



## Fracionamento de Pb em solo contaminado e remediado através de estabilização química<sup>(1)</sup>.

Rubens Dalcomuni Stipp<sup>(2)</sup>; Daniel Ramos Pontoni<sup>(3)</sup>; Jana Daisy Honorato Borgo<sup>(3)</sup>; Maisa dos Santos<sup>(4)</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 segundo autor.

<sup>(2)</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>(3)</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>(4)</sup> Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFPR. Rua dos Funcionários, 1540 – Curitiba – PR – CEP 80035-050. maisa\_agro@yahoo.com.br; <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:** O atual trabalho tem a finalidade de esclarecer a forma de remediação química do solo Latossolo Vermelho (arenito), o solo foi contaminado primeiramente com duas doses de chumbo e corrigidos com fósforo e cloro. O experimento foi realizado com o horizonte A do solo, em esquema fatorial 2x2x4, dois níveis de contaminação de Pb, dois pH e quatro porções de P, avaliado em três períodos diferentes. Houve efeito do pH na redução das formas mais biodisponíveis aos 30 dias. Ao longo do tempo, verificou-se a migração das formas mais lábeis para as frações mais estáveis com o a adição de doses de P. Ao final constatou-se que a estabilização de Pb com P é eficaz.

**Termos de indexação:** piromorfita, adsorção.

### INTRODUÇÃO

O uso do solo para atividades agrícolas e industriais tem como resultante a contaminação do solo por metais pesados, provenientes do descarte acidental ou voluntário de poluentes no solo e água (Santos, 2005). Desta forma, os metais lançados no solo são capazes de ficarem adsorvidos sem apresentar risco, ou serem absorvidos por plantas ou serem lixiviados, ocorrendo risco de contaminar lençóis freáticos e mananciais (HU, 2002 apud Bragato, 2006).

A forte adsorção do Pb pelo solo faz deste um importante reservatório atuando, não apenas, como dreno. 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).

O Pb é considerado um íon determinante de potencial (IDP) (Alleoni et al., 2009) e, desta forma, apresenta elevada reatividade com os oxihidróxidos e argilominerais do solo, independentemente das cargas negativas, formando ligações de esfera

interna através da troca de ligantes com os H dos grupamentos ferrol (Fe-OH) e aluminol (Al-OH). Dentre as formas de Pb adsorvidas, a adsorção de seus produtos de hidrólise, como o  $Pb(OH)^+$ , formam complexos mais fortemente adsorvidos que na forma de íon livre  $Pb^{2+}$  (Alleoni et al., 2009).

Atualmente alguns estudos vêm sendo realizados para avaliar a melhor forma de remediação destes contaminantes no solo, dentre as quais destacam-se a fitorremediação e a estabilização química. A fitorremediação apresenta algumas vantagens como menor custo, melhoria da paisagem, utiliza os mesmos equipamentos que a silvicultura convencional, e para o solo o aumento de porosidade acelerando a ciclagem de nutrientes, porém o tempo em que apareçam os resultados pode ser longo, pois varia entres as espécies. Outra desvantagem é que estas plantas usadas na fitorremediação correm riscos de entrar na cadeia alimentar de alguns animais (Andrade et al., 2007).

O processo de remediação química é simples e barato, pois os equipamentos necessários são simples e fáceis de serem encontrados, porém exige um tempo de monitoramento extenso, em razão de que o processo de estabilização pode se reverter e contaminar novamente o solo (Tavares, 2009).

Diante da importância da remediação de áreas contaminadas o presente trabalho visa avaliar os teores de chumbo presentes em solo com pH distintos e remediado com doses crescentes de P, avaliado em três períodos diferentes, através do fracionamento químico do Pb.

### MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se amostra deformada do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV) de textura média (desenvolvido de arenito, Fm. Caiuá) no Terceiro Planalto Paranaense. A amostra foi seca ao ar e passada em peneira de 2 mm para obter a TFSA.



As amostras de TFSA (550 g) foram acondicionadas em sacos plásticos de  $2,3 \text{ dm}^{-3}$ , que constituíram as UEs. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições em esquema fatorial  $2 \times 2 \times 4$ , sendo dois níveis de pH (natural e 7,0), duas doses de Pb e quatro doses de P, totalizando 48 UEs, avaliadas aos 30, 60 e 311 dias de incubação.

Das 48 UEs (16 tratamentos), 24 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. A umidade do solo foi mantida à 90% da capacidade de campo (CC) a fim de propiciar a continuidade das reações no solo.

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  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e NaCl, respectivamente (**Tabela 1**).

**Tabela 1.** Doses aplicadas de Pb, P e Cl no horizonte A de um Latossolo Vermelho desenvolvido de arenito.

		Doses	
pH	Natural	( $\text{H}_2\text{O}$ )	5,0
	Corrigido	( $\text{H}_2\text{O}$ )	7,0
<b>Nível de contaminação de 1 vez CMAPb</b>			
	Dose de Pb	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1.580,1
	3:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	141,7
Doses de P <sup>(1)</sup>	4,5:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	212,6
	6:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	283,4
	12:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	566,9
	Dose de Cl <sup>(1)</sup>	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	54,1
<b>Nível de contaminação de 5 vez CMAPb</b>			
	Dose de Pb	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	7.900,3
	3:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	708,6
Doses de P <sup>(1)</sup>	4,5:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1.062,9
	6:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	1.417,2
	12:5	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	2.834,4
	Dose de Cl <sup>(1)</sup>	( $\text{mg kg}^{-1}$ )	270,4

<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.

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 análise total de Pb utilizou-se uma adaptação do método 3052 da United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1996). Foram tomadas aproximadamente 0,3000 g de amostra de solo seco, colocadas em frascos de reação de 80 mL, com 4 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, 3 mL de HF concentrado e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v). Os frascos foram fechados e acondicionados em forno de microondas da marca Milestone (modelo Ethos One), e sofreram uma programação de  $200^\circ\text{C}$ , com rampa de aquecimento de 10 minutos, e 1000 W de potência. Após filtragem, determinou-se os teores de Pb em Espectrofotômetro de Absorção Atômica com chama (EAA). Este procedimento foi realizado aos 30, 60 e 311 dias.

O fracionamento químico de Pb do solo foi realizado com base no método descrito por Mann & Ritchie (1993) e Gomes et al. (1997), em sete etapas. Foram elas: (1) solúvel – extraída com 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  ultra pura e agitação por 30 minutos; (2) trocável – extraído com 20 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , agitação por 60 minutos; (3) precipitado - extraído com 20 mL de  $\text{HNO}_3$  0,02 mol  $\text{L}^{-1}$ , agitação por 60 minutos; (4) matéria orgânica - repouso por 60 min, banho-maria a  $80^\circ\text{C}$  por 120 min; (5) óxidos de Fe - oxalato de amônio 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  + ác. oxálico 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  + ác. ascórbico 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , agitação por 240 min no escuro; (6) Gibbsita e Caulinita (Gb + Ct) - NaOH 1,25 mol  $\text{L}^{-1}$ , Banho-maria a  $80^\circ\text{C}$  por 60 min; (7) residual -  $\text{HNO}_3$  concentrado + HF concentrado +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v), digestão em forno microondas a  $200^\circ\text{C}$  e filtração. Ao final das etapas 1 a 6 as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por 10 min para coleta dos extratos.

Para o fracionamento foram tomados 2,000 g de amostra de solo seca em estufa ( $40^\circ\text{C}$  por 12 h) adicionados em tubos de centrifuga de 100 mL. Para controlar a redução de massa das amostras durante as extrações os resíduos parciais foram lavados para remoção do excesso de sais com  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e pesados após secagem em estufa ( $40^\circ\text{C}$  por 12 h). Os teores de Pb em todos os extratos foram determinados em EAA. Este procedimento foi realizado nas amostras coletadas aos 30 (apenas Pb), 60 (Pb + P) e 311 (Pb + P) dias de incubação.

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

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do fracionamento químico do Pb bem como a distribuição do elemento nos diversos sítios de adsorção das partículas reativas do solo estão apresentados na **tabela 2**.



Para o Pb ligado as formas mais lábeis e de maior mobilidade e reatividade ambiental (frações solúvel e trocável) houve efeito negativo dos níveis de contaminação (doses de Pb) e positivo do aumento do pH. Quanto aos níveis de contaminação, verificou-se maior decréscimo dos teores de Pb nestas frações com o aumento do pH nas menores doses de Pb (1 vez CMAPb), indicando pouca eficiência na estabilização do Pb apenas com a elevação do pH em solos supersaturados do contaminante (dose de 5 vezes a CMAPb), os quais nestes casos, permaneceram nas frações mais biodisponíveis. A fração ligada a precipitados apresentou aumento com elevação do pH no menor nível de contaminação indicando provável formação de precipitados pouco solúveis como carbonatos, fosfatos e hidróxidos (Amaral Sobrinho et al., 2009).

Aos 60 dias verificou-se redução dos teores de Pb chumbo com aumento das doses de P nas frações consideradas mais biodisponíveis (solúvel, trocável e precipitado) em relação aos 30 dias (sem adição de P). Ao comparar as mesmas frações entre 311 e 60 dias notou-se que, de maneira geral, houve decréscimo nestas frações com efeito mais evidente das doses de P.

A fração MO aos 60 dias houve a elevação no valor de Pb se comparado aos 30 dias, indicando redistribuição das frações. Aos 311 dias notou-se um decréscimo no valor de Pb em todos os tratamentos, se comparado aos 60 dias, o que indica que após a adição de P o Pb migrou das frações mais biodisponíveis para frações mais estáveis. A fração ligada a gibbsita e caulinita apresentou comportamento semelhante, entretanto o decréscimo aos 311 dias foi pouco expressivo em relação aos 60 dias. Na fração Ox. Fe aos 60 dias verificou-se, de maneira geral, aumento dos teores de Pb, nesta mesma fração aos 300 dias percebeu-se que em todos os tratamentos houve o aumento de valor de Pb, em relação aos 60 dias. As frações ligadas a ox.Fe e Gibbsita + caulinita representam o Pb mais fortemente retido por meio de troca de ligantes nos grupamentos ferrol e aluminol (Alleoni et al, 2009; Amaral Sobrinho et al., 2009).

Na fração residual aos 311 dias notou-se o aumento de Pb em relação aos 30 dias e aos 60 dias, indicando migração das frações mais lábeis. Logo, o expressivo aumento da participação desta fração ao longo do tempo, resistindo a extrações seletivas sucessivas, indica que o Pb formou precipitados de elevada estabilidade, que é o caso da cloropirromorfita (Lindsay, 1979).

Desta forma foi possível constatar que as doses de P obtiveram efeitos na remediação do solo contaminado com chumbo, mostrando que o processo de remediação química com P é efetivo.

## CONCLUSÕES

O efeito do pH restringiu-se ao menor nível de contaminação. Houve continuidade das reações ao longo do tempo (ao menos 281 dias).

O processo de estabilização química foi efetivo especialmente na maior dose de P.

## REFERÊNCIAS

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, SBCS, 2009. p.70- 129.

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

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M.; LÃ, O.R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. (ed). Química e Mineralogia do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.2 - p.249-312.

ANDRADE, J.C. M; TAVARES, S.R.L; MAHLER, C.F., 2007, Fitorremediação: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. São Paulo. Oficina de Textos. 2007. 176p.

BRAGATO, M. Tratamento "in-situ" de solo contaminado por derivado de Petróleo e Metais. 2006. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 194p.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, G.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. R. Bras. Ci. Solo, 21:543-551, 1997.

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.

MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. Austr. J. Soil Res., 31:255-270, 1993.

SANTOS, G. C. G. dos. Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sobre cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Tese de doutorado, Esalq, 2005.

TAVARES, S.R.deL. Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos. 2009. Tese (doutorado) COPPE – UFRJ. 371p.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996. Disponível

em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em março de 2014.

**Tabela 2.** Teores médios de Pb total e teores médios obtidos nas extrações sequenciais dos 32 tratamentos aos 30, 60 e 311 dias para os dois solos com geologia distinta do terceiro planalto paraense.

Avaliação <sup>(1)</sup>	Tratamentos	Solúvel	Trocável	Precipitado	Matéria orgânica	Óx. Fe	Gibbsita e caulinita	Residual
		mg kg <sup>-1</sup>						
Aos 30 dias	1 (1xCMAPb; pH natural)	18,6	308,6	324,9	86,0	164,6	14,8	12,2
	2 (1xCMAPb; pH natural)	18,0	288,4	408,3	81,7	159,0	16,2	15,2
	3 (1xCMAPb; pH natural)	18,2	244,2	341,6	91,2	173,1	15,3	10,9
	4 (1xCMAPb; pH natural)	18,0	237,5	224,7	85,2	161,7	12,8	10,5
	5 (1xCMAPb; pH 7,0)	2,0	48,6	582,7	107,0	181,6	22,2	26,6
	6 (1xCMAPb; pH 7,0)	2,0	49,9	534,2	105,5	189,5	26,6	28,6
	7 (1xCMAPb; pH 7,0)	1,8	43,9	520,6	113,7	175,5	21,0	33,7
	8 (1xCMAPb; pH 7,0)	2,2	46,0	444,8	114,3	174,1	24,2	25,3
	9 (5xCMAPb; pH natural)	5.164,4	1.371,1	1.812,8	141,4	201,2	66,9	60,6
	10 (5xCMAPb; pH natural)	5.248,3	1.303,1	1.685,8	130,9	216,9	62,6	74,7
	11 (5xCMAPb; pH natural)	4.843,7	1.492,6	1.828,9	122,0	207,1	70,2	66,5
	12 (5xCMAPb; pH natural)	5.070,1	1.455,4	1.504,2	116,0	203,5	67,9	70,2
	13 (5xCMAPb; pH 7,0)	3.238,6	1.372,7	1.367,1	180,1	224,0	159,4	118,7
	14 (5xCMAPb; pH 7,0)	3.807,9	1.328,0	1.426,2	199,7	196,7	165,6	94,9
	15 (5xCMAPb; pH 7,0)	3.791,0	1.306,2	1.337,1	183,3	182,6	166,6	148,0
	16 (5xCMAPb; pH 7,0)	3.749,8	1.280,3	1.143,1	172,0	196,6	123,6	105,0
Aos 60 dias	1 (1xCMAPb; pH natural; P 3)	4,5	140,3	8,4	698,5	269,8	326,9	138,4
	2 (1xCMAPb; pH natural; P 4,5)	4,0	52,1	14,2	1.114,5	253,2	486,1	231,5
	3 (1xCMAPb; pH natural; P 6)	5,2	30,3	68,7	1.249,5	286,6	479,9	182,4
	4 (1xCMAPb; pH natural; P 12)	6,2	9,5	91,8	1.414,3	276,2	423,7	110,0
	5 (1xCMAPb; pH 7,0; P 3)	7,5	15,1	220,7	1.406,4	426,3	282,9	104,0
	6 (1xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	5,0	7,3	228,2	1.680,9	296,6	262,0	72,9
	7 (1xCMAPb; pH 7,0; P 6)	7,7	2,8	122,5	1.625,4	325,3	296,5	119,5
	8 (1xCMAPb; pH 7,0; P 12)	5,3	2,2	99,0	1.561,9	253,4	362,2	127,0
	9 (5xCMAPb; pH natural; P 3)	505,3	685,9	170,8	1.670,2	168,9	3.554,1	452,9
	10 (5xCMAPb; pH natural; P 4,5)	168,3	391,6	118,9	1.856,7	151,8	3.551,2	419,6
	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	50,5	200,5	95,1	1.408,6	246,7	4.486,5	409,8
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	5,0	19,2	22,2	1.565,3	277,7	4.565,9	392,4
	13 (5xCMAPb; pH 7,0; P 3)	257,2	625,3	177,6	1.591,6	241,0	3.882,9	264,4
	14 (5xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	42,1	203,7	230,4	1.467,9	246,2	4.155,8	330,5
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	21,8	73,3	68,9	1.350,1	248,4	3.941,6	359,5
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	12,0	11,8	51,0	1.346,6	303,7	4.034,2	506,3
Aos 311 dias	1 (1xCMAPb; pH natural; P 3)	2,3	156,0	nd	0,4	330,8	533,5	393,0
	2 (1xCMAPb; pH natural; P 4,5)	1,2	58,2	0,0	0,0	362,5	537,6	256,9
	3 (1xCMAPb; pH natural; P 6)	1,8	37,0	nd	0,0	369,2	460,1	525,7
	4 (1xCMAPb; pH natural; P 12)	2,3	9,5	0,5	1,1	299,2	355,2	468,4
	5 (1xCMAPb; pH 7,0; P 3)	1,0	63,3	32,5	14,7	292,1	442,3	126,2
	6 (1xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	1,4	27,2	10,0	2,5	331,4	454,4	160,1
	7 (1xCMAPb; pH 7,0; P 6)	2,0	8,5	6,2	0,0	342,8	423,1	154,2
	8 (1xCMAPb; pH 7,0; P 12)	3,6	2,6	0,5	0,8	345,9	441,8	98,2
	9 (5xCMAPb; pH natural; P 3)	805,7	468,1	6,1	138,8	376,7	2.258,0	1.599,0
	10 (5xCMAPb; pH natural; P 4,5)	261,5	303,8	nd	28,9	370,0	1.694,7	1.084,6
	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	28,3	138,2	nd	33,3	355,7	1.714,9	1.168,6
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	5,0	24,6	nd	3,6	340,1	1.819,4	1.473,8
	13 (5xCMAPb; pH 7,0; P 3)	131,9	551,8	12,8	160,6	336,2	2.447,7	3.282,8
	14 (5xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	20,5	144,6	0,5	14,3	347,7	2.525,4	4.982,8
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	9,8	59,3	0,2	nd	343,9	1.825,4	2.415,5
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	0,5	7,5	0,2	13,3	329,8	3.591,4	4.651,0

(1) Dias de incubação com Pb.