



Uso de lodos de esgoto para remediação de solos com mineralogia contrastante contaminados com Pb ⁽¹⁾.

Giovana Clarice Poggere⁽²⁾; Vander de Freitas Melo⁽³⁾; Beatriz Monte Serrat⁽³⁾; Nilton Curi⁽⁴⁾; Lorena Martins⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

⁽²⁾ Estudante de doutorado do curso de pós graduação em ciência do solo da Universidade Federal de Lavras; Lavras, Minas Gerais; gi.poggere@gmail.com; ⁽³⁾ Professor do departamento de solos e engenharia agrícola da Universidade Federal do Paraná; ⁽⁴⁾ Professor do departamento de solos da Universidade Federal de Lavras; ⁽⁵⁾ Estudante de graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Lavras.

RESUMO: Para verificar a redução de formas de maior solubilidade Pb no solo foi aplicado lodo térmico – LT e lodo caleado - LC em um Cambissolo Húmico (CH – predomínio de caulinita) e um Latossolo Vermelho (LV – predomínio de hematita e gibbsita). Determinou-se a (CMAPb) no solo e nos lodos e contaminou-se amostras de 200 g do CH e do LV com doses equivalentes a CMAPb destes solos. Após 20 dias de incubação, os solos receberam doses de LT e LC necessárias para adsorver zero (controle), meia (T1), uma (T2), duas (T3) e quatro (T4) vezes a CMAPb dos solos. Para acompanhar a dinâmica das formas de Pb após a aplicação dos lodos, os solos foram submetidos a sete extrações sequenciais: Pb-solúvel; Pb-trocável; Pb-precipitado; Pb-matéria orgânica; Pb-óxidos de Fe e Mn; Pb-gibbsita e caulinita e; Pb-residual. No LV foi mais fácil a redução das formas solúveis de Pb pela aplicação de LT. A transferência do Pb solúvel com a aplicação do LT para formas mais estáveis também foi dependente da mineralogia da fração argila dos solos. Para o LV houve aumento dos teores de Pb em formas menos reativas ambientalmente, como as formas Pb-precipitado e Pb-óxidos. A elevação do pH dos solos com a aplicação do LC favoreceu as formas de Pb precipitadas e ligadas especificamente na caulinita. A adição de fração húmica com a aplicação do LT promoveu aumento nos teores de Pb-matéria orgânica.

Termos de indexação: fracionamento de metais; substâncias húmicas; poluição do solo.

INTRODUÇÃO

A disposição final do lodo de esgoto constitui atualmente um dos grandes problemas nos grandes centros urbanos. A grande maioria dos trabalhos com lodo de esgoto avaliou a viabilidade da sua aplicação para fins agrícolas e, ou, testaram as alterações nos níveis de metais pesados nos solos com aplicações a curto, médio e longo prazo desse resíduo. Em solos contaminados o lodo de esgoto

aumenta a formação de complexos insolúveis da matéria orgânica com metais pesados. Alvarenga et al. (2009) aplicaram altas doses de lodo de esgoto em solo de área de mineração contaminado com Pb e encontraram redução expressiva no teor biodisponível desse metal.

Os estudos sobre a utilização do lodo para remediação de solos contaminados com metais pesados são limitados, principalmente, aqueles relacionados às alterações nas formas minerais e orgânicas desses elementos após a aplicação dos lodos. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o uso de lodos de esgotos com baixos teores de Pb e higienizados por dois processos distintos na remediação de solos com mineralogia contrastante contaminados com Pb.

MATERIAL E MÉTODOS

Lodos de Esgoto

O lodo foi coletado na estação de tratamento Atuba-Sul, Curitiba (PR), Brasil e higienizado em laboratório por dois processos: 1) aquecimento da massa por 2 horas a 70°C – lodo térmico (LT) e; 2) adição de cal na proporção de 50% dos sólidos totais do lodo e cura por 30 dias – lodo caleado (LC). Após a higienização, os lodos foram caracterizados (**Tabela 1**).

Tabela 1 - Características químicas do lodo higienizado por temperatura (lodo térmico - LT) e por elevação do pH (lodo caleado - LC)

	pH	ST*	Pb	C	N	C:N	CMAPb
	H ₂ O	%	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹
LT	3,5	47,4	16,4	207	31	7	84.697
LC	8,1	72,4	9,0	171	18	10	nd

*Sólidos totais; CMAPb - capacidade máxima de adsorção de Pb; nd - não determinado (ver explicações no texto).

No LT determinou-se a capacidade máxima de adsorção de chumbo (CMAPb) (Pierangeli et al., 2001). (**Tabela 1**). No LC a CMAPb não foi determinada a pois o elevado pH (8,1) do LC



promoveu a precipitação total do Pb na forma de $Pb(HCO_3)_2$ e $PbCO_3$.

Solos

Foram coletadas amostras do horizonte B de dois solos com mineralogia da fração argila contrastante no estado do Paraná: Cambissolo Húmico (CH), com predomínio de caulinita e; Latossolo Vermelho (LV), com predomínio de hematita + gibbsita (**Tabela 2**). Os solos estavam sob mata nativa e optou-se por coletar apenas o horizonte B para reduzir a interferência da matéria orgânica pedogenética nas reações dos lodos com o Pb. Os métodos e procedimentos para as análises químicas e mineralógicas dos solos foram descritas em Ghidin et al. (2006) e Silva et al. (2008). A determinação da CMAPb dos solos seguiu os mesmos procedimentos descritos para o LT (Pierangeli et al., 2001): CMAPb-CH = 1.772 mg kg⁻¹ e CMAPb-LV = 2.445 mg kg⁻¹.

Tabela 2. Características dos solos, teor de argila e mineralogia da fração argila

Solo	Hor.	Solo			Argila	Mineralogia argila				
		pH H ₂ O	CO	CTC pH 7		Ct	Gb	Gt	Hm	Am
			g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹						
CHd	Bi	5	8,8	6,3	446	683	76	66	ni	9
LV	Bw1	5,2	3,6	8,5	770	294	322	ni	309	38

CO - carbono orgânico; Am - material amorfo; ni - não identificado por difratometria de raios X.

Cerca de 200 g de amostras dos solos secos e moídos foram contaminadas com 10 mL de solução de $Pb(NO_3)_2$, equivalentes a CMAPb de 1.772 e a 2.445 mg de Pb por kg⁻¹ do CH do LV, respectivamente. Após 30 dias de incubação (90% CC) os solos foram novamente secos e moídos. As amostras receberam os lodos de esgoto, cujas doses foram calculadas considerando a CMAPb do LT (84.697 mg kg⁻¹) em quantidade de sólidos totais (ST) necessária para adsorver zero (controle), meia (T1), uma (T2), duas (T3) e quatro (T4) vezes a CMAPb dos solos. Para o CH as doses de lodos foram: 0,0; 20,2; 40,3; 80,6 e 161,3 Mg de ST ha⁻¹ para o LT e de 0,0; 30,5; 61,1; 122,2 e 244,3 Mg de ST ha⁻¹ para o LC. Devido ao maior valor de CMAPb, as doses de lodos aplicadas no LV foram superiores: 0,0; 28,9; 57,8; 115,5; 231,0 Mg de ST ha⁻¹ para o LT e de 0,0; 43,8; 87,5; 175,0 e 350,0 Mg de ST ha⁻¹ para o LC. Após a mistura dos lodos, as amostras de solos receberam água para atingir 90% da capacidade de campo e permaneceram em incubação por 40 dias.

O fracionamento de Pb seguiu metodologia descrita por Duarte et al. (2012), com algumas modificações. Cerca de 2,0 g de amostra de solo foi transferido para tubos de centrífuga com capacidade de 100 mL e submetido ao seguinte método de extração sequencial (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 $Ca(NO_3)_2$ 0,5 mol L⁻¹ (60 min); 3) Fração precipitada: 20 mL de HNO_3 0,02 mol L⁻¹ (60 min); 4) Fração ligada à matéria orgânica: 20 mL de solução contendo H_2O_2 30% (v/v) e HNO_3 0,02 mol L⁻¹ (12 h + banho-maria a 70°C por 30 min); 5) Fração ligada aos óxidos de Fe e Mn: 40 mL de solução contendo oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, ácido oxálico 0,2 mol L⁻¹ e ácido ascórbico 0,1 mol L⁻¹ (4 horas sob proteção da luz); 6) Fração ligada à gibbsita e caulinita: 40 mL de NaOH 1,25 mol L⁻¹ (banho-maria a 75°C por 60 min); 7) Fração residual: 3 mL de HF e 4 mL de HNO_3 concentrados e 1 mL de H_2O_2 (30% v/v) (digestão em microondas).

O teor de Pb de todos os extratos da extração sequencial foi analisado por espectroscopia de absorção atômica de chama.

Tratamento dos dados

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com três repetições. Os dados foram analisados quanto à variância ao nível de 1% de significância ($p < 0,01$) e aplicou-se o teste de comparação de médias Skott- Knott a 5% de significância para cada tipo de solo e lodo em separado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como aspecto geral, o LT e o LC apresentaram elevado potencial de remediação de solos contaminados com Pb pois a capacidade máxima de adsorção (CMAPb) do LT de 84.697 mg Pb por kg de lodo seco é elevada e os lodos apresentaram elevados teores de carbono orgânico (TS - 207 g kg⁻¹ e LS - 171 g kg⁻¹) (**Tabela 1**).

Esse potencial de remediação foi confirmado nas extrações sequenciais do Pb nos solos. Os teores de Pb-solúvel sem a aplicação de lodo (tratamentos controles) foram altos (CH - 430 mg kg⁻¹ e LV - 220 mg kg⁻¹) (**Figura 1a**) e representariam graves riscos ambientais pela facilidade dessa forma do metal atingir a água subterrânea (Duarte et al., 2012).

Em ambos os solos, os lodos foram eficientes em reduzir os teores de Pb solúvel (**Figura 1 a**). A redução dos teores biodisponíveis de metais pesados em solos contaminados após a aplicação



de lodo de esgoto também foi observada por outros autores (Alvarenga et al., 2009). A redução dos teores de Pb solúvel do CH e LV foi mais eficiente com a aplicação do LC pelo efeito adicional de elevação do pH desse material. A aplicação da menor dose de LC para o CH e LV (30,5 e 43,8 Mg ha⁻¹, respectivamente), já seria suficiente para se ter a máxima redução dos teores de Pb solúveis. Parte da redução do Pb solúvel do CH está sendo transferida para formas trocáveis com a aplicação de LT (**Figura 1b**). Na maioria das vezes os valores de pH do CH ficaram acima de 4,0 com a aplicação do LT, o que favoreceu a formação de CTC nos componentes das frações húmicas da matéria orgânica do próprio solo e adicionadas pelo lodo.

Para o LV a máxima elevação do pH com a aplicação do TS (pH 5,2) não foi expressiva ao ponto de alterar o elevado predomínio de cargas positivas sobre negativas nos óxidos de Fe e Al e aumentar a adsorção de Pb. Esses óxidos apresentam pHPCZ entre 7 e 9. A fração argila do LV é composta por 309 e 322 g kg⁻¹ de hematita e gibssita, respectivamente (**Tabela 2**). O Pb adsorvido aos compostos húmicos do LT deve ter sido recoberto pelos óxidos de Fe e Al, o que dificultou a extração do metal na forma trocável com solução de Ca(NO₃)₂. Os dados mostraram vantagem ambiental com a aplicação do LC sobre o LT. Contudo, esse efeito em condições de remediações a campo deve ser constantemente monitorado, pois com o tempo as reações de tamponamento do solo tende a reduzir o pH para seus valores originais (em torno de 5 - **Tabela 2**), o que promove a re-solubilização do Pb-precipitado.

Os teores de Pb-precipitado podem estar superestimados, principalmente no LV. No tratamento controle para esse solo o teor foi de 1690 mg kg⁻¹ (**Figura 1c**). Mesmo usando solução diluída de HNO₃ (0,02 mol L⁻¹) para extração da fase precipitada, os íons H⁺ pode ter deslocado parte do Pb adsorvido especificamente aos óxidos de Fe, Mn e Al. Mesmo tomando amostras do horizonte B, o CH apresentou maiores teores de matéria orgânica que o LV (**Tabela 2**). Essa diferença contribuiu para os maiores teores de Pb-MO no CH em relação ao LV nas amostras que não receberam lodo (controles) (**Figura 1d**). A adição de fração húmica com a aplicação do LT no CH promoveu aumento nos teores de Pb-MO em relação ao controle. Devido a natureza mais forte dessa interação (adsorção específica ou complexação) essa forma de Pb não foi deslocada pelo Ca²⁺ usado na extração prévia da fase trocável. A falta de resposta no aumento do Pb-MO no LV com a aplicação de LT (**Figura 1d**) também pode ser creditada a forte afinidade entre os

compostos húmicos e os óxidos de Fe e Al. A formação de complexos estáveis organo-Pb-minerais no LV também deve ter dificultado a extração de Pb com H₂O₂/HNO₃ (fase orgânica) pela proteção da fase orgânica pela fase mineral. Os teores máximos de Pb ligados especificamente aos minerais da fração argila foram baixos relativos às outras fases da análise sequencial (**Figura 1e e 1f**). Os teores de Pb ligados especificamente à gibssita e caulinita (Pb-Gb/Ka) foram expressivos nos tratamentos com LC no CH. Na última fase da extração sequencial (**Figura 1g**) verificou-se aumento significativo nos teores de Pb-residual com a aplicação do LC no CH.

CONCLUSÕES

O lodo estabilizado por mistura com material corretivo (LC) foi mais eficiente na remediação dos dois solos em relação ao LT.

Devem ser conduzidos estudos específicos com a fração solúvel da matéria orgânica para avaliar a estabilidade desses resíduos nos solos e a longevidade dos seus efeitos de remediação.

AGRADECIMENTOS

As agências FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro na condução dos experimentos.

REFERÊNCIAS

- ALVARENGA, P.; GONÇALVES, A.P.; FERNANDES, R.M. Reclamation of a mine contaminated soil using biologically reactive organic matrices. *Waste Management & Research* 27: 101–111, 2009.
- DUARTE, A.P., MELO V.F., BROWN, G.G., PAULETTI, V. Changes in the forms of lead and manganese in soils by passage through the gut of the tropical endogenic earthworm (*Pontoscolex corethrurus*). *European Journal Soil Biology*, 53, 32-39, 2012.
- GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & COSTA LIMA, J.M.J. Oxisol toposequences developed from basaltic rocks in Paraná State, Brazil: II - Relationship between clay fraction mineralogy and physical soil properties. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:345-357, 2006.
- 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, 2001.
- 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.

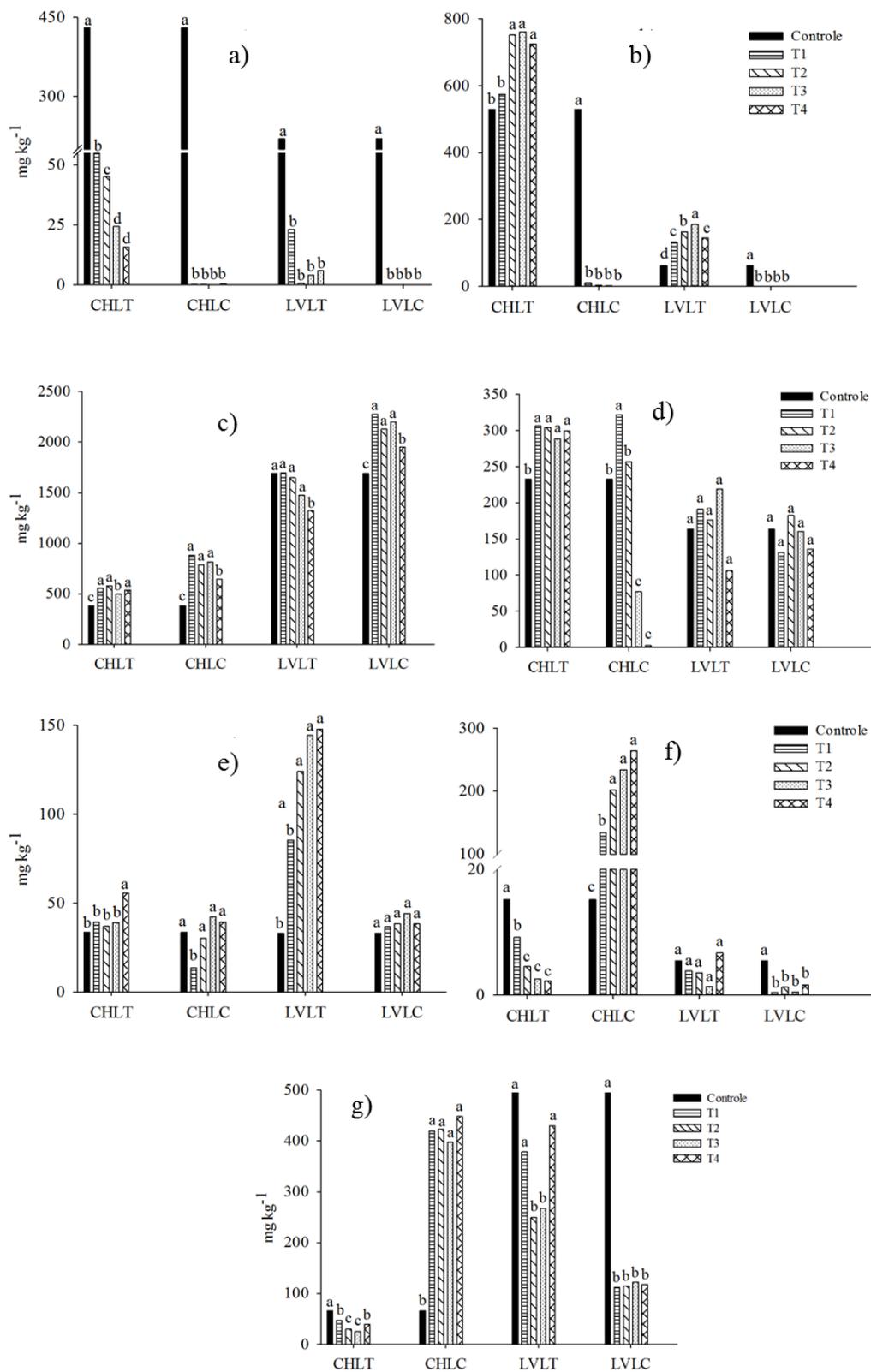


Figura 1. Teores de Pb nas diferentes frações: a) solúvel; b) trocável; c) precipitado; d) ligado a matéria orgânica; e) ligada a óxidos de Fe; f) ligado a caulinita e gibbsita; g) residua. CH= Cambissolo Húmico; LV = Latossolo Vermelho; LT = Lodo Térmico; LC = Lodo Caleado.