



## Avaliação da solução de dois solos contaminados com Pb e remediados através de estabilização química<sup>(1)</sup>.

**Daniel Ramos Pontoni<sup>(2)</sup>; Jana Daisy Honorato Borgo<sup>(2)</sup>; Rubens Stipp<sup>(3)</sup>; Elen Alvarenga Silva<sup>(4)</sup>; Vander de Freitas Melo<sup>(5)</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> Estudante de graduação do curso de Engenharia Florestal da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. rubens\_stipp@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Doutora em Ciência do solo. UFPR, Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. elenalvarenga@yahoo.com.br; <sup>(5)</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:** O chumbo é um dos principais elementos utilizados pelo homem, o que faz deste um dos principais contaminantes presentes em solos. O presente trabalho tem por objetivo esclarecer e identificar as mudanças 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:Cl de 3:5:1, 4,5:5:1, 6:5:1 e 12:5:1, avaliados em três épocas, por meio de determinação da solução do solo. O efeito do pH ficou restrito aos menores níveis de contaminação e houve decréscimo dos teores de Pb<sup>2+</sup> proporcionalmente ao aumento das doses de P, indicando a estabilização através da formação do mineral cloropiromorfita tanto aos 60 como aos 311 dias com o aumento das doses de P.

**Termos de indexação:** solubilidade de Pb, piromorfita.

### INTRODUÇÃO

O Pb é um dos elementos mais utilizados pelo homem ao longo do tempo, principalmente em função da sua maleabilidade e resistência à corrosão (Alloway, 2013). Juntamente com o Cd, Hg e As 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), e até mesmo formar protocolos de remediação de solos contaminados através desta técnica (Souza, 2012).

Este trabalho visa 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.



## 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 de solo foram secas ao ar e passadas em peneira de nylon com malha de 2 mm para obter a TFSA.

Cerca de 550 g de TFSA foram acondicionadas em sacos plásticos de 2,3 dm<sup>-3</sup>, que constituíram as unidades experimentais. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições em esquema fatorial 2x2x2x4, sendo dois solos, dois níveis de pH (natural e 7,0), duas doses de Pb e quatro doses de P, totalizando 96 unidades experimentais, avaliadas aos 30, 60 e 311 dias de incubação.

Para cada solo (48 sacos plásticos), 24 unidades experimentais 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. Após 30 dias de incubação com as doses de Pb foram retiradas 120 g de amostra para futuras 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 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 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 unidade experimental para avaliações da solução do solo.

Para a avaliação da solução dos dois perfis de solo foi realizada a extração da solução 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 µm de malha e congelada para análises 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 (H <sub>2</sub> O)		5,0	5,0
	Corrigido (H <sub>2</sub> O)		7,0	7,0
<b>Nível de contaminação de 1 vez CMAPb</b>				
	Dose de Pb (mg kg <sup>-1</sup> )		1.580,1	9.429,5
	3:5 (mg kg <sup>-1</sup> )		141,7	845,8
Doses de P <sup>(1)</sup>	4,5:5 (mg kg <sup>-1</sup> )		212,6	1.268,8
	6:5 (mg kg <sup>-1</sup> )		283,4	1.691,5
	12:5 (mg kg <sup>-1</sup> )		566,9	3.383,0
	Dose de Cl <sup>(1)</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )		54,1	322,7
<b>Nível de contaminação de 5 vez CMAPb</b>				
	Dose de Pb (mg kg <sup>-1</sup> )		7.900,3	47.147,3
	3:5 (mg kg <sup>-1</sup> )		708,6	4.228,8
Doses de P <sup>(1)</sup>	4,5:5 (mg kg <sup>-1</sup> )		1.062,9	6.343,1
	6:5 (mg kg <sup>-1</sup> )		1.417,2	8.457,5
	12:5		2.834,4	16.915,0
	Dose de Cl <sup>(1)</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )		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.

Os dados da solução do solo foram analisados estatisticamente pelo programa ASSISTAT Versão 7.5 beta (2010), fazendo-se a análise de homogeneidade através do teste de Bartlett, análise de variância e análise de regressão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Pb<sup>2+</sup> da solução de ambos os solos variaram com as doses de P aos 60 dias de incubação. Para o LV verificou-se efeito entre pH (**Figuras 1 e 2**). Aos 311 dias o comportamento foi semelhante, tendo maior variação no efeito da remediação nas menores doses de P. Entretanto, apesar de apresentar efeito significativo da análise de regressão no menor nível de contaminação aos 60 e 311 dias com o pH 7,0, a variação fica pouco visível devido a escala do gráfico, uma vez que a elevação do pH do solo antes mesmo da aplicação do P favoreceu a remoção do Pb da solução. Para esta avaliação considerou-se a determinação aos 30



dias como dose zero de P, uma vez que esta avaliação foi feita antes da adição das doses de P e Cl.

O efeito quadrático indica que a partir da dose 6 de P (equivalente a relação molar de 6 P : 5 Pb) houve efeito semelhante a maior dose de P na redução do Pb em solução, indicando que esta dose foi suficiente para promover a remediação do solo.

No maior nível de contaminação (Figura 2) verificou-se efeito semelhante das doses crescentes de P para os dois níveis de pH, apresentando efeito quadrático, indicando que a dose 6 de P foi suficiente no processo de estabilização do Pb, mesmo em cenário de elevada contaminação para este solo.

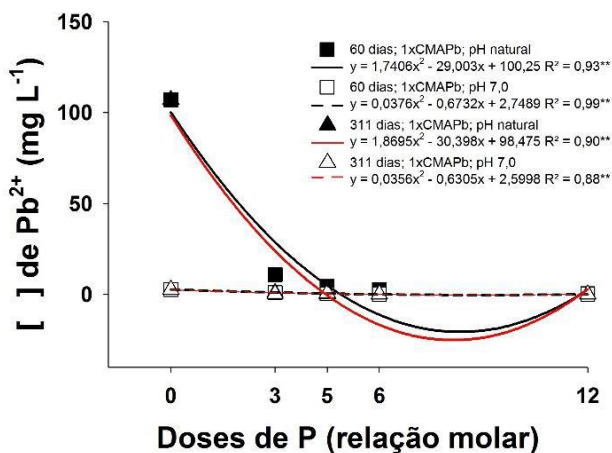


Figura 1. Análise de regressão do teor de  $Pb^{2+}$  na solução de equilíbrio em função das doses de P aos 60 e 311 dias para o Latossolo Vermelho (LV) na dose de 1 vez a CAMPb. A dose zero corresponde a média do teor de  $Pb^{2+}$  aos 30 dias (sem adição de P).

Para o NV aos 60 dias não houve interação entre doses de P e os pH, apenas efeito sobre níveis de contaminação, portanto sendo plotada apenas uma curva para os dois pH (Figuras 3 e 4).

Entretanto, aos 311 foi verificado efeito das doses de P sobre os níveis de contaminação e também sobre os pHs nos dois solos avaliados. Assim, verificou-se efeito do pH apenas ao longo do tempo para este solo, indicando a reação relativamente lenta dos carbonatos, que como bases fracas dissociam lentamente liberando aos poucos o radical OH-para a solução (Alcarde, 1992; Veloso et al., 1992), além de este fato estar associado também ao efeito do tamponamento neste solo muito argiloso. Todavia, para todos os tratamentos foi observado decréscimo quadrático nos níveis de  $Pb^{2+}$  da solução, indicando eficiência do P na estabilização química do chumbo.

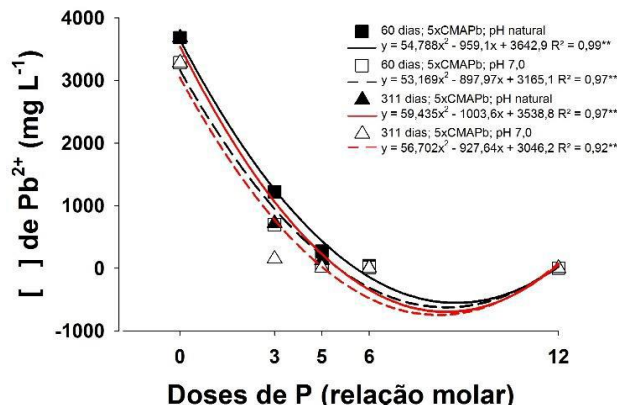


Figura 2. Análise de regressão do teor de  $Pb^{2+}$  na solução de equilíbrio em função das doses de P aos 60 e 311 dias para o Latossolo Vermelho (LV) na dose de 5 vezes a CAMPb. A dose zero corresponde a média do teor de  $Pb^{2+}$  aos 30 dias (sem adição de P).

Para o NV aos 60 dias não houve interação entre doses de P e os pH, apenas efeito sobre níveis de contaminação, portanto sendo plotada apenas uma curva para os dois pH (Figuras 3 e 4).

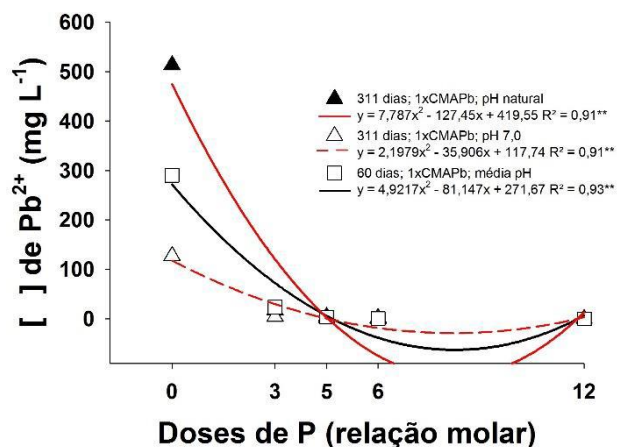
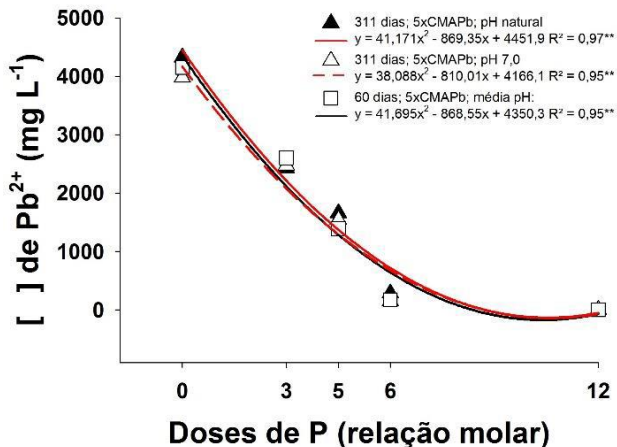


Figura 3. Análise de regressão do teor de  $Pb^{2+}$  na solução de equilíbrio em função das doses de P aos 60 e 311 dias para o Nitossolo Vermelho (NV) na dose de 1 vez a CAMPb. A dose zero corresponde à média do teor de  $Pb^{2+}$  aos 30 dias (sem adição de P).

Entretanto, aos 311 foi verificado efeito das doses de P sobre os níveis de contaminação e também sobre os pHs nos dois solos avaliados. Assim, verificou-se efeito do pH apenas ao longo do tempo para este solo, indicando a reação relativamente lenta dos carbonatos, além de este fato estar associado também ao efeito do tamponamento neste



solo. Todavia, para todos os tratamentos foi observado decréscimo quadrático nos níveis de  $Pb^{2+}$  da solução, indicando eficiência do P na estabilização química do chumbo.



**Figura 4.** Análise de regressão do teor de  $Pb^{2+}$  na solução de equilíbrio em função das doses de P aos 60 e 311 dias para o Nitossolo Vermelho (NV) na dose de 5 vez a CAMPb. A dose zero corresponde a média do teor de  $Pb^{2+}$  aos 30 dias (sem adição de P).

O efeito quadrático da redução do  $Pb^{2+}$  com o aumento das doses de P para este solo indica que a dose equivalente ao dobro da relação molar para a formação da cloropiromorfita (dose 6) foi suficiente para promover a estabilização do chumbo.

## CONCLUSÕES

O processo de estabilização química do Pb foi efetivo. O aumento do pH favoreceu o processo de remediação dos solos ao longo do tempo.

## REFERÊNCIAS

ALCARDE, J. C. Corretivos da acidez dos solos: Características e interpretações técnicas. 2 ed. São Paulo, ANDA, 1992. 26p. (Boletim Técnico, 6)

ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo. Parte II -Aplicações. Viçosa, MG, SBCS, 2009. p.70-129.

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

ASSISTAT 7.5 beta 2010. Disponível em: <<http://www.assistat.com/index.html>>. Acesso em 09 mar. 2015.

CAMARGO, L. A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T.; HORVAT, R. A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um latossolo sob diferentes formas de relevo. I -Mineralogia da fração argila. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.32, p.2269-2277, 2008.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA -EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPS, 2013. 412p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA -EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 2011. 212p.

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.

VELOSO, C.A.C, BORGES, A. L, MUNIZ, A. S., VEIGAS, I. A. de J. M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. A. de J. M. Scientia Agricola, 49:123-128, 1992.