; 4,5:5:1; 6:5:1; 12:5:1.

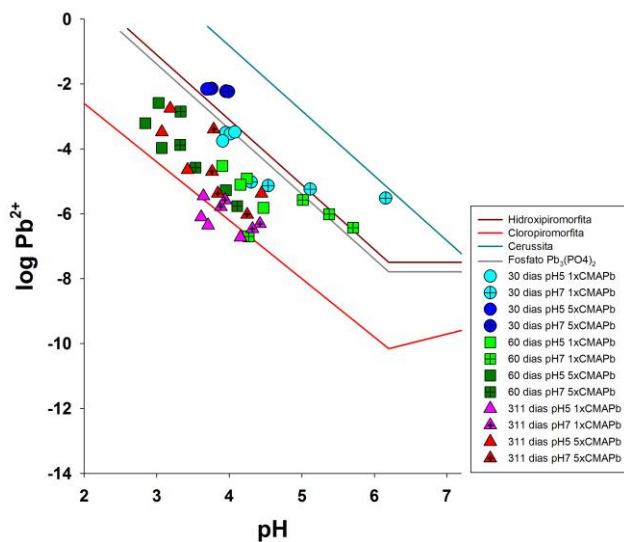
As determinações da constante de equilíbrio das amostras ( $\log$  de K) foram realizadas através da utilização do software Visual MINTEQ, a partir dos dados de concentração, temperatura e pH das amostras da solução do solo. Os gráficos de equilíbrio químico foram elaborados no software Sigma Plot 10.0 utilizando os dados do  $\log$  de K e os dados teóricos de equilíbrio químico apresentados em Lindsay (1979).

Parte das amostras separadas de areia e silte dos tratamentos 16 e 32 dos 311 dias foram utilizadas para microscopia eletrônica. A fração areia foi triada em lupa para separação de minerais de cloropiromorfita. O material selecionado, juntamente com a fração silte, foi submetido a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a determinação da atividade do  $Pb^{2+}$  na solução de equilíbrio, os dados das avaliações aos 60 e 311 dias foram plotados no diagrama de estabilidade de minerais de Pb (**Figuras 1 e 2**).

Para amostras do LV verificou-se efeito das doses de P na atividade do  $Pb^{2+}$  na solução de equilíbrio ao longo do tempo (**Figura 1**). Nos tratamentos com menor nível de contaminação e pH do solo natural (tratamentos 1 a 4) houve decréscimo da atividade do  $Pb^{2+}$  com o aumento das doses de P, assim como no pH corrigido (tratamentos 5 a 8) aos 60 dias, ambos permanecendo supersaturados em relação à curva da cloropiromorfita. Entretanto, com a elevação do pH verificou-se um afastamento em relação a curva, exceto no tratamento 8, favorecendo a formação deste mineral.



**Figura 1.** Atividade de  $Pb^{2+}$  em soluções do solo evidenciando o efeito do pH (natural e 7,0) e do tempo de incubação (60 e 311 dias) para o LV plotada em diagrama de equilíbrio de estabilidade mineral de fosfatos de chumbo (Lindsay, 1979).

Na maior dose de Pb (tratamentos 9 a 16) houve efeito das doses de P na redução da atividade do  $Pb^{2+}$  e todos os tratamentos ficaram supersaturados em relação à curva da cloropiromorfita, porém não houve o mesmo comportamento de afastamento da curva com a elevação do pH do solo, como no menor nível de contaminação (tratamentos 5 a 7).

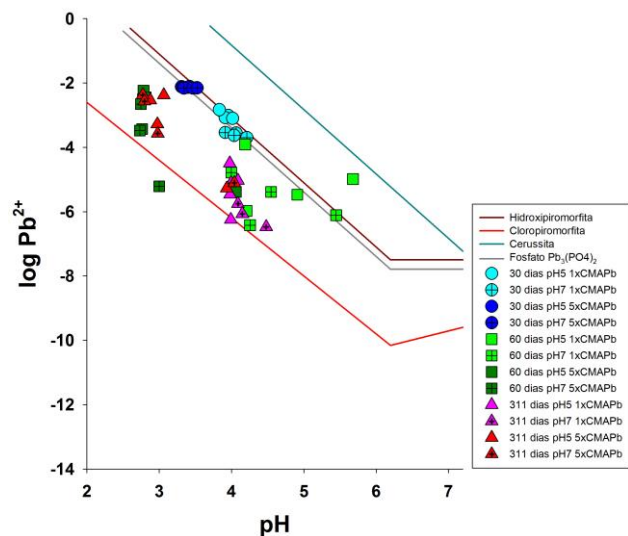
Aos 311 dias verificou-se a manutenção do efeito das doses de P na redução da atividade de  $Pb^{2+}$  em todos os tratamentos, mas, de maneira geral, houve variação de comportamento em relação a curva de estabilidade da cloropiromorfita, quando comparado aos 60 dias. A maior variação foi observada nos

tratamentos 1 a 4 que passaram a ficar subsaturados em relação a curva da cloropiromorfita, indicando que ao longo do tempo a condição sem elevação do pH tornou-se desfavorável à formação do mineral.

Os demais tratamentos apresentaram, de maneira geral, a mesma tendência de aproximação da curva, passando de uma condição de supersaturação para saturação, mas ainda assim tendendo à formação da cloropiromorfita.

A subsaturação de todos os tratamentos em relação às curvas do  $Pb_3(PO_4)_2$ , da hidróxiapiromorfita e da cerussita, tanto aos 60 como aos 311 dias, exceto os tratamentos 6 e 7 aos 60 dias, indica que com a remediação do solo através da aplicação de doses de P e Cl não formou-se outro mineral além da cloropiromorfita.

Para os tratamentos do NV (17 a 32) verificou-se efeito das doses de P na redução da atividade do  $Pb^{2+}$  da solução de equilíbrio nos dois níveis de contaminação tanto aos 60 como aos 311 dias (**Figura 2**).



**Figura 2.** Atividade de  $Pb^{2+}$  em soluções do solo dos 16 tratamentos avaliados para o NV em três tempos (30, 60 e 311 dias) plotada em diagrama de estabilidade mineral de fosfatos de chumbo em equilíbrio (Lindsay, 1979).

Para este solo houve uma tendência de aproximação da curva da cloropiromorfita com o aumento das doses de P, passando de uma condição de supersaturação para saturação, chegando a uma condição de subsaturação no tratamento 32 aos 60 dias.

Para este solo também foi verificado a subsaturação de todos os tratamentos em relação às curvas do  $Pb_3(PO_4)_2$ , da hidróxiapiromorfita e da cerussita, tanto aos 60 como aos 311 dias, exceto os

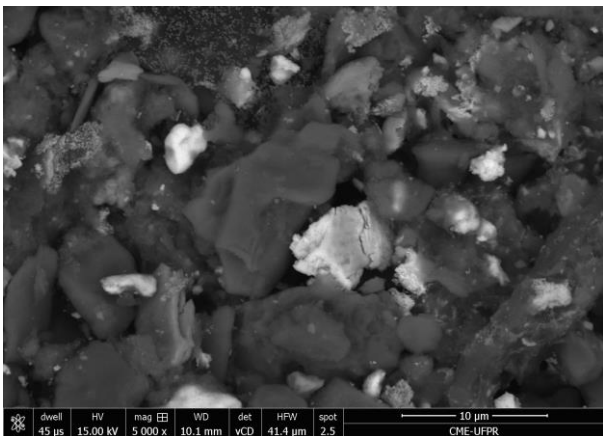


tratamentos 18 e 23 aos 60 dias. Assim como no LV, esse comportamento indica que com a adição de P e Cl não foram formados outros minerais além da cloropiromorfita, confirmando a estabilização química do  $Pb^{2+}$  através da formação deste mineral.

Entretanto, a confirmação da estabilização química dos solos avaliados ocorreu pela identificação do mineral cloropiromorfita nas frações areia e silte dos tratamentos 16 e 32 aos 311 dias através da análise de MEV/EDS.

Verificou-se em todas as frações a presença de minerais de cloropiromorfita, em pequena quantidade na fração areia, e em maior na fração silte, ocorrendo tanto individualizadas (partículas livres) ou oclusos em outros minerais. Isso indica que, de maneira geral, os 311 dias não foram suficientes para a formação de cristais maiores que 0,053  $\mu m$ .

Na **figura 3** são apresentadas imagem de elétron retro-espalhado da amostra 48 (fração silte), onde observa-se no centro da imagem um mineral amorfo de cloropiromorfita, entre outros menores, determinado pelo espectro de EDS.



**Figura 3.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétron retro-espalhado da amostra 48 de silte (tratamento com maior nível de contaminação e maior dose de P).

## CONCLUSÕES

O processo de estabilização química do Pb foi efetivo. O aumento do pH favoreceu este processo. A determinação indireta da presença de cloropiromorfita por meio de reações de equilíbrios químicos mostrou-se eficiente.

## REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 3.ed. Springer Science & Business Media Dordrecht, 2013. 614 p.

BOSSO, S.T. Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização

como fosfatos. 2007. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 139p.

CAO, X.R., MA, L.Q., CHEN M., SINGH S.P. & HARRIS W.G. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution*. 122:19–28, 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA –EMBRAPA, CNPS. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 2011. 212p.

HASHIMOTO, Y., TAKAOKA, M., OSHITA, K. & TANIDA, H. Incomplete transformations of Pb to pyromorphite by phosphate-induced immobilization investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. *Chemosphere*, 76:616-622, 2009.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press., 2001. 413p.

LINDSAY, W.L. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

NICHOLSON, F.A, SMITH, S.R., ALLOWAY, B.J., CARLTON-SMITH, C. & CHAMBERS, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the total environment*, 311:205-19, 2003.

SOUZA, N.R.de. Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita em solos contaminados com Pb e remediados com  $NH_4H_2PO_4$ . 2012. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalúrgica) -Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira. 92p.

RYAN, J.A., ZHANG, P., HESTERBERG, D., CHOU, J. & SAYERS, D.E. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*. American Chemical Society, Washington, DC, 35:3798-3803, 2001.

SCHECKEL, K.G., RYAN, J.A., ALLEN, D. & LESCANO, N. V. Determining speciation of Pb in phosphate amended soils: method limitations. *Sci.Total Envir*. Elsevier Science BV, Amsterdam, Netherlands, 350:261-272, 2005.