



Ministério da Saúde

FIOCRUZ

Fundação Oswaldo Cruz

Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

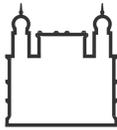


**COMPORTAMENTO DO CHUMBO EM LATOSSOLOS
APÓS APLICAÇÃO DE ROCHA FOSFATADA
BRASILEIRA: SUBSÍDIO PARA REMEDIAÇÃO
AMBIENTAL DE ÁREAS CONTAMINADAS**

por

Maria Luiza Félix Marques Kede

Rio de Janeiro / Março 2006



Ministério da Saúde

FIOCRUZ

Fundação Oswaldo Cruz

Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca



COMPORTAMENTO DO CHUMBO EM LATOSSOLOS APÓS APLICAÇÃO DE ROCHA FOSFATADA BRASILEIRA: SUBSÍDIO PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL DE ÁREAS CONTAMINADAS

Dissertação submetida a banca examinadora
como requisito parcial para obtenção do
título de mestre em ciência na área de
Saúde Pública.

Prof. Dr. Alexandre Malta Rossi

Prof. Dr. Daniel Vidal Perez

Prof. Dr. Josino Costa Moreira. - Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino – Orientador

Dr^a Elena Mavropoulos de Oliveira Tude

Dr. Paulo Rubens G. Barrocas

Rio de Janeiro / Março 2006

Catlogação na fonte
Centro de Informação Científica e Tecnológica
Biblioteca da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

K25c Kede, Maria Luiza Félix Marques
Comportamento do chumbo em latossolos após
aplicação de rocha fosfatada brasileira: subsídio para
remediação ambiental de áreas contaminadas. / Maria
Luiza Félix Marques Kede. Rio de Janeiro: s.n., 2006.
xi, 68 p., il., tab., graf.

Orientador: Moreira, Josino Costa
Bertolino, Luiz Carlos

Dissertação de Mestrado apresentada à Escola
Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

1.Chumbo. 2.Poluição do solo. 3.Tratamento do solo.
4.Fosfatos. I.Título.

CDD - 20.ed. - 363.7384

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram para que a realização deste trabalho fosse possível e, em especial, gostaria de agradecer:

- Ao prof. Bertolino e ao prof. Josino pela orientação e apoio.
- Ao prof. Alexandre Rossi pela realização dos experimentos em seu laboratório.
- Aos colegas do CBPF Silvia, Ana Paula, Priscila, Marcelo e principalmente a Elena e a Nilce pelo incentivo, ao grande auxílio nos experimentos e pela amizade.
- Ao prof. Daniel Perez da EMBRAPA pelo apoio, sugestões e as exaustivas discussões.
- A técnica Viviane da EMBRAPA pela realização das leituras de chumbo no ICP e ao Gilson por permitir que usássemos sua sala para a realização de experimentos.
- Aos técnicos Carla, Márcia e Felipe da COPPE (UFRJ) pelas análises do MEV.
- Ao professor Darcílio e a bióloga Danielly da FIOCRUZ pela realização dos testes ecotoxicológicos.

RESUMO

O chumbo é um metal tóxico, amplamente disseminado no ambiente e capaz de causar efeitos danosos à saúde. No Brasil, vários sítios contaminados por este metal têm sido descobertos. As interações de populações humanas com estes sítios constituem um grande problema de saúde pública e assim torna-se necessário e urgente que sejam desenvolvidas metodologias eficientes e baratas de remediação destes ambientes contaminados. A utilização de rochas fosfatadas para esta finalidade tem sido proposta.

Este estudo foi realizado com o objetivo de analisar a eficiência do método de remediação aplicando rocha fosfatada em solos artificialmente contaminados com chumbo. Para isto, um Latossolo Amarelo (LA) e outro Latossolo Vermelho (LV), dois solos brasileiros típicos, foram contaminados artificialmente com nitrato de chumbo e usados para a realização de experimentos em laboratório. Com exceção dos controles (T0), os solos foram tratados com diferentes formas de fosfatos: H_3PO_4 (T1), rocha fosfatada (T2) e uma mistura de H_3PO_4 e rocha (T3) sempre numa razão molar P/Pb de 6:1 para os três tratamentos. Decorridos 60, 120 e 270 dias de tratamento, alíquotas dos solos foram analisadas para pH, mobilidade do chumbo (TCLP), extração seqüencial e após 460 dias foi feito o teste ecotoxicológico com *Daphnias pulex*.

Em todos os solos tratados verificou-se redução da concentração de chumbo na solução de TCLP em relação aos controles. A ordem de redução da concentração do chumbo foi $T1 > T3 > T2$. Os resultados do T1 para o LA ficaram abaixo do nível regulatório estipulado pela EPA. Análises de extração seqüencial mostraram que o tratamento com H_3PO_4 (T1) foi o mais eficiente na transferência do chumbo da fração não residual para a fração residual. O T2 foi o tratamento menos efetivo.

Embora todas as amostras ainda apresentassem toxicidade para *Daphnia*, observou-se grande diminuição naquelas tratadas com fosfatos (T1, T2 e T3).

ABSTRACT

There are many Pb contaminated sites in Brazil. The continuous exposition to this metal can cause several damage effects to human and animal health. To remediate these lead contaminated sites, phosphates have been used in order to reduce the lead solubility and consequently its bioavailability. To understand the influence of soil and chemical parameters involved in this treatment, this work was carried out.

Samples of two Brazilian representative soils i) Latossolo Amarelo (LA) e ii) Latossolo Vermelho (LV) were both artificially contaminated with lead nitrate (except the controls - T0) and treated with phosphates: H_3PO_4 (T1), phosphate rock-PR (T2) and a mixture of H_3PO_4 with PR (T3). In all cases, a molar ratio P/Pb of 6:1 was used. After 60, 120 and 270 days samples were withdrawn in order to determine the mobility and bioavailability of lead. Sequential extraction, toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and pH were evaluated. After 460 days ecotoxicology test with *Daphnia pulex* was performed.

Reduction of Pb concentration in TCLP solutions for all treated soils was observed. The order of efficiency was $T1 > T3 > T2$. The T1 results for LA soil were below the regulatory limit established by EPA.

Sequential extraction analyses showed that the lead was transferred from the most available fraction to the residual one. Lead was only possible to observe from MEV/ EDS analysis for LA soil. The high contents iron oxide and organic matter seems to interfere with the remediation process.

Although the treated soils have shown some toxicity to *Daphnia pulex*, the results showed that the phosphate treatments were efficient in reducing lead bioavailability in soil.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Estudos realizados com rocha fosfatada	4
1.2. Solo, Chumbo e Saúde	5
1.2.1. Contaminação por Chumbo e Saúde.....	5
1.2.2. Solos.....	7
1.2.3. Classificação dos Solos	9
1.2.4. Comportamento dos Metais no Solo.....	11
2. OBJETIVOS	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1. Metodologia Experimental	13
3.2. Classificação e Características dos Solos e da Rocha Fosfatada.....	15
3.3. Avaliação Química, Ecotoxicológica e Mineralógica da Mobilidade do Chumbo nos Solos Contaminados.	18
3.3.1. pH dos Solos.....	18
3.3.2. Teste de Mobilidade do Metal TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure).....	19
3.3.3. Teste Ecotoxicológico com <i>Daphnias pulex</i>	19
3.3.4. Fracionamento Químico das Amostras do Solo	23
3.4. Métodos Analíticos	26
3.5. Métodos Estatísticos	26
4. RESULTADOS	27
4.1. pH dos solos	27
4.2. Teste de mobilidade do metal TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)	28
4.3. Teste ecotoxicológico com <i>Daphnias pulex</i>	35
4.4. Fracionamento químico das amostras do solo.....	38
5. CONCLUSÕES.....	56

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
7. ANEXOS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Solubilidade de vários óxidos de chumbo, carbonatos e sulfatos quando SO_4^{2-} e Cl^- estão 10^{-3} M e CO_2 é 0,003 atm ou como especificado ¹²	3
Figura 1.2. A solubilidade de vários silicatos de chumbo e fosfatos comparados a PbCO_3 (cerussita) quando os fosfatos são controlados por várias fases sólidas como indicado e CO_2 (g) é 0,003 atm ¹²	3
Figura 1.3. Tendência na mobilidade dos metais influenciados pelo pH do solo –linhas tracejadas representam solo mineral ⁴⁵	9
Figura 3.1. Vasos contendo solos contaminados com Pb, em primeiro plano Latossolo Vermelho e ao fundo Latossolo Amarelo.	13
Figura 3.2. Detalhe dos solos contaminados, à esquerda Latossolo Amarelo e a direita Latossolo Vermelho.	14
Figura 3.3. Coleta de amostra para análise após os tratamentos nos tempos de 60, 120 e 270 dias.	15
Figura 3.4. Difractogramas de raios-X das amostras peneiradas (R1 <0,074; R2 0,074 – 0,125; R3 0,125 – 0,177; R4 0,177 – 0,210; R5 0,210 – 0,250; R6 > 0,250; R7 <0,210 e R8 rocha bruta).	17
Figura 3.5. <i>Daphnia pulex</i> , microcrustáceo de água doce denominado popularmente de pulga d’água ⁴⁶	20
Figura 3.6. Cultura de <i>Daphnias pulex</i>	22
Figura 3.7. Soluções teste, em várias concentrações, contendo 10 <i>Daphnias</i> em cada becher.	23
Figura 3.8. Fluxograma com as etapas e os reagentes utilizados na extração sequencial segundo Tessier.	25
Figura 4.1. Valores do pH do Latossolo Amarelo (A) e Latossolo Vermelho (B) antes da contaminação (A/C), depois da contaminação com chumbo (D/C), 60, 120 e 270 dias após os tratamentos.	28
Figura 4.2. Concentração de Pb após extração por TCLP 60, 120 e 270 dias após a realização dos tratamentos. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey.	34
Figura 4.3. Relação dose-resposta nos solos LA (A) e LV (B) considerando diferentes doses (concentrações da solução-teste).	38
Figura 4.4. Extração sequencial 60 dias após a realização dos tratamentos (T0 – solo sem tratamento; T1 H_3PO_4 ; T2 –rocha; T3 $-\text{H}_3\text{PO}_4$ e rocha).	45

Figura 4.5. Extração seqüencial 120 dias após a realização dos tratamentos (T0 – solo sem tratamento; T1 H ₃ PO ₄ ; T2 –rocha; T3 –H ₃ PO ₄ e rocha).	50
Figura 4.6. Extração seqüencial 270 dias após a realização dos tratamentos (T0 – solo sem tratamento; T1 H ₃ PO ₄ ; T2 –rocha; T3 –H ₃ PO ₄ e rocha).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Tratamentos dos solos com fontes de fósforo diferentes.	14
Tabela 3.2. Características físicas e químicas dos solos LA e LV utilizados neste trabalho.	16
Tabela 3.3. Composição química da rocha fosfatada.	18
Tabela 3.4. Exemplo da determinação do FTD ³⁷	21
Tabela 4.1. Significâncias do TCLP entre as coletas, os solos, os tratamentos e as interações.	29
Tabela 4.2. Médias da recuperação de Pb por TCLP considerando os tempos de coletas	30
Tabela 4.3. Médias das concentrações de Pb para os solos	30
Tabela 4.4. Médias das concentrações de Pb considerando os tratamentos.....	31
Tabela 4.5. Médias das concentrações de Pb considerando a interação solo x coleta....	31
Tabela 4.6. Médias das concentrações de Pb para a interação tratamento x coleta.....	32
Tabela 4.7. Médias das concentrações de Pb para a interação solo x tratamento.	32
Tabela 4.8. Médias das concentrações de Pb para a interação o solo x tratamento x coleta.....	33
Tabela 4.9. Caracterização físico-química das soluções antes da execução dos testes. .	36
Tabela 4.10. Fator de toxicidade das soluções-teste.	36
Tabela 4.11. Fontes de variação utilizadas nas análises de variância.	39
Tabela 4.12. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento dias após a adição de fosfatos.	60
Tabela 4.13. Médias das concentrações de Pb nos solos (coleta1).....	40
Tabela 4.14. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos (coleta 1).....	41
Tabela 4.15. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) (coleta 1)	42
Tabela 4.16. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento dias após a adição de fosfatos (coleta 2).....	120
Tabela 4.17. Médias das concentrações de Pb nos solos (coleta 2).....	45
Tabela 4.18. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos (coleta 2).....	46
Tabela 4.19. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) (coleta 2)	47
Tabela 4.20. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento dias após a adição de fosfatos.	270
	50

Tabela 4.21. Médias das concentrações de Pb nos solos (coleta 3).....	51
Tabela 4.22. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos (coleta 3).....	52
Tabela 4.23. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) (coleta 3).....	53
Tabela 7.1. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem.....	62
Tabela 7.2. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem	62
Tabela 7.3. Médias das concentrações de Pb nos solos através da transformação dos dados em percentagem.....	62
Tabela 7.4. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos	62
Tabela 7.5. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem.....	64
Tabela 7.6. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) através da transformação dos dados em percentagem.....	64
Tabela 7.7. Médias das concentrações de Pb nos solos através da transformação dos dados em percentagem.....	64
Tabela 7.8. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos através da transformação dos dados em percentagem	64
Tabela 7.9. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem.....	66
Tabela 7.10. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem	66
Tabela 7.11. Médias das concentrações de Pb nos solos através da transformação dos dados em percentagem.....	66
Tabela 7.12. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos através da transformação dos dados em percentagem	66
Tabela 7.13. Média do chumbo recuperado, 60 dias após aplicação dos fosfatos, através da extração seqüencial	68
Tabela 7.14. Média do chumbo recuperado, 120 dias após aplicação dos fosfatos, através da extração seqüencial.	68
Tabela 7.15. Média do chumbo recuperado, 270 dias após aplicação dos fosfatos, através da extração seqüencial.	68

1. INTRODUÇÃO

Metais tóxicos são encontrados naturalmente no solo, normalmente em baixas concentrações como resultado do intemperismo e outros processos pedogenéticos que agem sobre a rocha, material parental de onde o solo está se desenvolvendo. Tais metais podem também ser classificados como elementos traços quando ocorrem em baixas concentrações. Entretanto, estas concentrações podem ser modificadas ao longo do tempo por processos biogeoquímicos e pedogenéticos, mas, principalmente pela ação antrópica.

Dentre estes metais, o chumbo possui um tempo de permanência no solo bastante longo quando comparado com outros poluentes ambientais¹. Este elemento pode permanecer relativamente imóvel devido à baixa solubilidade de suas formas químicas comumente encontradas nos solos, entretanto sua mobilidade depende da dissolução dos particulados na água e é determinada por vários processos. Em solução, o chumbo pode ser lixiviado através do perfil do solo, imobilizado por microorganismos, sofrer precipitação, sorção ou interações de trocas iônicas com elementos do solo, tais como a argila, ou fixar-se em outros componentes como a matéria orgânica.

Vários fatores são importantes para avaliar-se à mobilidade do chumbo no solo. Dentre estes pode-se citar o pH, a textura do solo, a concentração e o tipo do argilomineral, o percentual de matéria orgânica, as concentrações e tipos de cátions e ânions presentes e a drenagem².

Embora tenham sido empregados muitos esforços para reduzir a exposição humana ao chumbo, através de regulamentações, por exemplo, retirando-o da gasolina e também das tintas, a exposição ainda persiste.

Estudos sobre a presença de metais tóxicos no ambiente (chumbo, níquel, cádmio, cobre, mercúrio entre outros) têm indicado que muitas áreas próximas aos aglomerados urbanos, minas ou rodovias apresentam altas concentrações desses elementos principalmente em solos.

Elevadas concentrações de chumbo têm sido constatadas em vários tipos de solo e devido as suas propriedades bioquímico-fisiológicas sobre os organismos vivos esse metal pode ser incorporado ameaçando a saúde dos ecossistemas. Vários são os mecanismos que contribuem para a entrada do chumbo no organismo humano como, por exemplo, a ingestão acidental de solo contaminado que é a principal via de contaminação de crianças³. A exposição ao chumbo durante a gravidez e a infância precoce pode acarretar sérios problemas no desenvolvimento do sistema nervoso central

que é demasiadamente suscetível à toxicidade desse metal. Estes efeitos neurológicos e comportamentais decorrentes da exposição ao chumbo têm sido amplamente relatados⁴.

Estudos epidemiológicos têm mostrado que níveis de chumbo no sangue de crianças residindo em áreas contaminadas por este metal, são mais elevados do que crianças vivendo em áreas contaminadas com rejeitos de minas, mesmo quando as concentrações são similares. Isto mostra que as diferenças na fonte poluidora e conseqüentemente nas espécies do chumbo presentes no ambiente são mais importantes do que a concentração total do metal⁵. Sendo assim, para minimizar os efeitos adversos dos impactos do chumbo sobre a biota deve-se proceder para que este elemento se torne bioindisponível.

Medidas utilizadas para esta finalidade procuram diminuir a solubilidade e a biodisponibilidade preferencialmente sem ter a necessidade de removê-lo do solo. Estudos mostram que a presença de fosfato no solo em quantidade suficiente reduz a solubilidade do chumbo em água⁶⁻⁸. Por essa razão, rochas fosfatadas [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$] têm sido utilizadas no tratamento de solos como fonte de fósforo para reduzir a solubilidade do chumbo, demonstrando alta eficiência em imobilizá-lo. Acredita-se que isto se deve à dissolução da rocha seguida da precipitação do PbHA como fluorpiromorfita [$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$], hidroxipiromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] ou cloropiromorfita [$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]. A precipitação destas fases (mais estáveis) pode ocorrer rapidamente dependendo das concentrações de íons de Cl^- , F^- e OH^- e da presença em quantidade adequada de chumbo e fósforo^{5,9-11}.

A eficiência da imobilização do chumbo pode ter como fator limitante o pH, pois sua conversão para estas formas ambientalmente mais estáveis ocorre mais rapidamente em pH ácido. Algumas vezes o pH do solo deve ser corrigido para que a imobilização seja mais eficiente. O ácido fosfórico (H_3PO_4) tem sido usado para acidificar os solos e também como estratégia de remediação *in situ*^{9,11}.

As solubilidades dos óxidos, carbonatos e sulfatos estão representados na Figura 1.1. Os óxidos PbO (amarelo) e PbO (vermelho) são os minerais mais solúveis. Dos minerais incluídos o PbO_4 (anglesita) é o mais estável com pH 6, enquanto PbO_3 (cerussita) é mais estável para valores de pH elevados. O hidróxido $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{C})$ é considerado mais estável a pH 8. As alterações na inclinação e a variação nas linhas de solubilidade para os diversos minerais refletem as razões de Pb/SO_4 , Pb/Cl , Pb/CO_3 presentes nesses minerais¹². Na Figura 1.2. observam-se numerosas formações de minerais fosfatados. A cerussita é incluída somente para comparação.

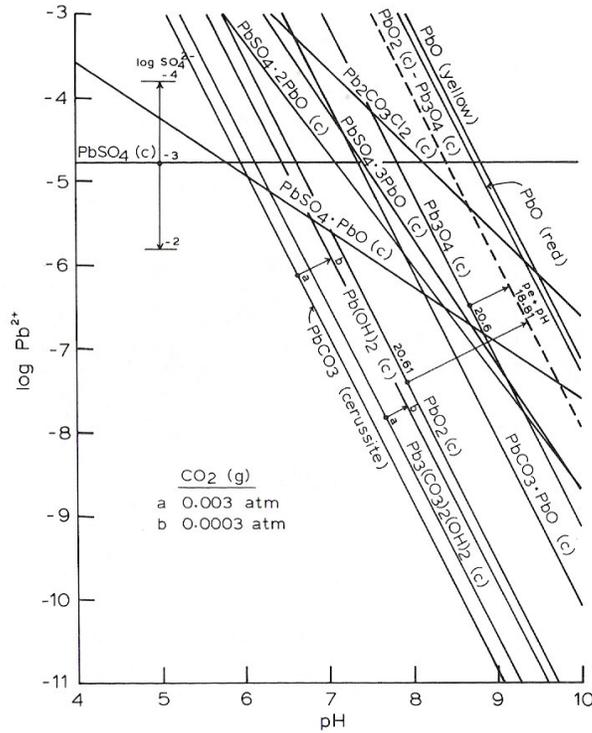


Figura 1.1. Solubilidade de vários óxidos de chumbo, carbonatos e sulfatos quando SO_4^{2-} e Cl^- estão 10^{-3} M e CO_2 é $0,003 \text{ atm}$ ou como especificado¹².

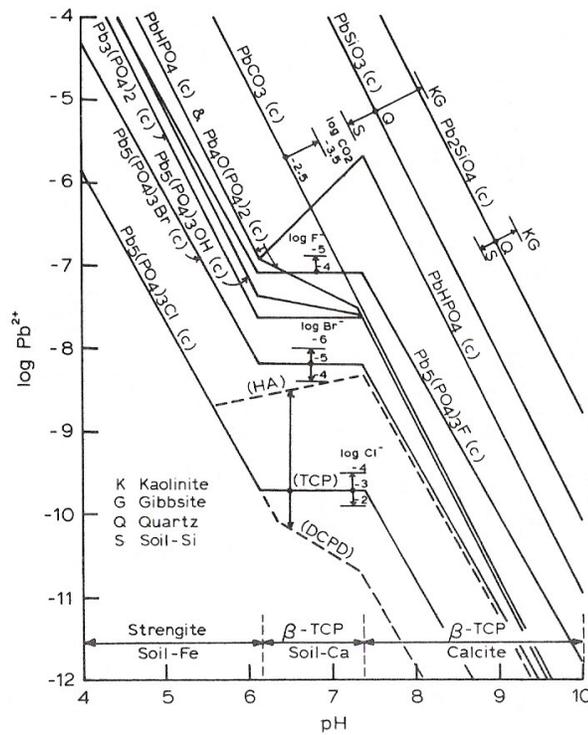


Figura 1.2. A solubilidade de vários silicatos de chumbo e fosfatos comparados a PbCO_3 (cerussita) quando os fosfatos são controlados por várias fases sólidas como indicado e CO_2 (g) é $0,003 \text{ atm}$ ¹².

A biodisponibilidade de um metal depende de sua forma química. Portanto, o conhecimento das formas geoquímicas sob as quais o chumbo se encontra no ambiente (solo) é importante, pois fornece informação mais detalhada sobre a disponibilidade deste metal e conseqüentemente pode-se avaliar a eficiência dos tratamentos de remediação.

Para acompanhar o comportamento de metais em solos os métodos de extração seqüencial têm sido bastante utilizados. Nestes procedimentos os metais presentes podem ser seletivamente extraídos com a utilização de reagentes apropriados e, assim, fracionados em formas geoquímicas específicas^{13,14}.

1.1. Estudos realizados com rocha fosfatada

Numa tentativa de remediar as áreas contaminadas pelo chumbo e assim reduzir o impacto deste elemento sobre a saúde do ecossistema contaminado, alguns tratamentos têm sido propostos. Em geral, estes procuram diminuir a biodisponibilidade deste metal aumentando sua imobilização ambiental. Estudos realizados em solos contaminados^{9-11,15} indicaram que a remediação com P são eficientes na transformação de chumbo nas formas não – residual (mais disponível) em residual (indisponível).

Os sítios usados nestes estudos, geralmente são ocupados por solo urbano classificado como Espodossolo, aquoso*, arenoso, silicioso**, térmico, com conteúdo de matéria orgânica aproximadamente de 5 % e pH do solo variando de 6,8 a 7,2¹⁵. São solos que ocorrem apenas em climas úmidos e são mais comuns em áreas frias e temperadas. O chumbo nestas áreas contaminadas tem sido identificado como o principal contaminante com concentrações entre de 20,180 a 36 mg/kg⁻¹. As maiores concentrações foram encontradas na parte superior dos solos e com baixos valores de chumbo no lençol freático.

Os resultados mostraram que a rocha fosfatada é efetiva em transformar o chumbo da forma não-residual para residual, ou seja, reduz o chumbo extraível das fases mais disponíveis da extração seqüencial e aumenta a concentração do chumbo nas frações menos disponível. Sendo esta imobilização do chumbo pode ser atribuída a formação de minerais semelhantes a piromorfita após aplicação de fósforo, tais como, hidroxipiromorfita, cloropiromorfita e fluoropiromorfita^{5, 11, 15- 17}.

Entretanto, os solos brasileiros possuem características distintas, principalmente por serem solos tropicais, em sua maior parte clima quente associado à temperatura e as

* Molhado sazonalmente

** Elevado montante de quartzo

precipitações elevadas, com variados valores de argila, óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica entre outras propriedades. Analisando estas características diferenciadas entre os solos brasileiros e os solos utilizados nos experimentos, de clima temperado, é que este estudo foi realizado com solos e rocha fosfatada de origens brasileiras.

1.2. Solo, Chumbo e Saúde

1.2.1. Contaminação por Chumbo e Saúde

O chumbo ocorre nos minerais galena (PbS), cerussita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄), sendo utilizado desde da Antigüidade em anéis, amuletos, pratos, bandejas e maquiagem para os olhos, adoçante entre outros. A ampla utilização deste metal sem nenhum cuidado levou a uma doença endêmica denominada saturnismo ou cólica do chumbo¹⁸. Este metal tóxico pode ser introduzido no organismo humano através da inalação (ar atmosférico), ingestão (contaminação da água, alimentos e solo) e pela via cutânea.

Esse metal é tóxico para humanos tendo efeitos danosos sobre os sistemas hematopoiético, nervoso, reprodutivo e no trato urinário. A maior parte dos casos de envenenamento por chumbo ocorre por ingestão oral e a absorção acontece no intestino. Depois que o chumbo é absorvido pelo organismo, ele é distribuído através do sangue para os diversos órgãos e sistemas. A maior parte do chumbo presente no organismo (cerca de 90%) encontra-se depositada nos ossos, onde substitui o cálcio, por causa da similaridade entre os íons Pb²⁺ e Ca²⁺. As pessoas que possuem deficiência em cálcio têm a absorção de chumbo mais elevada. Esta absorção é maior em crianças do que em adultos^{19,20}. Por outro lado, a ingestão de elevadas quantidades de Ca²⁺ inibe a absorção dos íons chumbo.

O envenenamento por chumbo ocorre mais freqüentemente durante a exposição ocupacional e envolvem principalmente o sistema nervoso. As crianças são expostas ao chumbo por uma variedade de fontes ambientais, mas, fundamentalmente pelo hábito de levar a mão à boca. Os fetos e as crianças menores de sete anos constituem os grupos de maior risco às ações maléficas do chumbo. Esse metal atravessa facilmente a placenta produzindo neurotoxicidade, afetando diferentes atividades biológicas em níveis celular e molecular podendo comprometer a função cognitiva e o comportamento das crianças⁴.

Atualmente, o chumbo ainda é utilizado em massa de vidraceiro, tinturas para cabelos, maquiagem, aditivos para a gasolina, (embora venha sendo progressivamente

proibido em vários países), tintas, metalurgia do aço, na indústria da construção em materiais para telhados e chapas para cobrir juntas entre outras formas.

Entretanto, a toxicidade dos metais depende de sua forma química, ou seja, de sua especiação química. Por isso, o chumbo metálico, o íon Pb^{2+} , seus complexos e o chumbo organicamente ligado possuem toxicidades diferentes. As formas insolúveis, por exemplo, podem passar pelo organismo humano sem causar grandes prejuízos. Normalmente, o chumbo só causa problema no ambiente quando está na forma solúvel que é mais biodisponível¹⁹.

No Brasil encontramos vários sítios contaminados por chumbo numa forma química, em grande parte, solúvel. Como consequência dessa contaminação ambiental temos o comprometimento da saúde da população local. No Vale do Ribeira, localizado no norte do Paraná e sul de São Paulo, foi constatada a contaminação por chumbo em crianças nas localidades vizinhas a empresa Plumblum que operava no beneficiamento e refino de minérios de chumbo. Enquanto o limite máximo de chumbo no sangue recomendado pela OMS, em crianças é de 10 microgramas por decilitro de sangue, nesta região foram registradas concentrações de 37,8 $\mu g/dl$ ³.

No município de Santo Amaro da Purificação, na Bahia, onde se encontram as instalações de uma outra filial da Mineradora Plumblum, fora de atividade, foi verificado um número significativo da população da região e de ex-funcionários, além do solo e dos sedimentos do rio Subaé contaminados com resíduos industriais. Os aterros realizados pela prefeitura e o uso para a construção de casas e áreas residenciais com a escória representam a principal via de contaminação²¹.

A indústria de baterias automotivas Ajax, localizada em Bauru, Estado de São Paulo, é outro exemplo de contaminação ambiental. De acordo com a Cetesb o nível de emissão de particulados pela empresa estava muito acima do permitido, por isso a indústria foi interditada. Nesta região foram constatados mais de 300 crianças contaminadas, algumas com nível superior a 25 $\mu g/dl$ de chumbo no sangue. Os alimentos que eram produzidos na região, verduras, legumes, ovos, frangos e leite de vaca, também apresentaram alterações, modificando, portanto, a vida da população local²².

É importante ressaltar que nenhuma das empresas citadas se mantém em atividade, mas a contaminação ainda está presente nessas regiões. O chumbo está depositado nos solos e é por onde a contaminação da população continua a acontecer.

1.2.2. Solos

Produtos da ação do intemperismo nas rochas, os solos evoluem com o tempo (milhares de anos) sob a influência do clima, topografia, vegetação e atividades dos microorganismos, ou seja, seus fatores de formação. Os solos são recursos de grande importância de um país, pois são utilizados para a produção de alimentos. Sendo um recurso não renovável, o solo deve ser gerenciado com base científica para evitar a erosão e a contaminação²³.

1.2.2.1. Propriedades dos Solos

O solo é um sistema muito dinâmico sujeito à mudança em curtos espaços de tempo, como por exemplo, variação de umidade e condições do pH. Com isso a biodisponibilidade dos metais pode ser afetada havendo, portanto, a necessidade de uma análise detalhada antes e durante o gerenciamento de uma área. O estudo das propriedades dos solos é muito importante para sua identificação e descrição, podendo um solo diferir de outro ou mesmo dentro de um perfil, de acordo com suas características, tais como: constituição, textura, estrutura, porosidade, cor, pH, teor de matéria orgânica entre outras.

As frações minerais são compostas por partículas de tamanho que variam bastante. As frações granulométricas são classificadas em: matacões (maiores que 200 mm), calhaus (200-20 mm), cascalhos (20-2 mm), areia grossa (2-0,20 mm), areia fina (0,20-0,05 mm), silte (0,05-0,002 mm) e argila (menor que 0,002 mm). Denomina-se textura do solo a distribuição das frações granulométrica areia, silte e argila²⁴.

Os fenômenos físico-químicos que ocorrem no solo são normalmente de superfície, logo, por serem as argilas as menores partículas, representam um papel muito importante. Quanto maior a quantidade de um mesmo tipo de argila em um solo, geralmente, maior a área específica, facilitando a ocorrência de fenômenos como retenção de água, capacidade de troca, fixação de fósforo entre outros. Também é muito importante a mineralogia da argila²⁴. A fração argilosa do solo é formada principalmente de argila silicatada e oxidada. As argilas silicatadas se formam pelo arranjo de tetraedros de sílica e octaedros de Al. Os tipos mais comuns de minerais de argila são as caulinitas formadas por uma camada de sílica e outra de gibbsita, estrutura 1:1; illitas e esmectita ou montmorilonita formadas por duas camadas de sílica e outra de gibbsita, estrutura 2:1¹.

As partículas de areia, silte e argila geralmente estão agrupadas formando aglomerados maiores referidos como agregados ou torrões, dando ao solo sua

estrutura²⁵. Esses agregados possuem formato e tamanhos variados sendo denominados de estrutura granular, planar, em bloco, coluna, laminar e outras.

Outra propriedade importante dos solos é a porosidade. Todos os solos contêm poros que podem variar em tamanho, número, distribuição e continuidade. Os poros podem ser classificados em microporos e macroporos, que são aqueles menores e maiores que cerca de 0,05 mm de diâmetro, respectivamente. Os solos com textura argilosa contêm mais microporos, porém, pode possuir grande macroporos por causa da sua estrutura. A água é retida com mais força nos poros menores do que nos maiores²⁴.

A cor do solo é um das características mais facilmente percebidas, tendo como principais agentes responsáveis à matéria orgânica e os compostos de ferro. A relação entre matéria orgânica e a coloração escura do solo é muito boa, entretanto, essa afirmativa não pode ser entendida a todos os solos, pois, os latossolos, ricos em óxidos, por exemplo, vermelho-escuro, tem a mesma coloração para conteúdos variáveis de matéria orgânica. O Fe pode apresentar-se em forma reduzida ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, solo cinzento), oxidada hidratada (α FeOOH, solo amarelo, Goethita) e oxidada desidratada (α Fe₂O₃, solo vermelho, hematita)²⁵.

As partículas minerais do solo podem apresentar cargas elétricas positivas e negativas dependendo do pH, já as partículas orgânicas apresentam carga somente negativa. Essas cargas elétricas variáveis e dependentes são função das atividades dos íons H⁺ e OH⁻ na solução do solo. Os solos têm vários mecanismos de tamponamento como os íons de hidroxialumínio e os carbonatos entre outros. Mesmo com esse mecanismo de tamponamento pode ocorrer flutuação diurna do pH, maiores do que uma unidade. O pH do solo geralmente aumenta com a profundidade em regiões úmidas e pode diminuir em ambientes áridos, onde a evaporação causa acúmulo de sais na superfície do solo¹. Normalmente, os cátions metálicos possuem maior mobilidade em condições ácidas e, assim, o aumento do pH reduz suas disponibilidades (Figura 1.3.).

A matéria orgânica do solo é a fração que inclui resíduos de vegetais, animais e microorganismos além do húmus. Geralmente são consideradas três frações que compõem o húmus: ácidos húmicos, fúvicos e humina, que possuem cargas negativas podendo ser neutralizadas em pH muito baixo. Esses elementos são considerados ácidos fracos, participam do processo de troca de cátions e formam complexos com íons metálicos²⁴.

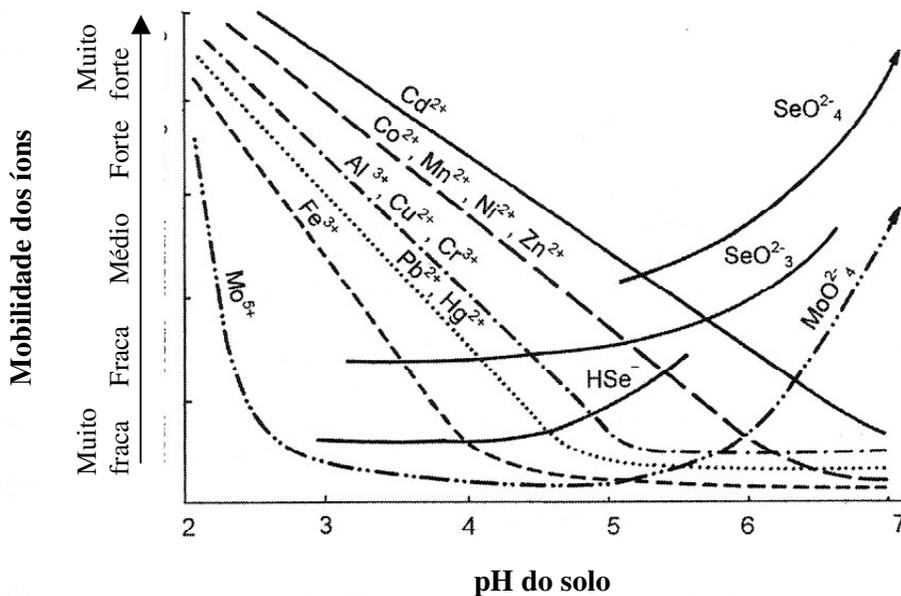


Figura 1.3. Tendência na mobilidade dos metais influenciados pelo pH do solo – linhas tracejadas representam solo mineral⁴⁵.

1.2.3. Classificação dos Solos

Os solos apresentam grande diversidade em consequência das diferentes combinações dos fatores de formação e apresentam uma continuidade no espaço, passando de forma gradual, de um tipo para outro. Isso dificulta a sua classificação. Existem vários tipos de classificação de acordo com diferentes critérios que pode variar de país para outro. As mais utilizadas são a francesa, nos solos da África, a adotada pela FAO (Food and Agricultural Organization), na carta mundial dos solos e a portuguesa, também usada na África. Porém, a mais difundida é a desenvolvida pelos Estados Unidos, Soil Taxonomy, que considera 12 ordens de solos²³.

A classificação dos solos é muito importante porque organiza os conhecimentos, permitindo prever o comportamento e identificar os melhores usos entre outros propósitos²⁴. Os solos brasileiros são bem estudados pela EMBRAPA que faz levantamentos sistemáticos do território brasileiro e, em 1999 foi publicada uma classificação própria, subdividindo os solos em classes, com seis diferentes níveis hierárquicos.

O Brasil, em grande parte, está situado num domínio tropical úmido, tendo como solos mais importantes, do ponto de vista da representação geográfica, os latossolos, ocorrendo em quase todas as regiões do país em diferentes tipos de rochas. Os latossolos são geralmente os solos mais velhos e profundos bastante intemperizados e

lixiviados e com baixa fertilidade. Para classificar os latossolos são utilizados os seguintes critérios principais: os teores de óxidos de ferro (Fe_2O_3) associados à rocha de origem; a coloração e a forma do ferro (goethita ou hematita); o comportamento associado à relação teores de gibbsita/caulinita²¹. A partir dessa classificação os latossolos são subdivididos em: Amarelo, Vermelho-Amarelo, Vermelho.

Neste estudo foram utilizados o Latossolo Amarelo e o Vermelho que serão descritos mais detalhadamente a seguir.

1.2.3.1. Latossolo Amarelo (LA)

Os LA são solos que ocorrem nos tabuleiros costeiros e numa extensão muito grande da Amazônia. Compreende solos minerais não hidromórficos, com baixos teores de Fe_2O_3 , com coloração amarelada e fração argila essencialmente caulinitica. A textura varia de franco-arenosa até muito argilosa. São solos normalmente álicos ou distróficos, isto é, muito pobres quimicamente, com teores de bases concentrados apenas na superfície devido à reciclagem de nutrientes²⁵.

Geralmente são solos de elevada acidez, sendo comuns valores de pH em água próximos a 4, ocorrem em relevo plano e suave ondulado, são profundos, com boa drenagem, porém, com limitações referentes a permeabilidade com infiltração um tanto lenta. Por possuírem baixíssima fertilidade, elevada acidez e deficiência de micronutrientes apresentam limitações, entretanto, quando corretamente corrigidos a deficiência de nutrientes, podem ser utilizados para agricultura²⁶.

1.2.3.2. Latossolo Vermelho (LV)

O LV é muito expressivo no Planalto Central e na Depressão do São Francisco, mas, ocorre esparsamente por todo o território brasileiro. São solos muito profundos formados a partir de materiais de origem diversa o que acarreta certa variabilidade nas características morfológicas, principalmente a textura e a consistência e, também influi nas características químicas. Do ponto de vista analítico são solos distróficos, álicos* ou álicos** podendo ocorrer os eutróficos. Também são solos bem acentuadamente drenados²⁶.

A grande variedade da textura, com altos teores de argila que variam de 16 a 85% no horizonte B, proporciona alta infiltração e capacidade de retenção de água a estes solos. Por ocuparem grandes extensões do território em relevo pouco

* Denominação empregada para especificar saturação por alumínio.

** Denominação empregada para especificar saturação em ferro e alumínio.

movimentado são solos bastante importantes. Geralmente respondem bem a aplicação de fertilizantes e corretivos.

1.2.4. Comportamento dos Metais no Solo

O processo de sorção, como definido por Xu²⁷ é “um termo geral que descreve a ligação de espécies em solução à superfície de um sólido coexistente”. Na imobilização dos íons metálicos podem estar envolvidos mecanismos de sorção diferentes como: adsorção, precipitação, co-precipitação e complexação.

O processo de adsorção para materiais particulados é um dos mecanismos pelos quais substâncias químicas são removidas das soluções. Esse mecanismo acontece por simples atração pela carga superficial das partículas ou por reação com grupos superficiais formando ligações químicas específicas, ou ainda através de troca catiônica (adsorção não específica).

Os átomos e os íons da superfície e do interior dos sólidos encontram-se em ambientes atômicos diferenciados. No interior estão envolvidos pela estrutura e sofrem atração em todas as direções, porém, na superfície isto não acontece, havendo um desequilíbrio de forças²⁸.

A interação entre os íons metálicos e os diversos adsorventes não é uma constante e obedece a critérios de seletividade. Assim, por exemplo, a ordem de adsorção para íons metálicos divalentes sobre a illita (Na) é Pb>Cd>Zn>Ca>Cd>Mg e para a caulinita (Na) é Pb>Ca> Cu> Mg >Zn> Cd¹. Essa seletividade relativa para cátions metálicos pode ser explicada em termos do princípio ácido/base de Pearson, onde ácidos duros preferem reagir ou complexar com bases duras. A denominação “duro” indica uma elevada eletronegatividade, baixa polaridade e pequeno raio iônico, e o termo “macio” significa o oposto.

Dessa forma o comportamento e a mobilidade de um metal no solo dependem de sua forma química e da interação metal/solo, por exemplo, a associação do metal com a fase aquosa do solo possibilita o seu transporte através do perfil do solo. Se o metal está imobilizado por mecanismo de adsorção ou precipitação fica retido e não pode ser transportado, a menos que haja alterações nas condições ambientais aumentando a mobilidade do metal^{1,29}.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é analisar eficiência do método de remediação do chumbo em solos brasileiros artificialmente contaminados utilizando-se rocha fosfatada brasileira. Este tratamento visa imobilizar o chumbo em fases mais estáveis quimicamente diminuindo a sua biodisponibilidade.

Os objetivos específicos são:

- Determinar a distribuição do Pb em experimentos de extração seqüencial após a aplicação de fosfatos;
- Identificar novas fases minerais formadas como resultado da aplicação de fosfatos e a estabilidade dessas fases;
- Analisar a eficiência da rocha fosfatada brasileira em imobilizar o chumbo presente no solo;
- Avaliar a variação da toxicidade dos solos contaminados resultante dos tratamentos efetuados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Metodologia Experimental

Inicialmente os solos coletados, em uma profundidade média de 10 cm, em Lavras (MG) e no Rio de Janeiro foram secos em estufa, destorroados e peneirados (2mm). Suas propriedades químicas e físicas (granulometria, mineralogia de argila, teor de matéria orgânica, capacidade de retenção de água, capacidade de troca catiônica (CTC) e pH) foram caracterizadas segundo metodologia recomendada pela Embrapa³⁰.

Uma contaminação induzida nos solos foi realizada com a adição de solução de nitrato de Pb [Pb (NO₃)₂] obtendo-se uma concentração final de 7.000 mg.kg⁻¹. A contaminação artificial do solo foi realizada considerando o município de Santo Amaro da Purificação (BA) onde encontram-se concentrações de chumbo em torno de 2.250 a 16.000 mg.kg⁻¹ ³¹. Os solos contaminados com chumbo foram homogêneos separadamente em sacos plásticos e colocados em 50 vasos de 2 kg. Os vasos contendo os solos contaminados foram acondicionados em ambiente controlado na casa de vegetação da Embrapa Solo-RJ (Figuras 3.1 e 3.2). Após 3 meses da contaminação 10 vasos, sendo 5 para cada tipo de solo, foram utilizados para a verificação da concentração final do chumbo. A partir disso, o experimento prosseguiu com 40 vasos.



Figura 3.1. Vasos contendo solos contaminados com Pb, em primeiro plano Latossolo Vermelho e ao fundo Latossolo Amarelo.



Figura 3.2. Detalhe dos solos contaminados, à esquerda Latossolo Amarelo e a direita Latossolo Vermelho.

Depois de um período de incubação de 5 meses, os solos foram submetidos aos tratamentos com fosfatos (Tabela 3.1). O primeiro tratamento consistiu na aplicação de ácido fosfórico (H_3PO_4 Vetec 85% v/v) através de pulverização de 28,5 ml, nos vasos denominados T1 e 14,25 ml nos vasos T3. Na segunda aplicação foi utilizada só a rocha fosfatada nos vasos T2 e T3 nas seguintes massas: 207 g e 104 g respectivamente. A razão molar P/Pb de 6:1 foi aplicada para os três tratamentos. A rocha fosfatada utilizada no tratamento dos solos tem granulometria menor que 0,2 mm e foi obtida da empresa mineradora Fosfértil localizada em Araxá, MG.

Tabela 3.1. Tratamentos dos solos com fontes de fósforo diferentes.

Tratamentos dos Latossolos		
Fontes de fósforos	Número de vasos/Solo	
	LA	LV
T0 – contaminado (controle)	5	5
T1 - H_3PO_4	5	5
T2 – rocha fosfatada	5	5
T3 – 50% H_3PO_4 + rocha	5	5
Total	20	20

Todas as amostras de solo foram mantidas úmidas a 80% da capacidade de campo determinada em laboratório (EMBRAPA), através do equipamento denominado extrator de Richard. Assim, duas vezes por semana os solos contidos nos vasos eram molhados para que pudessem conservar essa umidade. Nos tempos de 60, 120 e 270 dias foram coletadas alíquotas dos solos para a realização das análises (Figura 3.3).



Figura 3.3. Coleta de amostra para análise após os tratamentos nos tempos de 60, 120 e 270 dias.

3.2. Classificação e Características dos Solos e da Rocha Fosfatada

O Latossolo Amarelo (LA) foi coletado no município do Rio de Janeiro na região de Itacolomi, área patrimonial do Aeroporto, na Ilha do Governador, sendo descrito e coletado pela EMBRAPA. Este solo está classificado como Latossolo Amarelo Distrófico, argissólico, textura argilosa (essencialmente caulinítica), A moderado, álico (rico em alumínio), caulinítico, hipoférrico, fase floresta tropical subcaducifólia, relevo suave ondulado, acentuadamente drenado.

O Latossolo Vermelho (LV) também foi coletado pela EMBRAPA no município de Lavras na Fazenda Ceres da Escola Superior de Agricultura de Lavras, Minas Gerais. A classificação deste solo é Latossolo Vermelho Distrófico, textura argilosa (essencialmente oxidica), fase floresta latifoliada tropical, relevo suave ondulado, drenagem acentuada. É um solo rico em matéria orgânica e óxido de ferro.

As análises físicas e químicas dos solos foram realizadas pela EMBRAPA (Tabela 3.2). Algumas dessas análises são demasiadamente importantes para o estudo de remediação de solos, como por exemplo, a diferença de complexo orgânico, capacidade de troca catiônica (CTC) e o teor de argila bem como o tipo de argila, o pH entre outros.

Tabela 3.2. Características físicas e químicas dos solos LA e LV utilizados neste trabalho.

Solos	Composição granulométrica da terra fina (g/kg)			pH Água	CTC (cmolc/kg)	Carbono orgânico (g/kg)	C.C. (0,033 MPA)		
	Areia	Silte	Argila						
LA	366	154	480	5	3,1	2,6	20,8		
LV	198	162	640	4,5	15,5	34,4	26,7		
Solos	Complexo sortivo (cmolc/kg)					Fe ₂ O ₃ (g/kg)	MnO (mg/kg)	PMP (1,5 MP)	AD %
	Ca+ Mg,	H	Al	Na	K				
LA	1,8	1,1	0,1	0,04	0,1	47,4	72,5	16,9	3,9
LV	0,8	13,2	1,3	0,02	0,18	104,0	273,0	23,8	2,9

C.C. – Capacidade de Campo (umidade); PMP – Ponto de Murcha Permanente; AD – água disponível.

A partir da análise física e química observar-se que os solos LA e LV possuem textura argilosa elevada e são bastante distintos quando comparamos os valores de CTC e carbono orgânico. O LV possui valor de CTC geral bem maior que o LA, 15,5 e 3,1 cmolc/kg respectivamente, o que pode ser justificado pela diferença de carbono orgânico (34,4 e 2,6 g/kg respectivamente) entre os solos. Outra diferença importante entre os solos está nos valores de óxidos que são bem mais elevados no LV do que no LA. Essas três propriedades tão distintas entre os dois solos são de fundamental importância para entendermos o comportamento do chumbo durante o processo de remediação utilizado.

As amostras de rocha fosfatada utilizadas nos experimentos são originárias da região de Araxá, Minas Gerais e foram cedidas pela empresa Fertilizantes Fosfatados S/A (Fosfértil). Tal rocha está associada a um importante complexo vulcânico de idade do Mesozóico.

No laboratório as amostras de rochas foram homogêneas e classificadas granulometricamente em seis frações (>0,250; 0,210-0,250; 0,177-0,210; 0,125-0,177; 0,074-0,125; <0,074 mm) com o objetivo de determinar a composição mineralógica nos diferentes intervalos granulométricos.

Os picos dos difratogramas de raios-X mostram que os minerais identificados como apatitas (Ap) fazem parte de um grupo e são representados por uma série isomórfica constituída por fluorapatita ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}$), carboapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). Nos minerais deste grupo o flúor, o cálcio e a hidroxila, podem substituir-se mutuamente³² (Figura 3.4).

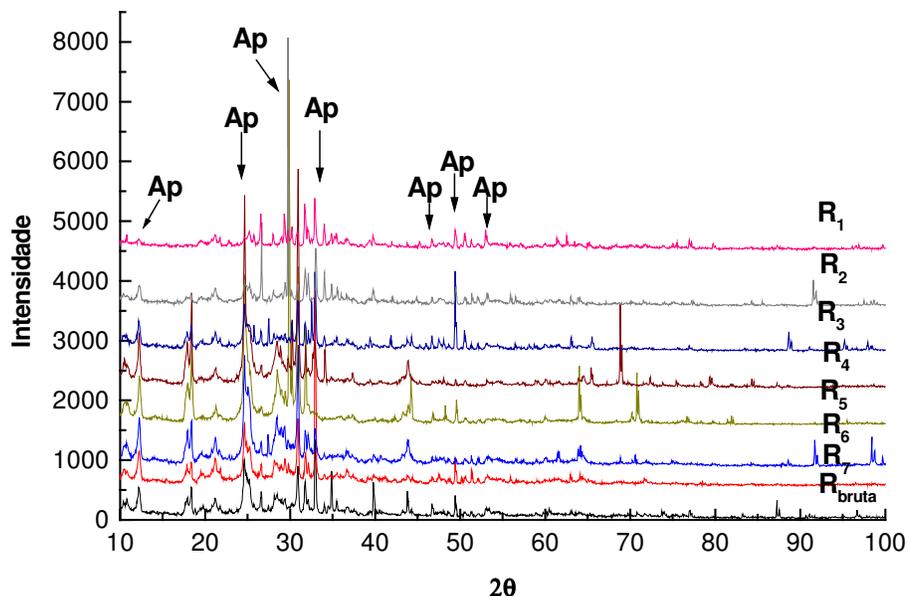


Figura 3.4. Difratogramas de raios-X das amostras peneiradas (R1 <0,074; R2 0,074 – 0,125; R3 0,125 – 0,177; R4 0,177 – 0,210; R5 0,210 – 0,250; R6 > 0,250; R7 <0,210 e R8 rocha bruta).

Através dos difratogramas de raios-X observou-se que a composição mineralógica das várias frações granulométricas se altera. As frações mais finas são enriquecidas em apatita. Experimentos de sorção constataram que o Pb^{+2} em solução é

principalmente imobilizado por frações mais finas da rocha³³. Dessa forma fizemos a opção por trabalhar com as frações mais finas que possuem uma quantidade maior de apatitas.

Os resultados da composição química da rocha foram fornecidos pela empresa Fosfértil (Tabela 3.3). O teor de P₂O₅ e o carbonato existente comprovam se tratar de uma rocha fosfatada.

Tabela 3.3. Composição química da rocha fosfatada.

Amostra	Resultados %						
	Análise por via úmida					Análise Rx	
	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
Rocha fosfatada <0,02	11,08	19,22	16,27	4,22	3,15	7,06	21,98

3.3. Avaliação Química, Ecotoxicológica e Mineralógica da Mobilidade do Chumbo nos Solos Contaminados.

Os testes laboratoriais foram realizados nos laboratórios e instalações do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), Embrapa Solos e FIOCRUZ (Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental – Departamento de Biologia) para a caracterização do material produzido e para o desenvolvimento das linhas de pesquisa.

3.3.1. pH dos Solos

O monitoramento do pH é importante, pois em meio alcalino a imobilização do Pb pela rocha fosfática é mais lenta, enquanto que em pH ácido essa imobilização é mais rápida. Isso ocorre porque em solos mais ácidos a solubilidade do Pb é maior, melhorando a eficiência do fosfato na formação de piromorfita^{5, 34}.

Para medir o pH, 10 gramas dos solos foram pesados e adicionados 25 ml de água deionizada em um becher, agitado com bastão e deixado em repouso por 30 minutos. Depois nova agitação foi realizada e o solo foi deixado mais 30 minutos em repouso. Ao final do repouso o solo foi agitado pela última vez e feita a leitura do pH da suspensão com eletrodo de vidro combinado.

3.3.2. Teste de Mobilidade do Metal TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

O TCLP é um método (1311) recomendado pela EPA (Environmental Protection Agency) para determinar a mobilidade de um material orgânico ou inorgânico que esteja presente num rejeito líquido, sólido ou multifásico. O método basicamente descreve o processo de lixiviação de uma amostra solúvel com a utilização de ácido resultando numa solução apropriada para análise³⁵.

O objetivo desse procedimento é definir o grau de perigo que um material em particular oferece à saúde. A EPA definiu duas abordagens para identificação de um rejeito como perigoso: a primeira se baseia na concentração de uma determinada substância e a segunda em quatro características: corrosividade, reatividade, inflamabilidade e toxicidade. Um rejeito com uma concentração acima do estabelecido pela EPA ou exibindo qualquer uma dessas propriedades é considerado perigoso. No caso do chumbo, o limite máximo de chumbo na solução extratora (TCLP) é de 5 mg Pb/l acima desse valor os rejeitos são considerados perigosos³⁶

O método TCLP requer o uso de dois fluidos extratores, sendo o fluido 1 com pH entre $4,93 \pm 0,05$ e o fluido 2 com pH $2,88 \pm 0,05$. O fluido 1 é preparado com 5,7 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ (ácido acético glacial) para 500 ml de água, mais 64,3 ml NaOH 1N (hidróxido de sódio) e diluído em um volume de 1 litro. O fluido 2 contém 11,4 ml de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$ (ácido acético glacial) mais água destilada até completar 2 litros. A escolha do extrator utilizado no experimento depende do pH do analito.

Nesse estudo a metodologia utilizada pela EPA foi modificada. Para a preparação da amostra 2,5 g de cada tipo de solo foram pesados em triplicata e reduzidas a partículas de 1 mm. As amostras foram acondicionadas em tubos de 50 ml e acidificadas com fluido extrator nº 1, por ser considerado um material ácido. Os tubos foram colocados num Agitador Kliner NT 150 a 10 rpm durante 18 horas em temperatura ambiente. Após esse período de agitação as amostras foram centrifugadas (Excelsa Baby II Modelo 206– R) e filtradas e as concentrações de chumbo determinadas por ICP.

3.3.3. Teste Ecotoxicológico com *Daphnias pulex*

Todas as substâncias químicas têm um potencial tóxico que depende da concentração. Através de experimentos com matéria viva (algas, microorganismos, peixes entre outros) podem-se analisar biologicamente efeitos agudos ou crônicos que são produzidos por uma determinada substância. Os testes agudos são aqueles que

detectam os efeitos imediatos, enquanto nos crônicos examina-se o dano que se mostra após um tempo maior de exposição, isto é, preocupa-se em saber se determinadas substâncias são nocivas e como e/ou onde manifestam seus efeitos³⁷.

Para realização do teste ecotoxicológico foi usado o microcrustáceo de água doce *Daphnia pulex*, também denominada popularmente como pulga d'água. Estes organismos são encontrados em grande quantidade em corpos de água, fazendo parte do zooplâncton³⁸ (Figura 3.5).



Figura 3.5. *Daphnia pulex*, microcrustáceo de água doce denominado popularmente de pulga d'água⁴⁶.

O objetivo do teste de toxicidade aguda realizado neste estudo é determinar o Fator de Toxicidade (FT), que é estabelecido diretamente dos dados resultantes dos testes. Assim, o FT é igual ao fator de diluição da maior concentração que não causou efeito significativo em mais de 10% dos organismos-teste, sendo o resultado igual ao fator de diluição da solução-teste. Por exemplo, na tabela 3.3, se a diluição de fator 16 foi a menor diluição da amostra que não ocorreu imobilidade em mais de 10% dos organismos, o FT_D é 16.

Tabela 3.4. Exemplo da determinação do FTD³⁷.

Fator de Diluição	Nº de <i>Daphnias</i> imóveis (24 h)		Ímóveis %
	Réplica 1	Réplica 2	
Controle	0	0	0
1	10	10	100
2	8	7	85
4	4	4	60
8	2	3	35
16	1	0	5
32	0	0	0
64	0	0	0

O método utilizado consiste em expor *Daphnias* jovens com 2 a 26 horas de vida em várias diluições de uma amostra, por um período de 24 horas. Ao final desse tempo verifica-se a capacidade natatória dos organismos, ou seja, o número de indivíduos imóveis em cada solução. Os organismos considerados imóveis são aqueles aparentemente mortos, os que não conseguem nadar na coluna de água até 15 segundos após leve agitação e os que estão flutuando na superfície, mesmo que apresentem movimento³⁷.

As alíquotas dos solos LA e LV contaminadas com chumbo, para a preparação das soluções a serem testadas, foram coletadas dos vasos 460 dias após os tratamentos (T0, T1, T2 e T3), também foi utilizado, neste experimento, o T0 com apenas 90 dias de contaminação. A metodologia para o preparo da solução e execução do teste foi baseada no trabalho de Hyötyläinen³⁹.

Para a preparação das soluções-teste foram pesados 20 gramas de solo, usando alíquotas de 2 vasos para cada tratamento totalizando 10 amostras para cada tipo de solo. Depois foram adicionados 80 ml de água de diluição (água mineral Minalba), em cada becher, perfazendo uma razão de 1:4. Estas misturas foram agitadas por 1 hora onde as amostras estiveram sempre em suspensão e, depois permaneceram na geladeira a 4° C por 24 horas para que o solo pudesse decantar. Após esse tempo as soluções foram filtradas com filtro de papel e congeladas até serem utilizadas.

Testes preliminares foram realizados para cada solução, nas seguintes séries de diluição: 10,0; 1,0; 0,1; 0,05; 0,01%, usando 40 ml de volume final, em duplicata, com 10 *Daphnias* em cada becher. O objetivo era estabelecer a faixa aproximada da ação nociva da solução teste (água e solução contendo chumbo), ou seja, a maior diluição que causa imobilidade em 100% das *Daphnias* e a menor diluição na qual se observa efeito menor que 10%. O tempo de exposição foi de 24 horas sob temperatura constante de

24° C e no abrigo de luz. Além disso, cada teste foi acompanhado de um controle, isto é, os organismos foram expostos somente em água de diluição usada no preparo das soluções, em duplicata no mesmo volume final das diluições. O método utilizado foi o estático, ou seja, não houve troca do meio de exposição durante 24 horas. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram a cultura das *Daphnias* numa estufa incubadora com fotoperíodo e as soluções testes em várias concentrações.



Figura 3.6. Cultura de *Daphnias pulex*.



Figura 3.7. Soluções teste, em várias concentrações, contendo 10 *Daphnias* em cada becher.

Antes da execução dos testes foi realizada nas amostras a caracterização físico-química: total de sólidos dissolvidos (TDS), pH_i (inicial), condutividade em solução e salinidade. Imediatamente após a realização dos testes foi medido o oxigênio dissolvido (O.D.) e novamente o pH da solução.

3.3.4. Fracionamento Químico das Amostras do Solo

O método de extração seqüencial é utilizado para avaliar o comportamento dos elementos traços no solo. Nesse processo são aplicados em seqüência, na mesma amostra de solo, reagentes com diferentes poderes de extração, iniciando-se com os menores e seguindo-se em direção aos ácidos concentrados usados na digestão da amostra. Teoricamente, cada etapa nessa seqüência libera metal da amostra de solo utilizada^{13, 14}.

Existem vários esquemas de extração seqüencial, tais como: Tessier, Campbell, Keller e Verdy, Miller, Bisson e outros. Como em qualquer método, na extração seqüencial também podem ocorrer diversas interferências. Por exemplo, uma solução extratora poderá dissolver mais uma outra forma geoquímica não desejada do que a fração alvo, além disso, durante as etapas da extração, os metais extraídos por um determinado reagente podem ser adsorvidos em outras fases. A falta de padronização das condições experimentais também dificulta uma comparação entre diferentes trabalhos de pesquisas^{13, 14, 29}. Por todos os problemas mencionados, a extração

seqüencial não pode ser utilizada como um único padrão de avaliação para identificar a forma dos metais nos solos e deve está acompanhada por outras investigações experimentais e caracterizações dos solos.

O uso da extração seqüencial se justifica pela necessidade de compartimentalizar o chumbo no solo como resposta aos tratamentos usados. Contudo, a maioria dos métodos não aponta, especificamente, uma fase “ligada” ao fósforo, principal ator na remediação do chumbo utilizado neste estudo. Dessa forma, tem-se que interpretar as possíveis e complexas reações do P e do Pb na presença de matrizes (solos) diferentes e entender que o que se busca é, na realidade, verificar se os tratamentos diminuem, ou não, a disponibilidade do chumbo.

A escolha do protocolo de Tessier⁴⁰ para ser usado neste trabalho deve-se, fundamentalmente, ao fato de: 1º - ser uma das técnicas mais citadas na literatura, apesar do que nos últimos anos ter se dado ênfase a padronização através do protocolo BCR; 2º - ser um protocolo que apresenta a fração solúvel em água, muito importante no presente estudo, visto que se trabalha com contaminação artificial do solo. Ou seja, é esperado que após a interação solo-contaminante, reste alguma fração que não interagiu com a fase líquida.

O método utilizado separa os metais nas frações: solúvel em água (F1), trocável (F2), ligada a carbonato (F3), a óxidos de ferro e manganês (F4), a orgânica (F5) e residual (F6). A Figura 3.8 mostra esquematicamente os reagentes e as etapas desse método.

A fase 1 é a fase mais lábil*, pois representa a fração do chumbo mais móvel e mais prontamente disponível.

A fração 2 retrata a fração do chumbo ligada as cargas de superfície das partículas colodais (argila e ácidos húmicos) dos solos. Em princípio, essa natureza tem uma ligação “fraca” por se tratar de interação de esfera externa de tendência eletrovalente. Isto é, o chumbo pode ser “trocado” simplesmente por outro elemento que exista em maior concentração na solução do solo.

A fase 3 significa a reação do chumbo com carbonatos. Normalmente, a substância formada (carbonato de chumbo) tem uma elevada constante de formação, porém, nas condições tropicais predominam as reações de acidificação do solo. Desta forma, o carbonato de chumbo formado seria pouco estável nas nossas condições e, principalmente, em função da acidez gerada pelos tratamentos aplicados.

* Substância que prontamente sofre transformação ou está rapidamente disponível às plantas⁴¹.

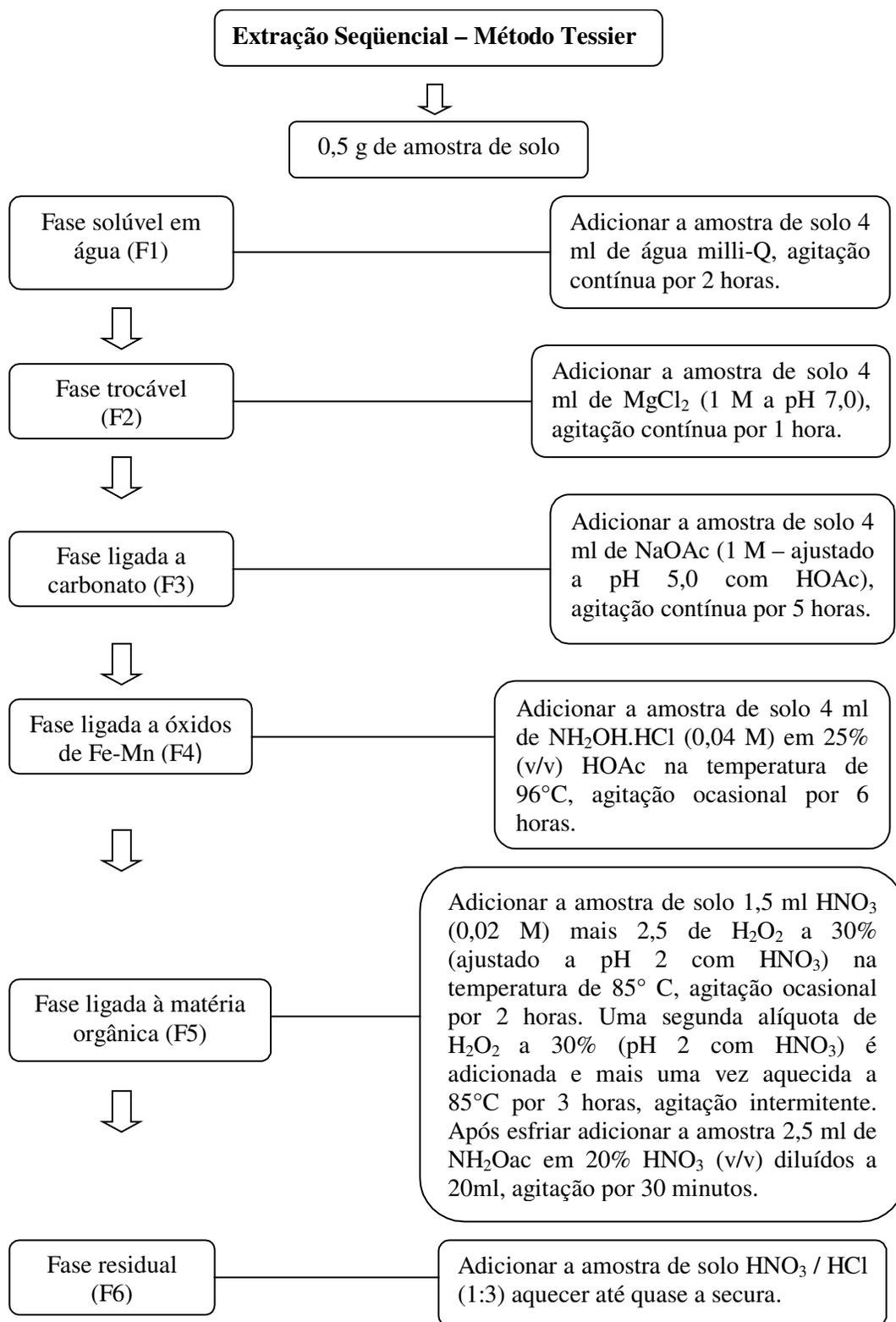


Figura 3.8. Fluxograma com as etapas e os reagentes utilizados na extração sequencial segundo Tessier.

A reação de adsorção em óxidos de ferro e manganês é representada pela fase 4. Essa reação é fundamental para os solos tropicais brasileiros, já que vários elementos possuem afinidade química com ferro e manganês. Essa ligação também tem características de esfera interna.

A complexação da matéria orgânica está retratada pela fração 5, sendo portanto, uma reação mais estável, por se tratar também de uma ligação de esfera interna. É importante enfatizar que os ácidos húmicos também participam da fase trocável (F2).

A fase residual (F6) é a que representa ligações mais fortes do chumbo com o solo, podendo ser: formação de silicatos com chumbo; oclusão do chumbo em óxidos de ferro e manganês; complexação do chumbo por formas mais recalcitrantes de ácidos húmicos. Essa fração significa a porção mais estável e indisponível do chumbo.

Para a realização do método foi pesado 0,5g de cada tipo de solo em triplicata. Após cada extração a separação da fase líquida e sólida é feita por centrifugação (Excelsa Baby II Modelo 206– R) a 6000 rpm por 30 minutos. Após a centrifugação as amostras são filtradas em papel de filtro para reter qualquer sólido residual.

3.4. Métodos Analíticos

As amostras de solo e rocha foram caracterizadas mineralogicamente através Difração de raios X (CBPF), SEIFERT-FPM GmbH. Para a determinação das concentrações de chumbo foi utilizado o ICP-OES modelo OPTIMA 3000 – Perkin-Elmer da EMBRAPA-Solos.

3.5. Métodos Estatísticos

Para as análises estatísticas foram usadas as análises de variâncias (ANOVA) utilizando o programa estatístico SAEG⁴² e o teste de comparação de médias Tukey ou Scott Knott o qual fez agrupamento estatístico a partir das médias⁴³.

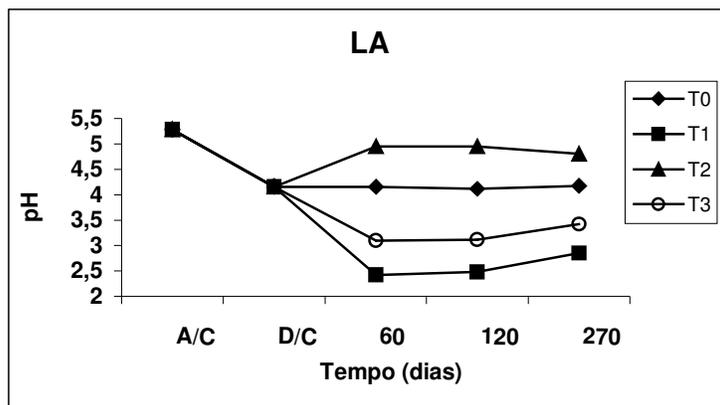
Por se tratar de um experimento em vasos o delineamento foi inteiramente casualizado, com cinco repetições e cada extração e determinação de chumbo foi realizada em triplicata.

4. RESULTADOS

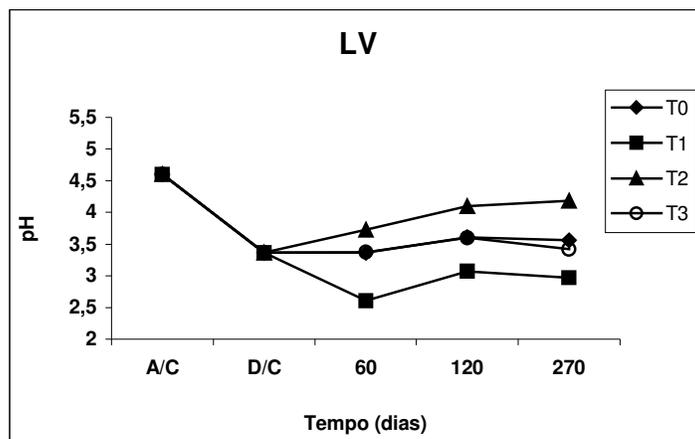
4.1. pH dos solos

A partir do monitoramento do pH realizado nos solos durante os experimentos observa-se que antes do solo ser contaminado o pH já é ácido, permanecendo em torno de 5,0 para o solo LA e 4,5 para o LV. Após a contaminação os pHs dos solos LA e LV decrescem para 4,16 e 3,36, respectivamente. Isto é explicado pelo processo de hidrólise do chumbo em água formando $Pb(OH)_2$ e liberando H^+ ⁴⁴. Como esperado, os pHs dos dois solos variaram após os tratamentos com fosfatos (Figura 4.2).

O tratamento somente com H_3PO_4 (T1) foi o que promoveu a maior redução do pH dos solos, enquanto o tratamento com rocha fosfatada (T2) foi o que menos reduziu o pH após 60 dias da adição dos fosfatos. Os tratamentos nos dois solos mostraram comportamento semelhante em decrescer o pH inicial, após a contaminação, em seguida um aumento gradual com o tempo. No LA o pH inicial era de 5,3 e decresceu para o menor pH com 60 dias, pH igual a 2,6 no T1, no LV o pH inicial era de 4,6 e chegou a 2,4 também com 60 dias no T1. Os tratamentos T2 e T3, da mesma forma, alcançaram o menor pH com 60 dias após a aplicação de fosfatos.



(A)



(B)

Figura 4.1. Valores do pH do Latossolo Amarelo (A) e Latossolo Vermelho (B) antes da contaminação (A/C), depois da contaminação com chumbo (D/C), 60, 120 e 270 dias após os tratamentos.

Os pHs no T0 e T2 do LA não tiveram variação significativa 60, 120 e 270 dias após os tratamentos. O mesmo não se observa no LV no T0 que o pH continua oscilando e no T2 que ainda está se elevando mesmo 270 dias após o tratamento com fosfatos. A rocha fosfatada possui naturalmente o pH alcalino (8,3) e sua aplicação elevou os pHs nos dois solos, podendo se constatar valores de pH no T2 maiores que o controle (T0). Assim, o menor decréscimo do pH e o valor mais elevado foram verificados no T2. No LA verifica-se que a variação do pH no T1 teve comportamento bastante semelhante que o T3. Já no LV esse comportamento análogo na variação do pH pode ser observado entre o T0 e T3.

A variação do pH nos tratamentos pode ser atribuída a vários fatores, tais como fontes de fósforo diferentes, por exemplo, H_3PO_4 solúvel e rocha fosfatada sólida, a possibilidade da sorção do chumbo nos solos, teor de matéria orgânica, entre outras.

4.2. Teste de mobilidade do metal TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

Os dados obtidos a partir do teste TCLP foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o programa estatístico SAEG (2005) com base nos valores absolutos (mg de Pb/kg de solo). As fontes de variação foram as três coletas (60, 120 e 270 dias após os tratamentos), os tratamentos de remediação, os tipos de solos, as

interações solo x coleta, tratamento x coleta, solo x tratamento, solo x tratamento x coleta e o resíduo.

A partir da análise de significância e de variância verificou-se que os resultados foram significativos para: as coletas, os solos, os tratamentos e para as interações solo x coleta e solo x tratamento. Para as interações tratamento x coleta e solo x tratamento x coleta não foram significativos. Com isso, os experimentos com os tipos de solos distintos, tratamentos com fonte de fosfato diversificado, tempo de coletas diferenciados e as interações solo x coleta e solo x tratamento exerceram influência bastante significativa nos resultados (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Significâncias do TCLP entre as coletas, os solos, os tratamentos e as interações.

Fatores de variação	Significâncias (mg/kg)
Coleta	*
Solo	**
Tratamento	**
Solo X Coleta	*
Tratamento X Coleta	ns
Solo X Tratamento	**
Solo x Tratamento x Coleta	ns
CV	27,63

ns é não significativo, * significativo a $P < 0,05$ e ** significativo a $P < 0,01$, pelo teste de Tukey. C.V. – Coeficiente de variação.

Na Tabela 4.2. verifica-se o agrupamento estatístico através da comparação das médias. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas, não diferem entre si a 5% de probabilidade. Dos resultados obtidos a partir do TCLP podemos então constatar que ocorreram diferenciações significativas entre a primeira e a terceira coletas, independente do tipo de solo e do tratamento. Entre as coletas 1 e 2 e, 2 e 3 não ocorreram diferenças significativas estatisticamente.

Observe que na coleta 2 (120 dias) as letras que acompanham a média 77,8 são ab, indicando que, segundo o teste de Tukey, esta coleta comparada a coleta 1 e 3 não representa diferença significativa, mas que a coleta 1 retrata diferença significativa quando comparada a coleta 3.

Tabela 4.2. Médias da recuperação de Pb por TCLP considerando os tempos de coletas

Tempo de coletas após tratamentos (dias)	Médias (mg de Pb/kg de solo)
60	80,3a
120	77,8ab
270	68,1b
C.V.	27,63

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Avaliando a tabela 4.3 verifica-se que os tipos de solo como fonte de variação foram bastante significativos. Os valores de CTC, matéria orgânica, óxidos de ferro do LV, provavelmente, estão interferindo para que neste solo a recuperação de chumbo seja menor do que o solo LA, essencialmente caulínítico. Logo, no LV existe grande competição pelo chumbo (matéria orgânica, óxidos e também os fosfatos), o que não ocorre com o LA.

Apesar do LV ter disponibilizado menos chumbo que o LA os dois solos excederam significativamente o limite regulador de 5 mg Pb/l (EPA, 1990), podendo ser classificados como perigosos à saúde.

Tabela 4.3. Médias das concentrações de Pb para os solos

Solos	Médias (mg de Pb/kg de solo)
LA	115,2a
LV	35,6b
CV	27,63

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Considerando só o tratamento como fator de variação observou-se que os resultados foram significativos (Tabela 4.4). Assim, os experimentos com os solos sem tratamento (T0), com H_3PO_4 (T1), rocha fosfatada (T2) e a mistura (T3 - rocha e H_3PO_4) exerceram influência importante independente do tipo de solo e o tempo de coleta.

Tabela 4.4. Médias das concentrações de Pb considerando os tratamentos.

Tratamentos	Médias (mg de Pb/kg de solo)
T0 – Controle	160,5a
T1 – H₃PO₄	6,7c
T2- Rocha	117,3b
T3 - Misto	17,2c
CV	27,63

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os resultados do teste TCLP mostraram altas concentrações de chumbo no T0 (controle) e no tratamento com a rocha (T2) o que indica elevada mobilidade do metal nos solos, 160,5 e 117,3 mg/kg, respectivamente. Os níveis do metal no tratamento com H₃PO₄ (T1) e o misto (T3) não representaram diferenças significativas pelo teste de comparação de médias.

Na interação solo x coleta (Tabela 4.5) observa-se que as três coletas para o solo LA não representaram diferenças significativas e para o LV houve diferença na última coleta (270 dias).

Tabela 4.5. Médias das concentrações de Pb considerando a interação solo x coleta.

Tempo de coletas após tratamentos (dias)	Médias (mg de Pb/kg de solo)	
	Solos	
	LA	LV
60	115,2aA	45,1aB
120	115,3aA	40,4aB
270	114,9aA	21,3bB
C.V.	27,63	

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey

Os valores de recuperação de chumbo foram, para as três coletas, maiores no solo LA do que o LV para o teste TCLP.

Ao considerarmos a interação tratamento x coleta (tabela 4.6) podemos observar que os níveis do metal no tratamento T1 e o T3 não representaram diferenças significativas pelo teste de comparação de médias nas três coletas. Somente no T0 foram demonstradas diferenças significativas entre nas coletas.

Tabela 4.6. Médias das concentrações de Pb para a interação tratamento x coleta.

Tratamentos	Médias (mg de Pb/kg de solo)		
	Coletas (dias)		
	60	120	270
T0 – Controle	178,5aA	160,4aAB	142,7aB
T1 – H₃PO₄	5,9cA	9,5cA	4,6cA
T2- Rocha	118,3bA	124,2bA	109,4bA
T3 – Misto	18,4cA	17,3cA	15,8cA
C.V.	27,63		

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste de Tukey

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste de Tukey

A Tabela 4.7 retrata a interação solo x tratamento onde podemos constatar que para os solos LA e LV o tratamento que conseguiu imobilizar mais o chumbo foi o T1, sendo que somente o valor de chumbo no T1 para o LA está dentro do limite máximo estabelecido pela EPA que é 5 mg Pb/l.

Tabela 4.7. Médias das concentrações de Pb para a interação solo x tratamento.

Tratamento	Médias (mg de Pb/kg de solo)	
	Solos	
	LA	LV
T0 – Controle	257,1aA	64,0aB
T1 – H₃PO₄	2,0dB	11,3dA
T2- Rocha	188,5bA	43,1bB
T3 – Misto	13,2cB	21,1cA
C.V.	27,63	

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste de Tukey

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste de Tukey

O T0 para dois solos foi o que recuperou mais chumbo seguido pelo T2 e T3. Ao compararmos os dois solos podemos constatar que o LV é o solo que conseguiu imobilizar mais o chumbo no T0 e no T2 e o LA foi o que obteve menor concentração de chumbo no T1 e T3.

A partir da interação solo x tratamento x coleta (Tabela 4.8) pode-se constatar que ocorreram diferenciações significativas entre os dois solos no T0 e T2 para 60, 120 e 270 dias de coleta após os tratamentos. No T1 e no T3 nota-se que as letras maiúsculas são iguais para os dois solos, nos tempos de 60 e 120 dias indicando que não há diferença significativa entre eles a 5% de probabilidade. Na coleta 3 podemos verificar que para o LV não houve diferenciação entre todos os tratamentos (T0, T1, T2 e T3) e o LA permanece em todos os tratamentos, nas três coletas, com a mesma diferenciação.

Tabela 4.8. Médias das concentrações de Pb para a interação o solo x tratamento x coleta.

Média das concentrações (mg/kg)						
Tratamentos	Coleta (dias) - Solos					
	60		120		270	
	LA	LV	LA	LV	LA	LV
T0 - Controle	262,5aA	94,41aB	248,4aA	72,4aB	260,3aA	25,0aB
T1 – H₃PO₄	1,1cA	10,7cA	2,0cA	16,9cA	3,0cA	6,3aA
T2- Rocha	184,1bA	52,6bB	199,0bA	49,4bB	182,3bA	36,4aB
T3 - Misto	13,9cA	22,8cA	11,8cA	22,9cA	13,9cA	17,7aA
C.V.	24,92		22,58		34,74	

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey

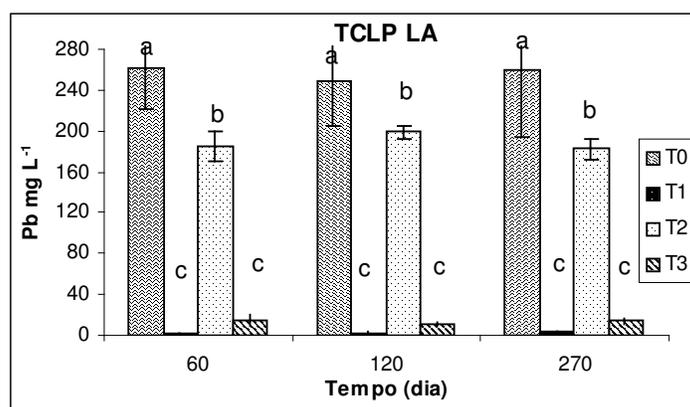
Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey

Em todos os solos tratados com fósforo ocorreu redução dos níveis de chumbo na solução de TCLP quando comparados ao controle. A diminuição mais significativa, para os dois solos, aconteceu no T1, seguido pelo T3 e por último no T2. Os resultados do T1 para o LA ficaram abaixo do nível regulatório com redução média de 99,2 % quando comparado ao T0, para coleta 1, 2 e 3 após os tratamentos. O T3 no solo LA, apesar de não ter ficado abaixo do limite de chumbo para o TCLP estipulado pela EPA, também obteve uma grande redução da concentração desse metal, em torno de 94,9 %.

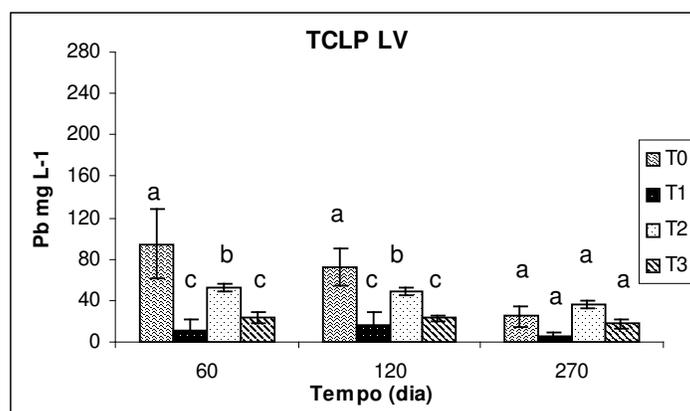
E o T2 foi o tratamento que menos reduziu o valor de chumbo, em média 26,6% para as três coletas.

O solo LV no T1 conseguiu diminuir uma média de 80,1 % a quantidade de chumbo, considerando as três coletas. Seguido pelo T3 com 57,8 e o T2 com 10,2% do total de chumbo sempre comparando ao T0 nas coletas 1, 2 e 3.

Através da comparação entre os tratamentos em cada solo (letras minúsculas) teremos o maior valor de chumbo, no LA, para T0, depois T2. O T1 e o T3 não possuem diferenciação estatística, ou seja, não diferem entre si nas três coletas. Para o LV observamos uma concentração maior de chumbo no T0, depois T2. O T1 e T3 no LV não se diferenciam significativamente nas coletas 1, 2 e 3. Na coleta 3 não há diferenciação entre os tratamentos (Figura 4.2).



(A)



(B)

Figura 4.2. Concentração de Pb após extração por TCLP 60, 120 e 270 dias após a realização dos tratamentos. Letras minúsculas diferentes representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Tukey.

A diferenciação entre os valores de chumbo nos tratamentos pode estar associada à velocidade com que as reações ocorrem nos solos considerando fontes de fósforo diferentes. O H_3PO_4 é uma fonte de fósforo solúvel, portanto, do ponto de vista cinético é favorecido com reações mais rápidas quando comparamos ao tratamento com a rocha que é uma fonte de fosfato sólida, cineticamente precisa de um tempo mais longo para reagir.

Outra informação fundamental é o tipo de solo, onde o LA representa o predomínio de caulinita e o solo LV apresenta a maior participação de óxidos de Fe e matéria orgânica. No LV os valores elevados de óxidos e matéria orgânica competem com o fósforo pelo chumbo interferindo no processo de sorção, o que não ocorre com LA que é essencialmente caulínítico, logo, pouco reativo.

Assim, os valores de chumbo maiores no LA do que no LV nos T0 (controles), em todas as três coletas, podem ser associados à interferência do tipo de solo. O tratamento com H_3PO_4 (T1) e o tratamento misto (T3) imobilizaram igualmente o mesmo nível chumbo no solo LA e no LV segundo o teste de TCLP, com exceção do LV na terceira coleta (270 dias após o tratamento) que pelo teste estatístico de Tukey não mostrou diferença entre o T0, T1, T2 e T3. No tratamento com a rocha fosfatada (T2) observa-se maior retenção de chumbo no LV do que em LA, novamente associado a diferenças entre os solos. O solo LV do ponto de vista reacional é favorecido por possuir maior porosidade por causa da matéria orgânica. O LA é um solo com drenagem lenta por estarem acondicionados em vasos, apesar de ter sido classificado como um solo com drenagem acentuada quando se encontram *in situ*.

Observando o T0 do LV pode se notar que a concentração de chumbo da coleta 1 é maior que o da coleta 2 e o da coleta 3 é o menor de todos (94,41, 72,4 e 25,0, mg/kg respectivamente). Os controles não receberam tratamento com fósforo, logo, podemos atribuir a essa redução do valor de chumbo no LV à atenuação natural, por ser um solo com elevada matéria orgânica e óxidos. O mesmo não ocorre com o solo LA que mantém semelhante concentração de chumbo nas três coletas (262,5, 248,4 e 260,3, respectivamente).

4.3. Teste ecotoxicológico com *Daphnia pulex*

Antes da preparação da solução-teste (água de diluição mais a amostra) foi realizada nas amostras a caracterização físico-química: o total de sólido dissolvido (TDS), condutividade em solução (cond.), salinidade (sal.) e pH inicial (Tabela 4.9).

Tabela 4.9. Caracterização físico-química das soluções antes da execução dos testes.

Amostras	Caracterização físico-química							
	TDS (mg/L)		Cond. mS/cm		Sal. ‰		pH _i	
Solos	LA	LV	LA	LV	LA	LV	LA	LV
T0 a	1310	1572	2,58	3,07	1,3	1,6	5,07	3,72
T0 a	1377	1630	2,70	3,18	1,4	1,7	4,84	3,71
T0 b	1708	1350	3,32	2,65	1,7	1,4	4,89	3,86
T0 b	1914	1445	3,70	2,83	1,9	1,5	5,31	3,87
T1	1825	1189	3,54	2,35	1,9	1,2	3,04	3,69
T1	1436	1188	2,82	2,35	1,5	1,2	3,24	3,61
T2	1462	2670	2,86	5,09	1,5	2,7	4,94	4,39
T2	1516	2700	2,96	5,14	1,5	2,8	5,64	4,23
T3	1417	2950	2,78	5,59	1,4	3,0	4,17	3,94
T3	1482	3480	2,90	6,68	1,5	3,6	3,95	4,07

TDS (total de sólido dissolvido); Cond. (condutividade); sal. (salinidade); pH_i (pH inicial). T0a – 90 dias após a contaminação; T0b – 460 dias após a contaminação.

A partir do teste de toxicidade aguda com *Daphnias* foi estabelecido o fator de toxicidade (FT). Todas as amostras apresentaram-se altamente tóxicas para o teste ecotoxicológico, entretanto, nas amostras de solos que receberam tratamentos com H₃PO₄ (T1), rocha fosfatada (T2) e o misto com H₃PO₄ e rocha fosfatada (T3) obtiveram redução da toxicidade. O FT para os solos sem tratamento (T0) no LA estão bem mais elevados que os solos com tratamentos (Tabela 4.10).

Tabela 4.10. Fator de toxicidade das soluções-teste.

Tratamentos	Fator de Toxicidade	
	Solo LA	Solo LV
T0 (90 dias)	2000	3333
T0 (460 dias)	3333	1000
T1	333	333
T2	500	1000
T3	333	500

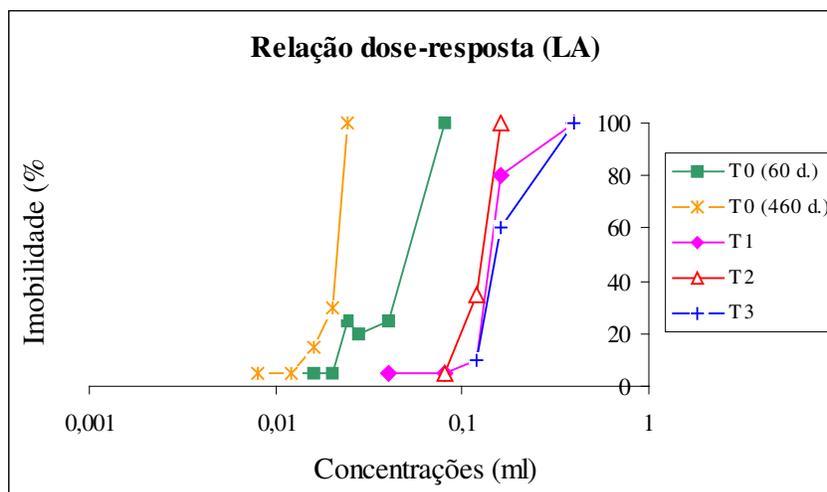
A amostra T0 (90dias) do solo LA apresentou o FT menor do que o T0 (460 dias). O T1 e T3 se mostraram 6 vezes menos tóxica que o T0 (90 dias) e 10 vezes

menos tóxica que o T0 (460 dias). O T2 mostrou-se 4 vezes menos tóxica que o T0 (90 dias) e 6,7 vezes menos tóxica que T0 (460 dias). Avaliando o solo LV podemos observar que o T0 (90 dias) expressou FT 3,3 vezes maior que o T0 (460 dias), provavelmente, essa redução foi provocada pela atenuação natural do solo ocasionada pelo Fe₂O₃ e matéria orgânica, como discutido anteriormente. O T1 é menos tóxico que o T0 (90 dias) 10 vezes e 3 vezes menos tóxico que o T0 (460 dias); o T2 mostrou-se 3,4 vezes menos tóxica que o T0 (90 dias) e é tão tóxico quanto o T0 (460 dias); o T3 é 6,7 vezes menos tóxica que T0 (90 dias) e 2 vezes menos tóxico que o T0 (460 dias). Nos dois solos verifica-se que dos solos tratados o T1 e T3 são os menos tóxicos e o T2 dos solos tratados foi o que apresentou maior toxicidade.

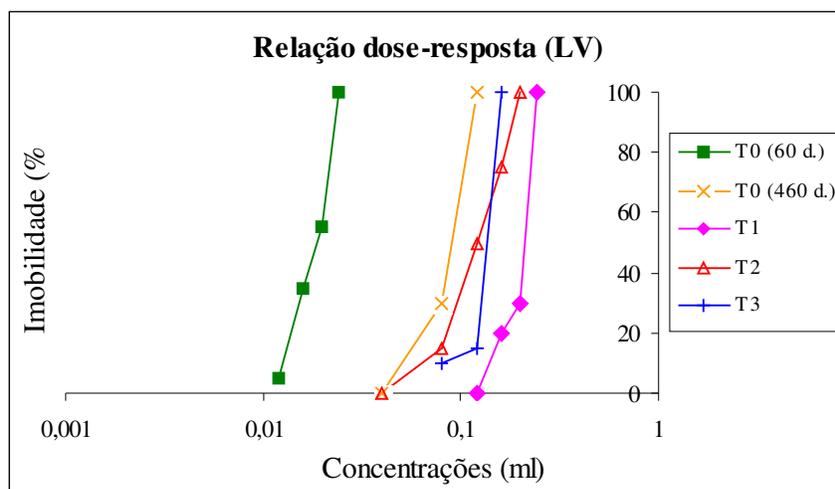
Nos estudos de materiais tóxicos, geralmente, se associa a dose a uma resposta, sendo neste trabalho relacionado à imobilidade dos organismos (*Daphnias*) após 24 horas de exposição na solução teste em diferentes concentrações (dose). A Figura 4.3 (A e B) estabelece a relação da exposição dos indivíduos na solução-teste e o efeito causado (imobilidade) para diferentes concentrações.

O resultado da relação dose-resposta entre diferentes concentrações da solução-teste mostrou comportamento diferenciado para os dois solos. No solo LA o T0 (460 dias) foi o que apresentou maior toxicidade, pois, a partir de 0,008 % de concentração da solução-teste verifica-se uma resposta, que para este teste é a imobilidade. No T3 o efeito só começa a ser percebido a partir de 0,12 % de concentração, podendo ser considerado o tratamento que expressou menor toxicidade para o solo LA. O T1 e o T2 manifestaram comportamentos semelhantes.

No solo LV o T0 (60 dias), a partir de 0,012 % de concentração da solução-teste, se observa um efeito, demonstrando a maior toxicidade. O T1 foi o tratamento que expressou menor toxicidade, pois, só começou a apresentar resposta a partir de 0,12 % de concentração. O T0 e o T2 manifestam efeitos a partir de 0,04 e o T3 com 0,08 % de concentração.



(A)



(B)

Figura 4.3. Relação dose-resposta nos solos LA (A) e LV (B) considerando diferentes doses (concentrações da solução-teste).

4.4. Fracionamento químico das amostras do solo

Os dados obtidos a partir da extração seqüencial foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o programa estatístico SAEG³⁵ com base nos valores absolutos (mg de Pb/kg de solo) e nos valores percentuais de participação de cada fase no total extraído. Quando a variância foi significativa no teste F utilizou-se o teste de

comparação de médias Scott Knott o qual fez agrupamento estatístico a partir das médias³⁶.

A análise de variância seguiu o modelo de delineamento experimental conduzido em um fatorial composto de 2 tratamentos. O tratamento A com 2 solos de mineralogia distinta, onde o solo 1 ou LA representa o predomínio de caulinita e o solo 2 ou LV representa a maior participação de óxidos de Fe/Mn e matéria orgânica. O tratamento B com 1 controle (T0) que representa a amostra contaminada, mas não tratada e três tipos de remediação: com H₃PO₄ (T1), com rocha fosfatada (T2) e uma mista com H₃PO₄ e rocha fosfatada (T3). As análises deste estudo consideraram três coletas de alíquotas de solo nos seguintes tempos: 60, 120 e 270 dias após os tratamentos com fósforo.

Por se tratar de um experimento em vasos o delineamento foi inteiramente casualizado, com cinco repetições. Cada extração e a determinação de chumbo por ICP foram realizadas em triplicata, tendo como fontes de variação os fosfatos utilizados nos tratamentos, os tipos de solos, a interação solo x tratamento, a data de coleta, a interação solo x coleta, a interação tratamento x coleta, a interação solo x tratamento x coleta e o resíduo (Tabela 4.11).

Tabela 4.11. Fontes de variação utilizadas nas análises de variância.

Fontes de variação	Grau de liberdade
Solo (Tratamento A)	1
Tratamentos (Tratamento B)	3
Solo x tratamento (A x B)	3
Coleta	2
Solo x coleta	2
Tratamento x coleta	4
Solo x tratamento x coleta	6
Resíduo	98
Total	119

Inicialmente através da análise de significância e de variância, considerando 60 dias após os tratamentos com fosfatos, verificou-se diferenças para os tipos de solo na fase 2 (F2 - trocável) e 4 (F4 - ligada a óxido de ferro), isto é, somente nestas duas fases aconteceram diferenças significativas entre os dois solos independente dos tratamentos (Tabela 4.12). Considerando só o tratamento como fator de variação observou-se que os

resultados foram significativos para todas as fases da extração. Assim, os experimentos com os solos sem tratamento (T0), com H₃PO₄ (T1), rocha fosfatada (T2) e a mistura (T3 - rocha fosfatada e H₃PO₄) exerceram influência preponderante independente do solo. O fator de variação solo x tratamento também se mostrou significativo para todas as fases da extração.

Tabela 4.12. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento 60 dias após a adição de fosfatos.

Fatores de variação	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Solo	ns	**	ns	**	ns	ns
Tratamento	**	**	**	**	**	**
Solo x tratamento	*	**	**	*	**	**
C.V.	47	19	15	28	27	32

ns - não significativo, *- significativo a P < 0,05 e ** - significativo a P < 0,01

C.V. Coeficiente de variação

Na Tabela 4.13. verifica-se agrupamento estatístico através da comparação das médias pelo teste Scott Knott. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas, não diferem entre si a 5% de probabilidade. Podemos então constatar que somente em F2 e F4 ocorreram diferenciação significativa entre os dois solos.

Tabela 4.13. Médias das concentrações de Pb nos solos (coleta1)

Solos	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
LA	1157,7a	1023,4b	608,7a	1010,9b	306,5a	1061,9a
LV	1151,6a	1240,8a	661,3a	1507,7a	357,3a	893,2a
C.V.	47	19	15	28	27	32

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (P < 0,05) pelo teste de Scott-Knott.

Na Tabela 4.14, considerando só os tratamentos após 60 dias da adição do H₃PO₄ e da rocha, na fase 1 (solúvel em água) a maior recuperação de chumbo ocorreu nos controles (T0). Observa-se que nos tratamentos (T1, T2 e T3) todos conseguiram reduzir a quantidade de chumbo quando comparados ao T0 e estatisticamente (teste Scott Knott) não houve diferenciação entre eles. Na fase 2 observa-se concentração de chumbo maior no T0, seguido do T2, depois T3 e por último o T1. Estatisticamente

existe diferenciação significativa entre todos os tratamentos. O T2, na fração 3, é o possui a maior concentração de chumbo. A responsabilidade dessa quantidade de chumbo maior no T2 pode ser atribuída à presença do calcário existente na rocha fosfatada. Continua havendo diferença significativa entre os tratamentos. Na fase 4 a concentração de chumbo se elevou em todos os tratamentos em relação ao T0, sendo o tratamento misto o que promoveu o aumento mais significativo. Na fração 5 em todos os tratamentos houve diferenciação significativa, onde o T3 é o que possui maior concentração de chumbo, seguido do T1, T2 e por último o T0. Na fase 6 a maior quantidade de chumbo está no T1, depois T3, seguidos pelo T2 e T0 que não se diferenciam. Numa análise geral a rocha foi importante na transferência do chumbo das fases solúvel e trocável para formas de solubilidade intermediária, porém, o T1 permite que o chumbo migre mais rapidamente para a fase insolúvel.

Tabela 4.14. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos (coleta 1)

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
T0- Controle	3102,2a	1907,4a	785,8b	643,6c	158,5d	63,9c
T1- H₃PO₄	575,3b	546,2d	231,3d	1121,1b	384,8b	2726,3a
T2- Rocha	551,9b	1166,4b	988,3a	1193,8b	242,5c	165,4c
T3 - Misto	389,2b	908,3c	534,5c	2078,7a	541,7a	954,4b
C.V.	47	19	15	28	27	32

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

A interação solo x tratamento foi significativa em todas as fases ($P < 0,05$ e $P < 0,01$), ou seja, o tratamento em relação ao solo ou o solo em relação ao tratamento apresentaram comportamentos diferenciados. Considerando os dados obtidos na comparação de médias pelo teste Scott Knott para a interação solo x tratamento houve formação de grupos divergentes (a, b, c, d) em todas as fases (Tabela 4.15).

Apesar da fonte solúvel de fósforo num solo ter uma adsorção muito rápida, o tratamento com H₃PO₄ (T1) foi mais eficiente no solo LA do que LV. Isto pode ser explicado pelos valores elevados de Fe₂O₃ (104 g/kg) e matéria orgânica (15,5 cmol g/kg) no LV que competem com o fósforo pelo chumbo, o que não ocorre com LA que é essencialmente caulinítico. No tratamento com a rocha fosfatada (T2) observa-se maior retenção de chumbo nas fases menos disponível no LV do que em LA. O LV é um solo com maior porosidade por causa da matéria orgânica e o LA é um solo com baixa drenagem, tal fato favorece mais o LV do que o LA do ponto de vista reacional.

Em relação ao tratamento misto (T3) o LA imobilizou menos o chumbo do que o LV. Isto pode estar acontecendo em função da participação do H_3PO_4 que, no solo LA não tem nenhum elemento para reagir ou impedir a reação como ocorre com o LV, logo, conseguindo imobilizar o chumbo muito mais rapidamente.

Tabela 4.15. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) (coleta 1)

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1		F2		F3	
	LA	LV	LA	LV	LA	LV
T0- Controle	3364,0aA	2840,4aA	1539,6aB	2275,2aA	595,2bB	976,4aA
T1- H_3PO_4	156,2 dB	994,4 bA	425,2dB	667,2dA	191,8dB	270,8dA
T2- Rocha	804,0 bA	299,8 dB	1228,6bA	1104,2bB	1122,8aA	853,8bB
T3 - Misto	306,6 cB	471,8 cA	900,0cA	916,6cA	525,2cB	544,0cA
C.V.	47		19		15	
	F4		F5		F6	
T0- Controle	265,6dB	1021,6dA	41,2dB	275,8dA	6,4dA	121,4dA
T1- H_3PO_4	1108,4bA	1133,8cA	456,2bA	313,4cB	3293,6aA	2159,0aB
T2- Rocha	702,6cB	1685,0bA	100,0cB	385,0bA	82,2cB	248,6cA
T3 - Misto	1967,0aB	2190,4aA	628,6aA	454,8aB	865,2bB	1043,6bA
C.V.	28		27		32	

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

A redução de chumbo em cada solo obedeceu a uma seqüência diferenciada. Na fase 1 o LA teve menor concentração de chumbo no T1, depois T3, seguido pelo T2, e por último, com maior quantidade de chumbo recuperada no controle (T0). No solo LV a seqüência segundo o menor valor de chumbo foi T2, T3, T1 e T0. Essa diferenciação na concentração de chumbo, entre o LA e o LV na fase 1, pode ser atribuída a característica dos solos, pois os tratamentos aplicados são os mesmos para os dois solos. Assim, o tratamento com a rocha fosfatada reduziu no valor de chumbo mais rapidamente no LV e em compensação no LA a diminuição maior de chumbo foi no tratamento com H_3PO_4 . A rocha fosfatada é pouco solúvel exerce a função de partícula sólida que reage com a fração líquida do solo, que obviamente está solúvel. Os outros tratamentos são solúveis (T1), pelo menos em parte (T3), tendo uma reação mais acelerada com a fração sólida do solo. Provavelmente, o H_3PO_4 não foi tão eficiente na diminuição do chumbo na fração solúvel em água (F1) no LV quanto no LA porque o

fósforo teve que reagir com óxidos de ferro e a matéria orgânica, além do chumbo como já analisado anteriormente. Isto significa que o tipo de solo é importante quando se propõem os tratamentos.

Ao compararmos os dois solos, em F2 (trocável), se observa também um diferencial no valor de chumbo entre eles. No controle encontramos uma quantidade de chumbo maior no LV do que no LA, porque a CTC de LV é maior do que LA, provocando uma migração do chumbo que estava solúvel (F1) com apenas 60 dias após o tratamento. No tratamento com H_3PO_4 (T1) a diminuição da quantidade de chumbo é menor no LA do que LV, como observado anteriormente no LA não há competição em relação ao chumbo como ocorre no LV. No T2 (rocha fosfatada) verifica-se maior diminuição de chumbo das frações mais solúveis para as menos solúveis. No T3 (misto) não existe diferença significativa entre os valores de chumbo nos solos segundo o Teste Scott Knott. Nos tratamentos, os valores de chumbo possuem a mesma seqüência para os dois solos, em ordem decrescente temos: controle, T2, T3 e T1, sendo, portanto, o tratamento 1 o mais efetivo na diminuição do chumbo em F2.

Na fase 3 (ligada a carbonato) existe um diferencial do LA para LV, mas nenhum dos dois solos possui carbonato. No T1 ocorreu maior diminuição da quantidade de chumbo no LA do que no LV, o T2 foi mais eficiente no LV e o misto mais efetivo no LA. A seqüência na diminuição de chumbo foi diferenciada para os dois solos: T2, T0, T3 e T1 no solo LA e T0, T2, T3 e T1 para LV. O aumento de chumbo em relação ao controle (T0) verificado no T2, principalmente no LA, se deve à presença de calcário na rocha fosfatada. No solo LA o calcário tem maior expressão do que o LV. No LV o calcário tende rapidamente a reagir com os óxidos porque são naturalmente mais ácidos. No LA, fundamentalmente caulínítico (estrutura da argila 1:1) é menos reativo. No LV os elementos que mais influenciaram foram óxidos de ferro e matéria orgânica. O tratamento com H_3PO_4 (T1) foi o que mais diminuiu a quantidade de chumbo na fração 3 nos dois solos.

Analisando os tratamentos na fase 4 (ligada a Fe_2O_3) a quantidade de chumbo é muito maior no LV do que no LA, isto é facilmente explicado pela contribuição dos óxidos de ferro. A exceção é o T1 dos dois solos que são semelhantes, isto é, os valores de chumbo não representam diferença significativa segundo o teste estatístico Scott Knott. Provavelmente, essa semelhança de valores de chumbo entre os dois solos no T1 pode ser explicada por formas intermediárias de disponibilidade do chumbo no LA nesta fase e não necessariamente ligada a óxido de ferro. Como pode ser observado o H_3PO_4 diminuiu a concentração de chumbo do F1 e F2 em relação ao T0, mas nem todo

o chumbo destas fases iniciais foi para a fase residual (F6). Nos dois solos o controle sempre foi o que obteve menor concentração de chumbo significando a migração do metal de uma fase mais solúvel para uma fase menos solúvel.

Na fase 5 (ligada à matéria orgânica) comparando o controle dos dois tipos de solo encontramos uma diferença significativa no valor de chumbo, 41,2 mg/kg para o LA e 275,8 mg/kg para o LV. No T0 e no T2 a quantidade de chumbo extraída é maior no solo LV. Apesar do solo LV possuir uma quantidade de matéria orgânica maior que o LA, nos tratamentos T1 e T3 podemos observar uma extração maior de chumbo para o LA do que o LV. O esperado é que uma quantidade maior de chumbo estivesse complexado com o LV do que com o LA, entretanto, a migração do chumbo no solo não ocorre num processo linear, ou seja, da fração solúvel em água (F1) o chumbo migra para fração trocável (F2), e assim sucessivamente até atingir a fase residual (F6). São várias interferências que ocorrem na imobilização do metal, tais como: o tipo de solo, frações minerais que constituem o solo, pH entre outras. Dessa forma nem todo o chumbo solúvel vai ser conduzido a insolubilização total através dos tratamentos, teremos fases intermediárias que poderão estar associadas a várias frações tais como ligada a óxido de ferro ou a matéria orgânica como pode ser observado acima. Além disso, pode estar ocorrendo alguma interferência no método de extração como, por exemplo, o reagente dissolveu mais uma forma geoquímica do que o alvo desejado.

Na fase 6 (residual) a concentração de chumbo é maior no LV com exceção do T1 que é maior no LA. O H_3PO_4 age muito mais livremente no LA do que no LV, como já discutido. O T3 possui uma cinética intermediária e no T2 a cinética é mais lenta. Comparando as médias nos tratamentos entre os solos observa-se um comportamento similar onde para os dois solos teremos maior eficiência no T1, T3 e T2.

O histograma a seguir foi organizado a partir dos dados de variância transformados em percentual 60 dias após os tratamentos. Todas as tabelas utilizadas para análise encontram-se no anexo 7.1.

Analisando o histograma (Figura 4.4) o comportamento geral verificado é a redução das frações mais solúveis e aumento das frações insolúveis para os dois solos, principalmente para o T1, seguido do T3 e por último o T2. No solo LA, o T1 com 60 dias após tratamento, conseguiu imobilizar 59,4 % do chumbo na fração residual (F6) e 41,4 % para o LV. O T0 (controle) é o que possui a maior parte de frações solúveis para os dois solos e o T2 foi o tratamento menos efetivo. Os resultados obtidos nos permitem inferir que a coleta 1 apresenta diferenciação entre os solos e nos tratamentos dentro de cada solo.

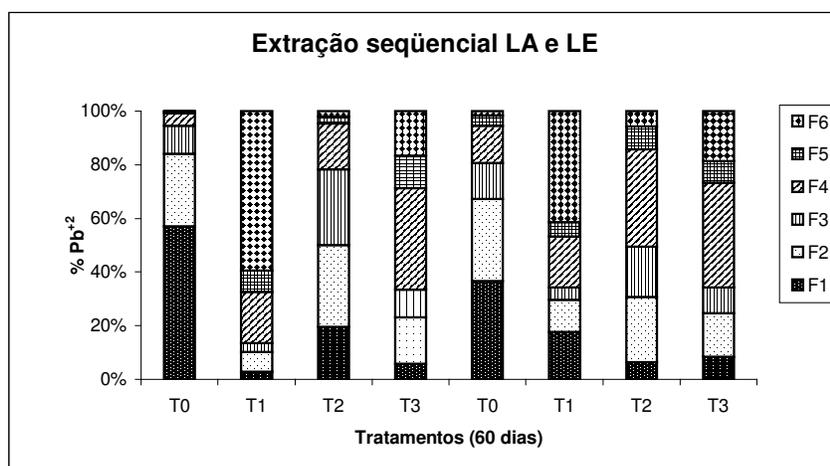


Figura 4.4. Extração seqüencial 60 dias após a realização dos tratamentos (T0 – solo sem tratamento; T1 H₃PO₄; T2 – rocha; T3 –H₃PO₄ e rocha).

A partir da análise de significância e de variância (Tabela 4.16), considerando 120 dias após os tratamentos, constata-se que as frações 2, 4 e 6 foram significantes para os tipos de solo. Isto é, os solos, independente de tratamentos distintos continuam demonstrando diferenças significativas para F2 e F4 desde a coleta 1, e passa a ser também significativo em F6 na coleta 2.

Quando consideramos os tratamentos como fonte de variação pode-se constatar que há diferenças significativas em todas as fases da extração seqüencial, ou seja, a fonte de fosfato influencia nos tratamentos. A interação solo x tratamento também se mostrou bastante significativa em todas as frações.

Tabela 4.16. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento 120 dias após a adição de fosfatos (coleta 2)

Fatores de variação	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Solo	ns	**	ns	**	ns	**
Tratamento	**	**	**	**	**	**
Solo x tratamento	**	*	**	**	**	**
C.V.	50	13	19	23	23	33

ns - não significativo, *- significativo a P < 0,05 e ** - significativo a P < 0,01

Na Tabela 4.17 observa-se o agrupamento estatístico através do teste de comparação das médias. As médias seguidas pela mesma letra nas colunas, não diferem

entre si a 5% de probabilidade e, isso ocorre em F1, F3 e F5 considerando só os solos como fator de variação. Os solos permanecem com diferenças significativas F2 e F4, isso se deve ao efeito da CTC e valores de óxido de ferro, respectivamente, como já foi mencionado. As diferenças significativas apresentadas em F6 após 120 dias do tratamento ocorreram porque ao longo do tempo o LA possui pouco poder de reação, já que a caulinita (pouco reativa) é predominante neste solo. É esperado que haja a tendência de aumentar a insolubilidade mais rapidamente no LA, pois apenas o fósforo possui afinidade pelo chumbo neste solo, diferente do LV que ainda possui a matéria orgânica e o óxido de ferro.

Tabela 4.17. Médias das concentrações de Pb nos solos (coleta 2)

Solos	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
LA	917,5a	1475,8b	703,3a	1117,7b	390,4a	1259,0a
LV	699,0a	1680,6a	758,6a	1522,5a	401,3a	847,8b
C.V.	50	13	19	23	23	33

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott Knot.

Considerando a fração 1 nos tratamentos (Tabela 4.18), a maior quantidade de chumbo encontra-se no controle. Nos tratamentos 1, 2 e 3, assim como ocorreu na coleta1, não se verifica diferença significativa, porém os valores começam a se distanciar. Na fase 2 observa-se concentração de chumbo maior no T2, seguido do T0, depois T3 e por último o T1. Estatisticamente não existe diferenciação significativa entre as concentrações de chumbo no T1 e o T3. Dos três tratamentos, no F3, o T2 é o que possui a maior concentração de chumbo, provavelmente, responsabilidade do calcário existente na rocha fosfatada. Continua não havendo diferença significativa entre o T1 e o T3. Na fase 4 a quantidade de chumbo aumentou em todos os tratamentos em relação ao T0, sendo o tratamento misto o que promoveu o aumento mais significativo. Esse comportamento é similar com o ocorrido na coleta 1. Na fração 5 em todos os tratamentos houve diferenciação significativa, onde o T3 é o que possui maior concentração de chumbo, seguido do T1, T2 e por último o T0. Na fase 6 a maior quantidade de chumbo está no T1, depois T3, seguidos pelo T0 e T2 que não se diferenciam. Como observado no teste TCLP a rocha foi importante na transferência do chumbo das fases solúvel e trocável para formas de solubilidade intermediária, entretanto, o T1 permite que o chumbo migre mais rapidamente para a fase insolúvel.

Tabela 4.18. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos (coleta 2)

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
T0- Controle	1581,9a	1528,6b	743,2b	730,3c	168,3d	47,9c
T1- H₃PO₄	783,7b	1299,8c	509,2c	1151,3b	460,8b	3102,8a
T2- Rocha	559,9b	2166,8a	1185,8a	1193,5b	287,8c	142,6c
T3 - Misto	307,4b	1317,6c	485,5c	2205,1a	666,3a	920,2b
C.V.	50	13	19	23	23	33

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

Analisando a Tabela 4.19 verifica-se que a interação solo tratamento foi significativa em todas as fases da extração seqüencial, ou seja, os solos influenciaram os tratamentos assim como os tratamentos também influenciaram os solos. Em todas as fases houve formação de grupos divergentes. Outro aspecto fundamental é que no solo LV, sem tratamento com fósforo (controle), ocorreu o processo de atenuação natural da contaminação. Isto é, comparando o T0 da coleta 1 com o da coleta 2 observa-se uma redução da concentração de chumbo, o mesmo ocorre em cada fase. Isto ao longo do tempo é muito importante porque transfere o chumbo das fases mais solúveis para as menos solúveis num processo natural. O mesmo não ocorre com o LA.

Tabela 4.19. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) (coleta 2)

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1		F2		F3	
	LA	LV	LA	LV	LA	LV
T0- Controle	2310,8aA	853,0bB	1396,8bA	1660,4bA	606,8bB	879,6bA
T1- H₃PO₄	321,2cB	1246,2aA	1140,8dB	1458,8cA	385,6dB	632,8cA
T2- Rocha	845,2bA	274,6dB	1984,0aB	2349,6aA	1424,8aA	946,8aB
T3 - Misto	192,8dB	422,0cA	1381,6cA	1253,6dB	396,0cB	575,0dA
C.V.	50		13		19	
	F4		F5		F6	
T0- Controle	297,4dB	1163,2dA	43,0dB	293,6dA	4,4dA	91,4dA
T1- H₃PO₄	952,8bB	1349,8cA	520,4bA	401,2cB	3950,2aA	2255,4aB
T2- Rocha	868,6cB	1518,4bA	149,6cB	426,0bA	89,2cB	196,0cA
T3 - Misto	2351,8aA	2058,4aB	848,4aA	484,2aB	992,0bA	848,4bB
C.V.	23		23		33	

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

Na fase 1, no T0, a concentração de chumbo é maior no solo LA do que no LV, divergente da coleta 1 onde a diferença entre os solos não era significativa. O tratamento com o H_3PO_4 continua concentrando o chumbo mais no LV do que no LA e o T2 e o T3 possuem comportamento similar ao da coleta 1. Em relação aos tratamentos dentro dos solos não ocorreu disparidade da coleta 1 para a coleta 2, com exceção do T0. A redução do chumbo nos solos ocorreu numa seqüência diferenciada. Para o LA teremos maior concentração de chumbo na seguinte seqüência: T0, T2, T3 e T1 e para o LV a seqüência é T0, T1, T3 e T2. No tratamento 1 do LV observa-se um aumento da concentração do chumbo nesta coleta (1246,2 mg/kg) comparando com a coleta 1 (994,4 mg/kg). Este aumento da solubilidade no T1 na coleta 2 pode estar relacionado com a cinética muito rápida do chumbo com o H_3PO_4 , isto é, a reação ocorre de forma imediata e com o passar do tempo possibilita recombinações, pois, o pH ácido (3,61 – 120 dias após o tratamento) pode está solubilizando o chumbo. No T2 do LA também se observa um pequeno aumento na quantidade de chumbo, podendo ser atribuído à solubilidade da rocha.

Na fase 2, nos T0 não se verifica diferença significativa entre os dois solos segundo o teste de comparação de médias, entretanto, em todos os tratamentos, verifica-se elevação no valor do chumbo quando comparamos com a F1 (desta coleta) e também com F2 da coleta 1. Esse aumento pode ser correlacionado com a migração do chumbo da fase 1 para outras fases e a maior interação das frações 2 (trocável) e 3 (ligada a carbonato), pois, o T2 nos dois solos é o que apresenta o maior valor de chumbo em F2 (1984,0 e 2349,6 mg/kg respectivamente), podendo por isso ser associado a liberação de cálcio existente na rocha.

Avaliando a fase 3 percebe-se que ocorreu um acréscimo nas concentrações de chumbo, no solo LA, em todos os tratamentos quando comparados com a fração 1 (solúvel em água). No solo LV, o T2 e o T3 elevaram os valores de chumbo e esta fase passa a ter mais importância do que tinha anteriormente na coleta 1 para este solo, pois, a concentração de chumbo no T2 se torna maior que o controle, provavelmente, é a presença do carbonato existente na rocha fosfatada. No solo LA a concentração de chumbo é maior no T2 que no T0, desde a coleta 1. Nota-se, então, que o tipo de solo é importante porque interfere no tratamento e também o tratamento interfere no solo por causa da fonte de fósforo. O tempo adquire importância, sendo um fator discriminativo e funciona diferentemente em cada tipo de solo, por exemplo, a fase ligada a carbonato passa a atuar no LA desde a coleta 1, enquanto que no LV só se verifica a reação na coleta 2. Isso pode ter acontecido porque o carbonato reagiu primeiro com o óxido de

ferro e matéria orgânica no LV. Do ponto de vista químico eles são tamponais, logo, a primeira reação é sempre com eles. A caulinita predominante no LA não tem poder tamponal.

Na fase 4 observa-se uma diferenciação nítida entre os solos, sendo o LV com concentrações de chumbo muito superiores ao LA. A exceção é o T3, onde o valor de chumbo é mais elevado no LA do que no LV. Esse valor maior no solo LA pode na verdade ser uma fração intermediária e não exatamente óxido. A menor recuperação de chumbo para o LA foi a do controle seguido do T2, T1 e T3 sendo a maior concentração e para o solo LV a seqüência foi T0, T1, T2 e T3.

Estatisticamente o comportamento dos dois solos na F5 na coleta 2 é similar ao ocorrido na coleta 1. O LA os tratamentos T1 e T3 apresentam as concentrações de chumbo maiores do que o LV que é rico em matéria orgânica. Provavelmente, esse resultado está relacionado às fases intermediárias de chumbo.

Na fase 6 o T1 é o mais efetivo seguido pelo T3 e por último o T2. O T2 é o menos eficiente em trazer o chumbo para a fase residual, mas é bem efetivo nas formas intermediárias. Na comparação de médias da concentração chumbo nesta fase o comportamento é semelhante ao da coleta 1 para os dois solos, seguindo a seguinte ordem decrescente nos valores de chumbo T1, T3, T2 e T0.

O histograma representa a extração seqüencial 120 dias após aplicação de fósforos nos dois solos a partir das transformações das médias em percentual (Figura 4.5). Todas as tabelas utilizadas para análise encontram-se no anexo 7.2. O comportamento observado para todos os solos é a diminuição das fases mais solúveis e o aumento da insolúvel, nos dois solos, sendo o T1 e T3 os mais efetivos. No LA com 120 dias após os tratamentos o T1 consegue transportar para a F6 54,4 % do chumbo e o LV 33,3 %. O T2 foi o tratamento menos efetivo para os dois solos immobilizando em F6 1,7 para o LA e 3,4 % para o LV. O T0 é o que possui a maior parte de frações solúveis para os dois solos, o que é esperado já que representa os solos sem tratamentos. Como na coleta 1, a coleta 2 apresentou diferenciação entre os solos e os tratamentos, mas, o tempo também passa a ser importante.

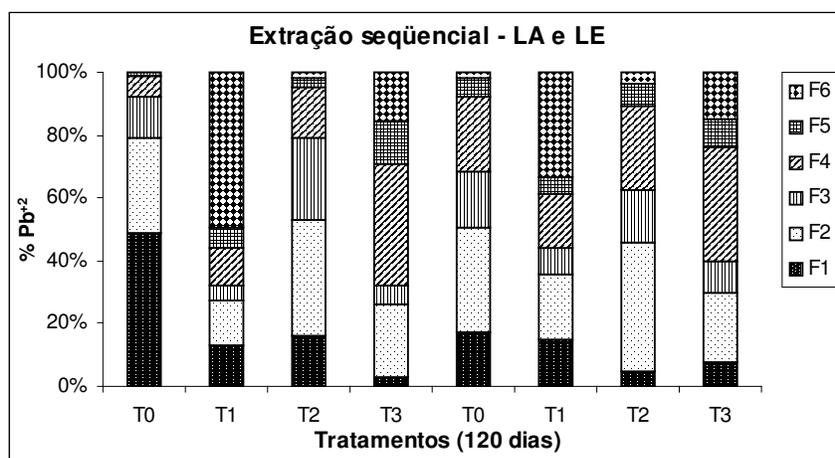


Figura 4.5. Extração seqüencial 120 dias após a realização dos tratamentos (T0 – solo sem tratamento; T1 H₃PO₄; T2 – rocha; T3 –H₃PO₄ e rocha).

A partir da análise de significância e de variância (Tabela 4.20), considerando 270 dias após os tratamentos, verifica-se que as frações 1, 4 e 6 foram significativas para os tipos de solo. Isto é, os solos independentes de tratamentos distintos demonstram diferenças significativas para F1, F4 e F6. Podemos observar que para as coletas 1 e 2, o F2 foi significativo para os tipos de solo, mas, não é mais na coleta 3. Considerando os tratamentos e a interação solo x tratamento como fonte de variação constatam-se diferenças bastante significativas para todas as fases da extração seqüencial.

Tabela 4.20. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento 270 dias após a adição de fosfatos.

Fatores de variação	Fases da extração seqüencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Solo	**	ns	ns	**	ns	**
Tratamento	**	**	**	**	**	**
Solo x tratamento	**	**	**	**	**	**
C.V.	41	10	15	17	15	24

ns - não significativo, ** - significativo a P< 0,01

Na Tabela 4.21 confirma-se, através do agrupamento estatístico das médias, que em F1, F4 e F6 ocorreram diferenciações significativas entre os dois solos. Na fração 1 a recuperação de chumbo foi maior no solo LA do que no LV, provavelmente porque no LA as reações são imediatas, mas também este solo volta ao equilíbrio mais rápido do que o LV. No solo LV as reações ocorreram primeiro os óxidos e a matéria orgânica

com o chumbo (coleta 1). Na coleta 2 observa-se um distanciamento nos valores de chumbo, apesar do LA e o LV não terem apresentado diferenciação significativa. Na coleta 3, possivelmente, o LA voltou ao equilíbrio enquanto o LV ainda está reagindo. Na fração 4, desde a coleta 1, a concentração de chumbo é maior no LV do que o LA, indiscutivelmente pela presença elevada de óxido de ferro no LV. E, na fração 6 o maior valor de chumbo permanece no LA desde da coleta 2, provavelmente, porque o LA não possui elementos reativos como o LV (óxido de ferro e matéria orgânica), tendo, portanto, um transporte mais rápido do chumbo nas frações mais solúveis para a fração insolúvel. Os solos nas fases 2, 3 e 5 não mostraram diferenças significantes para o teste de comparação de médias Scott Knott.

Tabela 4.21. Médias das concentrações de Pb nos solos (coleta 3)

Solos	Fases da extração sequencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
LA	967,6a	1233,5a	692,4a	1075,8b	552,1a	1236,2a
LV	200,7b	1170,2a	673,6a	1389,0a	555,1a	834,5b
C.V.	41	10	15	17	15	24

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

Considerando como fonte de variação os tratamentos observa-se que todos continuam sendo significativos 270 dias após a adição dos fosfatos (Tabela 4.22). Na fase 1 a maior recuperação de chumbo encontra-se no T0. Assim como ocorreu nas coletas 60 e 120 dias após aplicação dos fosfatos em F1, nos tratamentos 1, 2 e 3, não se verificam estatisticamente diferenças significativas. Analisando a fração 2 nota-se uma situação de equilíbrio entre o T0 e o T2, o que nas coletas anteriores não ocorria. Na coleta 1 a maior recuperação de chumbo foi no T0 e na coleta 2 o valor de chumbo no T2 estava mais elevado do que no T0. Teoricamente são dois movimentos que atuam nesta fase da extração: a migração do chumbo de F1 para F2 e a interação entre F2 e F3, sendo ambos influenciados pelo fator tempo de coleta. Em F3 não há diferença significativa para as médias de concentração de chumbo entre T1 e T3 e maior valor de chumbo encontra-se no T2 como já era esperado. Na fase 4 T0, T1 e T2 são estatisticamente iguais, estando a maior concentração de chumbo em T3. Os T2 e T4 são os maiores valores de chumbo em F5 sendo que eles não se diferem pelo teste de comparação de médias, o mesmo ocorre com T0 e T2. Na fração 6 o comportamento

observado na coleta 1 e 2 é verificado na coleta 3, onde a maior recuperação de chumbo é no T1, depois T3, T2 e por último T0.

Tabela 4.22. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos (coleta 3)

Tratamentos	Fases da extração sequencial (mg/kg)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
T0- Controle	1506,9a	1537,4a	722,9b	1036,7b	262,7b	99,7c
T1- H₃PO₄	295,5b	555,8c	446,8c	1244,5b	845,1a	2906,4a
T2- Rocha	382,9b	1620,7a	1029,2a	1092,8b	295,6b	159,3c
T3 - Misto	151,3b	1094,4b	532,9c	1555,6a	811,0a	975,9b
C.V.	41	10	15	17	15	24

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

Comparando os T0 das três coletas, nas fases 1, 2, 3 e 6, observa-se que a atenuação natural continua sendo expressiva na coleta 3. Como visto encontramos valores de chumbo na coleta 2 menores que na coleta 1 e por sua vez na coleta 3 menores que na coleta 2 para o solo LV. Nas fases 4 e 5 ricas em óxidos de ferro e matéria orgânica, respectivamente, a tendência com o tempo foi de elevar a concentração de chumbo por causa da afinidade do metal com estes elementos (Tabelas 4.15, 4.19 e 4.23).

Na fase 1 (Tabela 4.23) os solos LA e LV, no T1, não possuem mais a diferenciação estatística que apresentaram nas coletas 1 e 2. Nos T2 e T3 apesar de continuar mostrando diferenças significativas estatisticamente, ocorreram reduções expressivas nas concentrações de chumbo, principalmente, as fases mais lábeis (1, 2 e 3) e maiores concentrações em F6 (menos lábil). Na combinação do tratamento com o solo a diferença significativa estatisticamente que ocorreu nas coletas 1 e 2 permanece na coleta 3. A maior redução na concentração de chumbo no LA é o T3, depois T1, T2 e T0 e no LV é o T2, T3, T0 e T1.

Em relação ao controle, na fase 2, todos os tratamentos reduziram o valor de chumbo no solo LA. A maior concentração de chumbo no solo LA encontra-se no T0, seguido pelo T2, depois o T3 e por último T1 e no LV foi o T2, T0, T3, e T1. Para os dois solos o tratamento mais efetivo foi o T1 nesta fase da extração.

Na fase 3, nos solos LA e LV não foram observadas diferenciações entre o T0 e o T1, como constatado no agrupamento estatístico da coleta 1 e 2, ou seja, o T0 e o T1 nas coletas 1 e 2 demonstraram diferenças significantes e na coleta 3 não ocorre. A participação dos carbonatos continua sendo alta, principalmente no LA.

Tabela 4.23. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) (coleta 3)

Tratamentos	Fases da extração sequencial (mg/kg)					
	F1		F2		F3	
	LA	LV	LA	LV	LA	LV
T0- Controle	2694,0aA	319,8aB	1624,0aA	1450,8bB	694,6bA	751,2bA
T1- H₃PO₄	319,2cA	271,8bA	483,0dB	628,6dA	446,8cA	446,8dA
T2- Rocha	726,8bA	39,0dB	1591,6bB	1649,8aA	1198,0aA	860,4aB
T3 - Misto	130,4dB	172,2cA	1235,2cA	953,6cB	430,0dB	635,8cA
C.V.	41		10		15	
	F4		F5		F6	
T0- Controle	560,2dB	1513,2bA	81,6dB	443,8dA	15,4dA	184,0dA
T1- H₃PO₄	1476,2bA	1012,8dB	1176,0aA	514,2bB	3935,6aA	1877,2aB
T2- Rocha	720,8cB	1464,8cA	125,4cB	465,8cA	97,2cB	221,4cA
T3 - Misto	1546,0aA	1565,2aA	825,4bA	796,6aB	896,6bB	1055,2bA
C.V.	17		15		24	

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste de Scott-Knott.

C.V. Coeficiente de variação

Os valores de chumbo, na fase 4, no T0 e T3 continuam muito mais elevados no LV do que no LA facilmente explicado pela elevada contribuição dos óxidos de ferro no LV. No T1 a concentração maior de chumbo está no LA, provavelmente, é uma fase intermediária e não necessariamente está ligada a óxidos. Os T3 não apresentaram diferença significativa estatisticamente segundo o teste estatístico de comparação de médias Scott Knott. Nos dois solos, no controles a concentração de chumbo aumentou quando comparados à coleta 1 e 2 significando que o fator tempo após os tratamento é importante para que ocorra a migração das fases mais disponíveis para as menos disponíveis.

Na fase 5 da coleta 3 observa-se o mesmo comportamento da coleta 1 e 2 quando comparamos os dois solos, ou seja, valores maiores de chumbo para o T0 e T2 no LV e valores mais elevados nos T1 e T3 do LA. Comparando o controle dos dois tipos de solo encontramos uma diferença significativa no valor de chumbo, 43,0 mg/kg para o LA e 293,6 mg/kg para o LV, o que era esperado, pois, o LV possui elevada quantidade de matéria orgânica, ao contrário do LA. No T1 e no T3 a quantidade de chumbo extraída é maior no solo LV. Apesar deste solo possuir uma quantidade de matéria orgânica maior que o LA, como discutido na coleta 1, a migração do chumbo no

solo não ocorre num processo linear e além disso podem ser frações intermediárias e não exatamente está ligada a matéria orgânica.

Da mesma forma que ocorreu nas coletas 1 e 2, encontramos no T0 a menor concentração de chumbo na fase 6, significando que todos os tratamentos são eficientes. O T1 foi mais efetivo na diminuição do chumbo para os dois solos, desta forma, é o tratamento que consegue conduzir a maior migração de chumbo para a fase menos solúvel. O T2 foi o menos efetivo.

O histograma a seguir representa a extração seqüencial 270 dias após o tratamento com fósforos nos dois solos a partir dos dados de variância transformados em percentual (Figura 4.6). Todas as tabelas utilizadas para análise encontram-se no anexo 7.3.

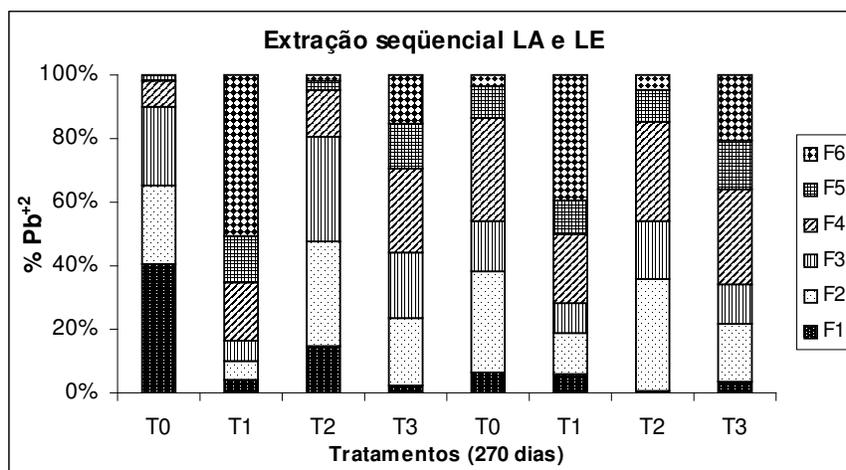


Figura 4.6. Extração seqüencial 270 dias após a realização dos tratamentos (T0 – solo sem tratamento; T1 H₃PO₄; T2 – rocha; T3 –H₃PO₄ e rocha).

O comportamento geral que se pode constatar na coleta 3 é a redução das frações mais solúveis e aumento da fração insolúvel para os dois solos, principalmente para o T1, depois T3 e o T2 como também ocorreu na coleta 1 e 2. No solo LA o T1 conseguiu imobilizar em torno de 51 % do chumbo na fração residual (F6) e 39 % para o LV. O T2 foi o tratamento menos efetivo para os dois solos. No T0, na fase 1, encontramos a maior parte de frações solúveis para os dois solos. Entretanto, se compararmos o controle desta coleta com os controles da coleta 1 e 2 podemos verificar que a atenuação natural ocorre de forma mais eficaz no LV, principalmente nesta coleta, onde podemos atribuir este acontecimento ao fator tempo. Tanto nas coletas 1 e 2 como discutido

anteriormente e agora na coleta 3 ocorreram diferenciações entre os solos e os tratamentos.

Os valores totais de recuperação de chumbo através da extração sequencial para as coletas 60, 120 e 270 dias encontram-se no anexo 7.4, tabelas 7.13, 7.14 e 7.15.

5. CONCLUSÕES

Baseados nos resultados das análises realizadas neste estudo, várias conclusões puderam ser obtidas:

a) O tratamento com H_3PO_4 (T1) foi o que mais reduziu os pHs dos solos LA e LV. Acrescentando o fato de ser uma solução, promoveu a imobilização do chumbo mais rapidamente do que os outros tratamentos. O tratamento com a rocha fosfatada (T2) é o que possui a cinética mais lenta, pois, o pH foi o que menos diminuiu e também sua solubilidade é menor já que se trata de um sólido. A mistura do H_3PO_4 com a rocha (T3) apresentou capacidade intermediária, visto que o H_3PO_4 reduzindo o pH do solo aumentou a solubilidade da rocha disponibilizando o fósforo.

b) Para as condições que foram realizados os testes de mobilidade do metal (TCLP), ou seja, num sistema fechado sem variação de volume dos solos, concentração de chumbo, quase todos os tratamentos excederam significativamente o limite regulador de 5 mg Pb/l estabelecido pela EPA, sendo portanto, classificados como perigosos à saúde. A exceção ocorreu no T1 no solo LA nas três coletas. Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica, óxidos de ferro do LV interferiram para que este solo conseguisse maior imobilização do chumbo. O T1 e o T3, nos solos LA e LV, foram os mais eficientes em converter o chumbo para as formas menos disponíveis para os dois solos. O T2 foi o menos eficiente em reduzir a concentração de chumbo.

c) O teste ecotoxicológico com *Daphnia Pulex* mostrou que apesar dos solos continuarem muito tóxicos, 460 dias após a aplicação de fosfatos, todos os tratamentos foram eficientes em diminuir a toxicidade dos solos. Para o solo LA o T3 foi o mais efetivo em reduzir a toxicidade e para o LV foi o T1.

d) A partir da extração sequencial verificamos que todos os três tratamentos se mostraram eficiente em converter o chumbo das formas mais solúveis (potencialmente disponível) para a forma menos solúvel (fração menos disponível). O tratamento com fosfatos mais efetivo foi o T1, seguido do T3 e por último o T2. O H_3PO_4 é mais eficiente na imobilização do chumbo porque possui uma cinética muito rápida ao contrário da rocha fosfatada. O tratamento 2, apesar de menos efetivo não perde sua importância porque se mostrou capaz de transferir o chumbo para formas de

solubilidade intermediárias. O T3 possui uma cinética mais lenta quando comparado ao T1 e mais rápida que o T2. O chumbo no solo LA (essencialmente caulínítico, portanto, pouco reativo) alcança a fase residual com mais eficácia do que o LV, podendo ser imputado esse resultado à mineralogia do solo. No T0 (controle), o solo LV por possuir elevados valores de óxidos de ferro e matéria orgânica foi mais eficiente na atenuação natural do que no solo LA.

e) O tratamento utilizando H_3PO_4 (T1) apesar de ter se mostrado mais eficiente que os outros dois é considerado muito agressivo ao solo, pois, a redução do pH é muito drástica, o que dificulta o uso do solo para a agricultura, por exemplo. Além disso, por ser uma fonte solúvel de fósforo, o risco de que ocorra eutroficação nos corpos d'água nas proximidades de onde for aplicado é muito elevado. A cinética de imobilização do chumbo no T2 é dificultada por ser uma fonte sólida de fósforo, mas, pode ser acelerada quando associada a uma fonte solúvel como ocorreu no T3.

f) Em todas as análises realizadas neste estudo (mobilidade do metal, teste de toxicidade aguda e extração seqüencial) os resultados indicaram que o T1 foi o tratamento mais eficiente em converter o chumbo das frações mais disponíveis (F1, F2, F3) para as menos disponíveis (F4, F5, F6), seguido do T3 e depois T2. O T1 e o T3 apresentaram resultados bastante semelhantes em todos os testes, sendo o T3 menos agressivo que o T1.

g) A remediação de solos contaminados por chumbo utilizando fósforo provoca uma alteração na forma geoquímica do metal, reduzindo a sua solubilidade, como demonstrado neste estudo. Contudo, a capacidade de imobilização do chumbo induzida por fósforo é dependente de vários fatores, tais como: tipo de solo, tipo de fonte e de aplicação do fósforo, da razão molecular entre P/Pb, da concentração do metal, do tempo após aplicação dos fosfatos.

Novos ensaios serão realizados para avaliar a eficiência do método utilizando um ortofosfato hidrogenado de dipotássio (KH_2PO_4) associado à rocha fosfatada, pois, essa solução não é tão agressiva quanto o H_3PO_4 em relação a reduzir o pH do solo e ao mesmo tempo é uma fonte de fosfato, além de acelerar a cinética da rocha. Numa segunda etapa pretende-se conduzir esses experimentos *in situ*.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alloway BJ. Heavy Metals in Soils. Blackie and Son Ltd. 1º edition; 1990.
2. Zimdahl R. e Skogerboe KR. Behavior of Lead in Soil. Environ. Science Technology 1977; 11(13):1202-3.
3. Paoliello MMB, Capitani EM, Cunha FG, Matsuo T, Carvalho MF, Sakuma A, *et al.* Exposure of Children to Lead and Cadmium from a Mining Area of Brazil. Environmental Research Section A 2002; 88:120-8.
4. Costa, LG, Aschner M, Vitalone A, Syversen T, Soldin OP. Developmental Neuropathology of Environmental Agents. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol 2004; 44:92-5.
5. Ma L. e Rao GN. Effects of Phosphate Rock on Sequential Chemical Extraction of Lead in Contaminated Soils. J. Environ. Qual. 1997; 26:788-94.
6. Ma QY, Traina SJ, Logan TJ, Ryan, JA. In situ Pb Immobilization by Apatite. Environ. Sci. Technol. 1993; 27:1803-10.
7. Ma QY, Logan TJ, Traina SJ. Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks in Environmental Science & Technology, American Chemical Society. 1995; 29(4):1118-26.
8. Chen X, Wright JV, Conca JL, Peurrung, LM. Effects do pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite in Environmental Science & Technology, American Chemical Society. 1997; 31(3):624-31.
9. Chen M, Ma L, Singh PS, Cao R, Melamed R. Field Demonstration of Situ Immobilization of Pb Using P Amendments. Advances in Environmental Research 2003; 8:93-102
10. Cao X.; Ma LQ, Chen M, Singh SP, Harris WG. Impacts of Phosphate Amendments on Lead biogeochemistry at a contaminated Site. Environ. Sci Technol. 2002; 36(24):5296.
11. Melamed R, Cao X, Chen M, Ma LQ. Field Assessment of Lead Immobilization in a Contaminated Soil after Phosphate Application. The Science of the Total Environment 2002; 305:117-27.
12. Lindsay WL. Chemical equilibria in soils. John Willy e Sons, New York, 2001; 329-42.

13. Cao X.; Ma LQ, Singh SP, Chen M, Harris WG, Kizza P. Field Demonstration of Metal Immobilization in a Contaminated Soil using Phosphate Amendments. Final Report. Florida Institute of Phosphate Research; 2003.
14. Cao XR; Ma LQ, Chen M, Singh SP, Harris WG. Phosphate-induced Metal Immobilization in a Contaminated Site. *Environmental Pollution*, 2003; 122:19-28.
15. Chen ZS; Lee GJ; Liu, JC. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, 2000; 41:235-42.
16. Morrow DA, Gintautas PA, Weiss AD, Piwoni MD. Metals Speciation in Soils: A Review of Methodologies. Prepared for U.S. Army Corps of Engineers 1996.
17. Lã OR, Barra, CM, Sobrinho NMBA, Mazur N, Velloso ACX. Avaliação dos Métodos de Extração Sequencial de Tessier, Keller e Miller na Determinação de Ferro Nativo em Três Tipos de solos: Orgânico, Brunizem e Latossolo. *Química Nova* 2003; 26(3):323-30.
18. Andrade L e Pfeiffer W. Metais Pesados: Características e Interações com o Meio Ambiente. *Cadernos Didáticos da UFRJ – 33*. Rio de Janeiro; 2000.
19. Baird NC. *Química Ambiental*. 2ª edição, Editora Bookman; 2002. p. 403-30.
20. Papanikolaou NC, Hatzidaki EG, Belivanis S, Tzanakakis GN, Tsatsakis AM. Lead toxicity update. A brief review. *Medical Science Monitor: Internacional Medical Journal* 2005;11(10):329-36.
21. Anjos JASA e Sánchez LE. Plano de gestão Ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais – o caso da Plumblum em Santo Amaro da Purificação/BA. *Bahia Análise & Dados*, Salvador, Bav.10, n 4, Março 2001, p.306 -309
22. Chumbo contamina área no interior de São Paulo. *Jornal Folha de São Paulo* 2002 Abr 12; Sect. C4.
23. Toledo MCM, Oliveira SMB, Melfi AJ. Intemperismo e Formação do solo. *In* Teixeira W, Toledo MCM, Rich T, Taioli F. *Decifrando a Terra*. Editora Oficina do Texto, São Paulo, 2000. p.157-162.
24. Lepsch IF. *Solos Formação e Conservação*. Editora Melhoramentos, 5ª edição, São Paulo, 1993. p. 26-37.
25. Resende M, Curi N, Rezende SB, Corrêa GF. *Pedologia Base Para Distingção de Ambientes*. Editora NEPUT, 3ª edição, 1999.
26. Oliveira JB, Jacominee PK, Camargo MN. *Classes Gerais de Solos do Brasil - Guia Auxiliar para o seu reconhecimento*. UNEP-FUNEP, São Paulo, 1992. p.101-9.

27. Xu Y, Schwartz FW, Traina S J. Sorption of Zn^{+2} and Cd^{+2} on Hydroxyapatite Surfaces, Environ. Sci. Technol., 1994; 28:1472-80.
28. Rocha NCC. Estudo sobre a sorção do cádmio por hidroxiapatitas sintéticas. [Tese de Doutorado]. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; 1999. p. 28-41.
29. Pagnanelli F, Moscardini E, Giuliano V, Toro L. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. Environmental Pollution 2004; 132:189-201.
30. EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ) Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, 1979..
31. Oliveira GS. Determinação da associação do chumbo em solo de Santo Amaro da Purificação. [Monografia] São Gonçalo: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Formação de Professores; 2004.
32. Deer WWA, Howie RA, Zussma NJ. Minerais constituintes das rochas: uma introdução. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1981.
33. Mavropoulos E, Rocha NCC, Moreira J, Bertolino LC, Rossi AM. Pb^{+2} , Cu^{+2} and Cd^{+2} Ions Uptake by Brazilian Phosphate Rocks. J. Braz. Chem. Soc. 2005; 16(1):62-8.
34. Melamed R. Cinética e Espectroscopia da Imobilização de Pb Pela Aplicação de Rocha Fosfática a pH Constante. VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology / XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Rio de Janeiro/Brasil, maio 2001. p. 399-404
35. Demenna G J. Determination of the Environmental TCLP Metals in Waste-Waters, Solid Wastes, and Soils by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. <http://www.Bucksci.com> (acessado em 2004).
36. EPA. Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Washington, DC;1992.
37. Knie JLW e Lopes EWB. Testes ecotoxicológicos. Métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA / GTZ, 2004.
38. Miller C. Daphnia pulex, Animal Diversity Web. http://animaldiversity.ummz.umich.edu/site/accounts/information/Daphnia_pulex.html (acessado em 04/Out/ 05).
39. Hyötyläinen T e Oikari A. The toxicity and concentrations of PAHs in creosote-contaminated lake sediment. Chemosphere, 1999; 38(5):1135-44.

40. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 1979; 51:844-51.
41. Curi N. Vocabulário de Ciência do Solo. Campinas: SBCS; 1993. p.50.
42. SAEG 6. Sistema para análise estatística e genética. V 9., Viçosa. Universidade Federal de Viçosa, 2005.
43. Fernandez GCJ. Residual Analysis and Data Transformations – Important Tools in Statistical Analysis. *Hortscience.* Alexandria, 1992; 27(4):297-300.
44. Suzuki Y e Takeuchi Y. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1994; 27:571-76.
45. Pendias AK. Trace Elements in Soils and Plants. Third Edition, CRC Press, New York, 2000, p37.
46. *Daphnia pulex*. cfb.unh.edu/CFBkey/html/Organisms/CCladocera/Daphnidae/GDaphnia/Daphnia_pulex/daphniapulex.html

7. ANEXOS

7.1. Dados de variância transformados em percentual 60 dias após os tratamentos.

Tabela 7.1. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem.

Fatores de variação	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Solo	ns	ns	ns	**	**	ns
Tratamento	**	**	**	**	**	**
Solo x tratamento	*	**	**	*	**	**
C.V.	15	6	9	11	12	18

ns - não significativo, *- significativo a $P < 0,05$ e ** - significativo a $P < 0,01$

Tabela 7.2. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1		F2		F3	
	LA	LE	LA	LE	LA	LE
T0- Controle	57,1aA	36,7aB	26,9bA	30,6aA	10,5bB	13,4bA
T1- H ₃ PO ₄	2,7dB	17,6bA	7,4dB	12,0dA	3,4dB	4,6dA
T2- Rocha	19,6bA	6,4dB	30,4aA	24,2bB	28,2aA	18,9aB
T3 - Misto	5,8cB	8,4cA	17,4cA	16,3cB	10,2cA	9,6cB
C.V.	15		6		10	
	F4		F5		F6	
T0- Controle	4,7dB	13,9dA	0,7dB	3,8dA	0,1dB	1,7dA
T1- H ₃ PO ₄	19,1bA	19,1cA	8,0bA	5,3cB	59,4aA	41,4aB
T2- Rocha	17,2cB	36,3bA	2,5cB	8,7aA	2,1cB	5,6cA
T3 - Misto	37,9aB	39,0aA	12,1aA	8,1bB	16,6bB	18,6bA
C.V.	11		12		18	

Tabela 7.3. Médias das concentrações de Pb nos solos através da transformação dos dados em percentagem.

Solos	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
LA	21,3a	20,5a	13,0a	19,7b	5,8b	19,6a
LE	17,3a	20,8a	11,6a	27,1a	6,4a	16,8a
C.V.	15	6	9	11	12	18

Tabela 7.4. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
T0- Controle	46,9a	28,7a	11,9b	9,3d	2,3d	0,9d
T1- H₃PO₄	10,1c	9,7c	4,0c	19,1c	6,6b	50,4a
T2- Rocha	13,0b	27,3a	23,5a	26,7b	5,6c	3,9c
T3 - Misto	7,1d	16,8b	9,9b	38,5a	10,1a	17,6b
C.V.	15	6	9	11	12	18

7.2. Dados de variância transformados em percentual 120 dias após os tratamentos.

Tabela 7.5. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem.

Fatores de variação	Fases da extração sequencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Solo	**	**	**	**	**	ns
Tratamento	**	**	**	**	**	**
Solo x tratamento	**	*	**	**	**	**
C.V.	14	4	6	7	5	12

ns - não significativo, *- significativo a $P < 0,05$ e ** - significativo a $P < 0,01$

Tabela 7.6. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento (tratamento dentro de solo) através da transformação dos dados em percentagem

Tratamentos	Fases da extração sequencial (%)					
	F1		F2		F3	
	LA	LE	LA	LE	LA	LE
T0- Controle	48,9aA	17,1aB	30,3aA	33,6aA	13,2bB	17,8aA
T1- H₃PO₄	14,4cB	15,1bA	15,8aA	20,6aA	5,2dB	8,4dA
T2- Rocha	15,8bA	4,8dB	37,0aA	41,1aA	26,6aA	16,6bB
T3 - Misto	3,2dB	7,5cA	22,7aA	22,2aA	6,4cB	10,2cA
C.V.	14		5		7	
	F4		F5		F6	
T0- Controle	6,6dB	23,7cA	1,0dB	6,0cA	0,1dB	1,8dA
T1- H₃PO₄	13,0cB	17,3dA	7,1bA	5,3dB	54,4aA	33,3aB
T2- Rocha	16,2bB	26,6bA	2,8cB	7,5bA	1,7cB	3,4cA
T3 - Misto	38,2aA	36,5aB	13,8aA	8,6aB	15,6bA	15,0bA
C.V.	7		5		12	

Tabela 7.7. Médias das concentrações de Pb nos solos através da transformação dos dados em percentagem

Solos	Fases da extração sequencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
LA	18,1a	26,5b	12,9b	18,5b	6,2b	17,9a
LE	11,1b	29,4a	13,2a	26,0a	6,8a	13,4a
C.V.	14	4	6	7	5	12

Tabela 7.8. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos através da transformação dos dados em percentagem

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
T0- Controle	33,0a	31,9b	15,5b	15,1c	3,5d	1,0d
T1- H₃PO₄	9,8b	18,2d	6,8d	15,2c	6,2b	43,8a
T2- Rocha	10,3b	39,0a	21,6a	23,4b	5,1c	2,5c
T3 - Misto	5,3c	22,5c	8,3c	37,4a	11,2a	15,3b
C.V.	14	4	6	7	5	12

7.3. Dados de variância transformados em percentual 270 dias após os tratamentos.

Tabela 7.9. Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem.

Fatores de variação	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Solo	**	*	**	**	**	**
Tratamento	**	**	**	**	**	**
Solo x tratamento	**	**	**	**	**	**
C.V.	17	5	7	6	4	10

*- significativo a $P < 0,05$ e ** - significativo a $P < 0,01$

Tabela 7.10. Médias das concentrações de Pb na interação solo x tratamento através da transformação dos dados em percentagem

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1		F2		F3	
	LA	LE	LA	LE	LA	LE
T0- Controle	47,2aA	6,5aB	28,6bA	31,5bA	12,3bB	16,2bA
T1- H₃PO₄	4,0cB	5,7bA	6,2dB	13,4dA	5,7dB	9,4dA
T2- Rocha	16,1bA	0,8dB	35,7aA	35,1aA	27,0aA	18,3aB
T3 - Misto	2,6dB	3,3cA	24,4cA	18,5cB	8,5cB	12,3cA
C.V.	17		5		7	
	F4		F5		F6	
T0- Controle	10,0dB	32,5aA	1,5dB	9,6dA	0,3dB	3,7dA
T1- H₃PO₄	18,5bB	21,5dA	15,0bA	10,9bB	50,7aA	39,2aB
T2- Rocha	16,2cB	31,2bA	2,8cB	9,9cA	2,2cB	4,7cA
T3 - Misto	30,6aA	30,2cA	16,3aA	15,4aB	17,6bB	20,3bA
C.V.	6		4		10	

Tabela 7.11. Médias das concentrações de Pb nos solos através da transformação dos dados em percentagem

Solos	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
LA	17,5a	23,7b	13,4b	18,8b	8,9b	17,7a
LE	4,1b	24,6a	14,0a	28,8a	11,4a	17,0b
C.V.	17	5	7	6	4	10

Tabela 7.12. Médias das concentrações de Pb nos tratamentos através da transformação dos dados em percentagem

Tratamentos	Fases da extração seqüencial (%)					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
T0- Controle	26,9a	30,1b	14,3b	21,3c	5,6d	2,0d
T1- H₃PO₄	4,8b	9,8d	7,5d	20,2c	12,9b	44,9a
T2- Rocha	8,5b	35,4a	22,7a	23,7b	6,4c	3,5c
T3 - Misto	3,0c	21,4c	10,4c	30,4a	15,8a	18,9b
C.V.	17	5	7	6	4	10

7.4. Recuperação total de chumbo na extração seqüencial para as coletas (60, 120 e 270 dias)

Tabela 7.13. Média do chumbo recuperado, 60 dias após aplicação dos fosfatos, através da extração sequencial.

Tratamentos	Média do Pb recuperado (mg Pb/kg solo)	
	LA	LV
T0	5812	7389
T1	5631	3380
T2	4040	4328
T3	5192	4578

Tabela 7.14. Média do chumbo recuperado, 120 dias após aplicação dos fosfatos, através da extração sequencial.

Tratamentos	Média do Pb recuperado (mg Pb/kg solo)	
	LA	LV
T0	4659	4941
T1	7270	7344
T2	5362	5711
T3	6163	5642

Tabela 7.15. Média do chumbo recuperado, 270 dias após aplicação dos fosfatos, através da extração sequencial.

Tratamentos	Média do Pb recuperado (mg Pb/kg solo)	
	LA	LV
T0	5670	4663
T1	7837	4752
T2	4460	4701
T3	5064	5179