

Artigo

Avaliação da Toxicidade e Comportamento Geoquímico do Chumbo em Solos Contaminados de Santo Amaro da Purificação (BA) após Atenuação por Fósforo

Santos, M. C. B.; Kede, M. L. F. M.; Moreira, J. C.; Mavropoulos, E.; Rossi, A. M.; Bertolino, L. C.; Pérez, D. V.; Santelli, R. E.;* Bielschowsky, C.; Soares, R.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (5), 2135-2150. Data de publicação na Web: 30 de outubro de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Evaluation of the Toxicity and Geochemical Behavior of Lead in Contaminated Soils of Santo Amaro da Purificação (BA) after Phosphorus Attenuation

Abstract: Many areas which have been contaminated by heavy metals have been recently discovered in Brazil and represent a risk to the environment. This study aims to assess the behavior of lead remediation by two sources of phosphate in a contaminated site of Santo Amaro County, State of Bahia (Brazil). There, the contamination resulted from the production of dregs after three decades of operation of a mining company. The soils were remediated with the application of KH_2PO_4 and phosphate rock. After 120 days, the results confirm the effectiveness of phosphate in the remediation of the contaminated soils, particularly of KH_2PO_4 .

Keywords: Soil remediation; lead pollution; lead bioavailability.

Resumo

A cidade de Santo Amaro da Purificação (BA) foi contaminada por mais de 30 anos com escórias de uma fundição de Pb. O objetivo deste estudo foi o de avaliar o grau de contaminação por chumbo em solos coletados próximos à metalúrgica, assim como avaliar a toxicidade proporcionada por chumbo nestes solos e identificar a distribuição geoquímica do Pb nestes solos antes e após o tratamento com diferentes fontes de fósforo. Os solos foram remediados com a aplicação de KH_2PO_4 e rocha fosfatada. Após 120 dias de experimento, os resultados confirmam a eficácia do sal KH_2PO_4 como atenuante da ecotoxicidade do Pb e a migração deste metal de frações lábeis para frações geoquímicas mais recalcitrantes do solo.

Palavras-chave: Remediação do solo; poluição por chumbo; biodisponibilidade de chumbo.

* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia, Bloco A, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ santelli@iq.ufrj.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170127](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170127)

Avaliação da Toxicidade e Comportamento Geoquímico do Chumbo em Solos Contaminados de Santo Amaro da Purificação (BA) após Atenuação por Fósforo

Maria Carla B. Santos,^a Maria Luiza F. M. Kede,^b Josino C. Moreira,^c Elena Mavropoulos,^d Alexandre M. Rossi,^d Luiz Carlos Bertolino,^e Daniel V. Perez,^f Ricardo E. Santelli,^{g,*} Cauê Bielschowsky,^h Ricardo Soares^h

^a Universidade Federal Fluminense, Instituto de Ciências da Sociedade e Desenvolvimento Regional, Departamento de Geografia, Rua José do Patrocínio 59, CEP 28010-385, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil.

^b Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Formação de Professores, Departamento de Geografia, Dr. Francisco Portela, 1470, CEP 24435-005, São Gonçalo-RJ, Brasil.

^c Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana, Rua Leopoldo Bulhões 1480, CEP 21041-210, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^d Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Departamento de Física Aplicada, Rua Dr. Xavier Sigaud 150, CEP 22290-180, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^e Centro de Tecnologia Mineral, Av. Pedro Calmon 900, CEP 21941-908, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^f Embrapa Solos Rua Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^g Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Química Analítica, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Centro de Tecnologia, Bloco A, CEP 21941-909, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ - Brasil.

^h Instituto Estadual do Ambiente, Avenida Venezuela 110, CEP 20.081-312, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

* santelli@iq.ufrj.br

Recebido em 30 de outubro de 2017. Aceito para publicação em 30 de outubro de 2017

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Descrição da área de estudo

2.2. Amostragem

2.3. Experimento com fosfatos

2.4. TCLP (“Toxicity Characteristic Leaching Procedure”)

2.5. Fracionamento geoquímico das amostras

2.6. Métodos estatísticos

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das amostras de solos

3.2. Avaliação da acidez dos solos após Adição de Fosfatos

3.3. Avaliação da toxicidade dos solos após atenuação por fosfatos

3.4. Comportamento geoquímico do chumbo após remediação por fosfatos

4. Conclusões

1. Introdução

A gestão inadequada de efluentes e resíduos sólidos oriundos de atividades industriais mínero-metalúrgicas podem proporcionar significativos impactos negativos a diferentes compartimentos ambientais (biota, ar, solo, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas) e à saúde humana.¹⁻⁵ Indubitavelmente, inúmeros são os casos relatados no Brasil e no mundo a respeito dos danos causados pela existência de passivos ambientais gerados durante a operação ou após o encerramento de atividades industriais de refino e metalurgia de minérios.⁴⁻⁷

Em 1960 foi instalada em Santo Amaro da Purificação (BA) a Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC), empresa metalúrgica de capital franco-brasileiro pertencente ao grupo francês Penarroya Oxide. A COBRAC beneficiava por processos piro-metalúrgicos o minério de chumbo concentrado (PbS – Galena) por flotação da “Mina Boquira” localizada na cidade de Boquira (BA) a cerca de 700 km de distância de Santo Amaro da Purificação (Figura 1), embora tenha adquirido também ocasionalmente minério concentrado de chumbo do Canadá.^{6,8} Em 1988 a COBRAC passou a fazer parte do Grupo Trevo tornando-se uma empresa totalmente brasileira e alterando o seu nome para “Plumbum Mineração e Metalurgia

Ltda”.⁸ Finalmente, em 1993 a Plumbum encerrou suas atividades deixando como passivo ambiental aproximadamente 490 mil toneladas de escória (de forno de redução; de tratamento das crostas cupríferas e anti-moníferas) dispostas sob solos sem impermeabilização de base e expostas às intempéries.^{6,8}

Após 33 anos de operação e gestão inadequada do passivo ambiental (escória) pela Plumbum muitos estudos alertaram que um grande número de pessoas que viviam próximas à metalúrgica foram afetadas significativamente por elementos potencialmente tóxicos, especialmente o Pb e o Cd. Consequentemente, pesquisas epidemiológicas demonstraram concentrações elevadas de Pb no sangue de crianças nascidas após o encerramento das atividades da metalúrgica e que viviam próximas à fábrica.^{6,9-11}

O uso de escória da Plumbum para implantação de aterros, ruas e estradas, assim como para a construção de casas contribuiu para elevar a extensão da contaminação e potencializar o impacto à saúde humana de uma grande parcela da população de Santo Amaro da Purificação. Além disso, foi evidenciada alta contaminação por chumbo em solos e águas subterrâneas em localidades próximas à fábrica, bem como em águas superficiais e sedimentos do Rio Subaé.^{6,8-11}

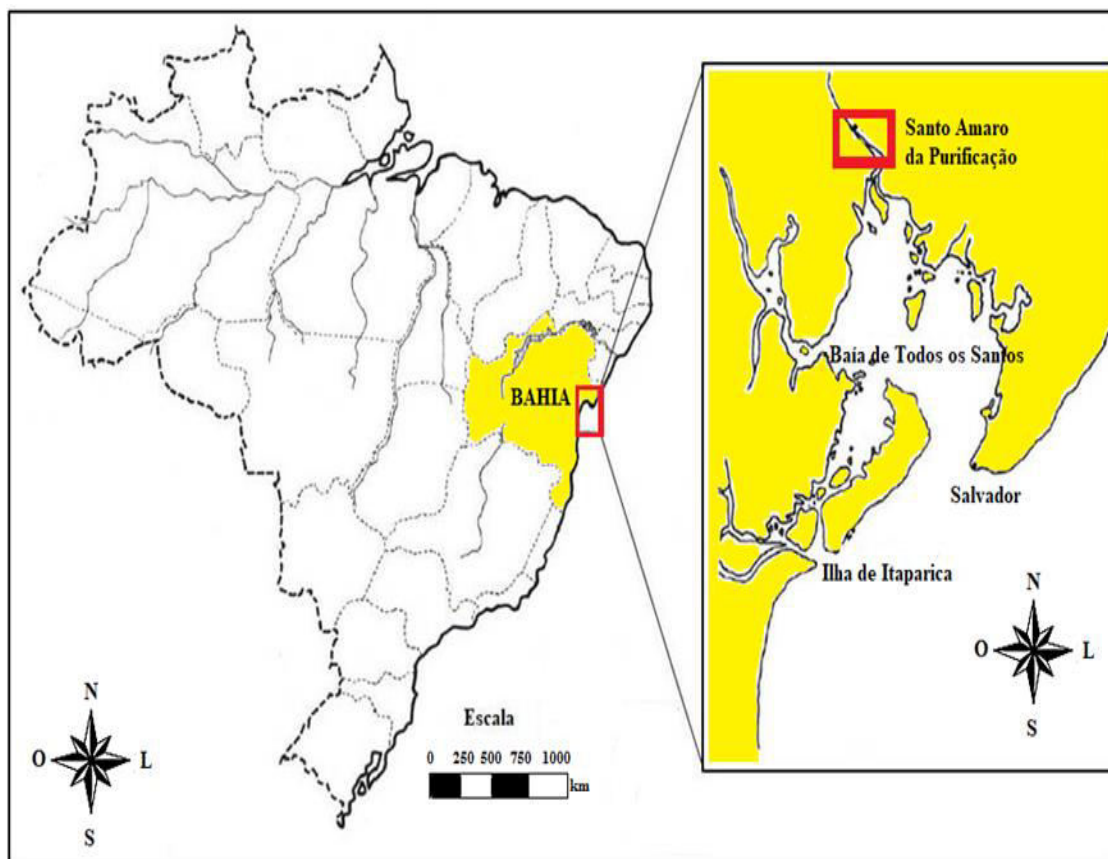


Figura 1. Localização geográfica da cidade de Santo Amaro da Purificação (BA)⁶

O caso de contaminação em Santo Amaro da Purificação se torna extremamente emblemático, pois o chumbo é considerado o segundo elemento químico mais perigoso, toxicologicamente, na lista de substâncias prioritárias da Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Controle de Doenças dos Estados Unidos da América (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR*).¹² Trata-se de um metal de ocorrência natural nos solos, normalmente associado a outros elementos como zinco, cobre, prata e ouro.¹³ Não sendo degradável, o chumbo pode se acumular em diferentes compartimentos ambientais e nos organismos vivos, resultando em diferentes problemas como a redução no crescimento vegetal e até mesmo a extinção da vegetação, a contaminação das águas superficiais e dos aquíferos. Além disso, o chumbo pode afetar o sistema nervoso central e atuar como causador de diversos impactos à saúde humana, tais como:

anemia, irritação gástrica, disfunções renais, do fígado e do coração, assim como acarretar em danos ao cérebro e retardamento mental especialmente entre crianças.^{8,14,15}

Nas últimas décadas foram conduzidos diversos estudos científicos na tentativa de desenvolver e aplicar métodos para remediar os efeitos da contaminação por metais, assim como minimizar, imobilizar ou eliminar a toxicidade dos resíduos que contém estes elementos químicos. Estes estudos mostraram que o fósforo tem um elevado potencial para remediar os efeitos da contaminação por chumbo, dada sua capacidade de reduzir a disponibilidade deste metal no solo pela sua imobilização por precipitação ou adsorção ao fosfato.^{9-11,16-23}

Diferentes fontes de fósforo têm sido estudados com o objetivo de reduzir a biodisponibilidade de metais em solos, incluindo o ácido fosfórico (H_3PO_4), o sal dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4),

hidróxiapatita, fertilizantes fosfatados e fosfatos naturais, tais como rochas fosfatadas e farinha de ossos.^{9,11,24} Tal fato se dá pela presença de minerais do grupo apatita que reagem com o chumbo formando fases mais estáveis, como a piromorfita. Para a imobilização do Pb, os mecanismos sugeridos são $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ (X = Cl, F, OH), onde a dissolução da rocha é seguida pela precipitação da Hidróxiapatita e fosfato de chumbo (PbHA) formando minerais estáveis semelhantes à piromorfita ($\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})$): fluorpiromorfita, hidroxipiromorfita e cloropiromorfita.^{9-11,25}

Atualmente, são muito utilizados extratores ácidos simples para avaliar a ecotoxicidade e mobilidade de poluentes metálicos em resíduos e solos.^{9-11,26} Além disso, há algumas décadas tem-se utilizado o fracionamento geoquímico dos metais para que, uma vez compreendida a forma com que o metal está associado ao solo ou ao resíduo, possa servir de auxílio na compreensão da mobilidade dos poluentes, bem como a sua biodisponibilidade e toxicidade às plantas e demais seres vivos.^{10,11,27,28} Os esquemas de fracionamento geoquímico são largamente utilizados e são consideradas ferramentas essenciais para o estabelecimento de modelos preditivos da maneira com que os metais estão associados às diferentes frações geoquímicas de solos, sedimentos e resíduos.^{9-11,27,29} A distribuição de metais em diferentes frações obtidas por procedimentos de extração seqüencial oferece um indício das suas biodisponibilidades, que por sua vez permitem avaliar o risco de suas presenças nos ecossistemas terrestres e aquáticos.²⁷⁻³¹

Em face do exposto anteriormente, este estudo tem como objetivo geral avaliar a eficácia do uso de fontes de fósforo na imobilização e inertização de Pb em um cambissolo e um vertissolo de Santo Amaro da Purificação (BA) localizados próximo à área da Plumbum. Além disso, possui os seguintes objetivos específicos: (1) avaliar a mobilidade e toxicidade do Pb, antes e após tratamento com fosfatos, após mais de 33 anos de contaminação por escória minero-

metalúrgica e, (2) identificar o perfil de distribuição do Pb entre as diferentes frações geoquímicas destes solos antes e após tratamento com fosfatos.

2. Material e Métodos

2.1. Descrição da área de estudo

O município de Santo Amaro da Purificação está localizado na Região Metropolitana de Salvador do Estado da Bahia (12°32'49"S e 38°42'438"O). De acordo com a classificação de Köppen, apresenta um clima tropical (Af), com pluviosidade significativa ao longo do ano, mesmo nos meses mais secos a temperatura média anual é de 24,7 °C e a pluviosidade média é de 1713 mm. Os solos encontrados na área da Plumbum são Cambissolos e Vertissolos originários de folhelhos esverdeados intercalados com calcários do Grupo Santo Amaro. Estes solos são caracterizados como solos argilosos a muito argilosos com alto conteúdo de argila do grupo montmorilonita, que apresenta características de contração e expansão em função do seu conteúdo de umidade; são de moderadamente drenados a mal drenados, assim como possuidores de baixa permeabilidade.⁸

2.2. Amostragem

As amostras de solo foram coletadas no entorno das instalações da Plumbum em dois pontos distintos (P1 e P2) e quatro profundidades: 0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm e 40-60 cm (Figura 2). As amostras de solo foram secas em estufa com circulação de ar forçada, à temperatura de 45°C, destorroadas e tamisadas em peneira de 2,0 mm, recolhendo-se as frações de solo não retidas na peneira, que correspondem à terra fina seca ao ar (TFSA). Então, essas amostras foram maceradas até a obtenção de uma textura homogênea e fina. As amostras são

classificadas como Cambissolo (P1) e Vertissolo (P2).

Os parâmetros de fertilidade destes solos (carbono orgânico total - COT, capacidade de troca catiônica - CTC, concentração de Fe_2O_3

e pH) foram determinados segundo metodologia EMBRAPA.³² Além disso, foram determinadas as concentrações pseudo-totais para chumbo nesses solos conforme o preconizado pelo método US EPA 3051-A.²⁶

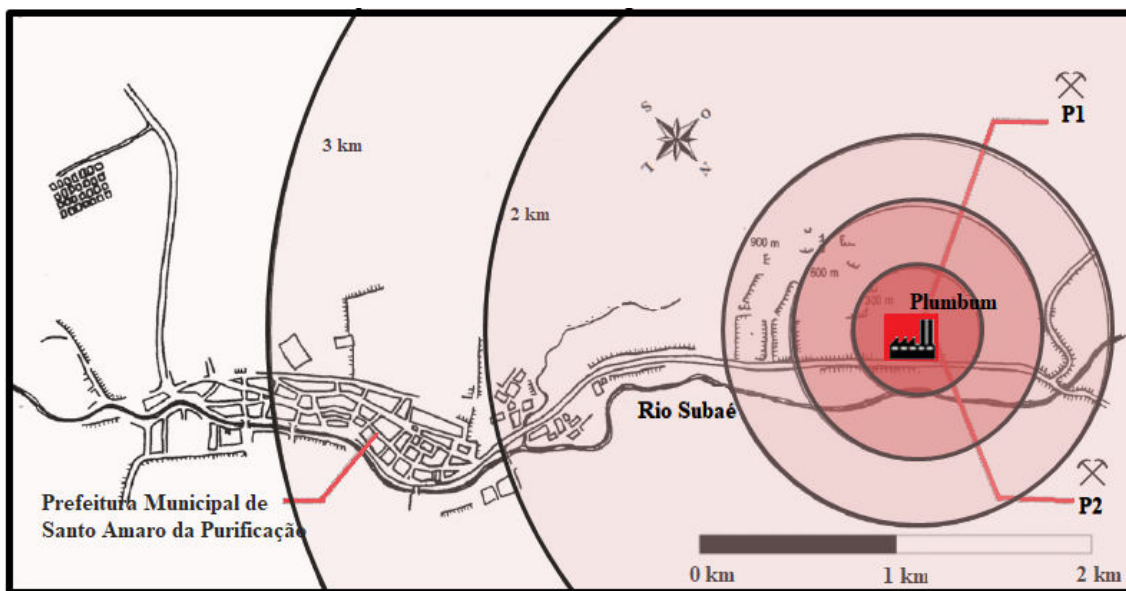


Figura 2. Localização dos pontos de Amostragem de solos: P1 (Cambissolo) e P2 (Vertissolo)⁶

2.3. Experimento com fosfatos

No total, 24 recipientes de policloreto de vinila (PVC) com volume de 230 mL foram preenchidos com 20 gramas de amostras de solo. A mesma quantidade de solo foi utilizada para as amostras dos Pontos P1 e P2, assim como em cada uma das quatro profundidades amostradas.

Os tratamentos foram realizados em triplicata e baseados na adição de duas fontes diferentes de fosfato, como segue: uma amostra-controle contaminada com Pb e não tratada (Tratamento T0); um tratamento com KH_2PO_4 (Tratamento T1) e um tratamento com uma rocha fosfatada (Tratamento T2) para cada uma das oito amostras de solos (dois pontos de amostragem x quatro profundidades).

A granulometria de rocha fosfatada utilizada no tratamento (T2) foi inferior a 0,2 mm, tendo sido fornecida por Fosfértil de

Araxá, Minas Gerais. Estudo prévio revelou que as frações mais finas desta rocha foram enriquecidas com apatita.^{9,10}

A mesma razão molar P:Pb (4:1) foi utilizada em T1 e T2 para garantir que os tratamentos possuíssem quantidade de fósforo adicionada ao solos igualmente proporcional (em base molar) à quantidade de Pb. A razão molar 4:1 foi selecionada de acordo com testes laboratoriais prévios conduzidos em solos com alto conteúdo de argila e atividade coloidal.⁹ Para manter a umidade natural dos solos e favorecer a cinética de reação, as amostras foram umedecidas duas vezes por semana a 80% da capacidade de campo. Após 60 e 120 dias de tratamento, que são considerados períodos longos o suficiente para a promoção da sorção de metais a fosfatos,¹⁸ foram coletadas alíquotas de 2,5 g para avaliação da eficiência das fontes de fosfato na imobilização do Pb em solos contaminados.

2.4. TCLP (“Toxicity Characteristic Leaching Procedure”)

O procedimento TCLP, também conhecido por Teste de Mobilidade do Metal é uma análise desenvolvida pela United States Environmental Protection Agency (US EPA),³³ que visa diagnosticar a contaminação de solos e sedimentos através de fluidos que são liberados pelo contaminante, e permitem que sua concentração e sua biodisponibilidade possam ser constatadas. Os resíduos com uma concentração acima do limite máximo de 5 mg L⁻¹ de Pb são considerados perigosos.³³

As amostras foram preparadas em triplicata com 2,5 g de cada tipo de solo com frações menores que 1 mm. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em tubos de polietileno de 50 mL e acidificadas com fluido de extração com pH entre 4,93 ± 0,05. O fluido foi preparado com 5,7 mL de ácido acético glacial (CH₃CH₂OOH, Merck) em 500 mL de água Milli-Q, 64,3 mL de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ (NaOH, Merck) e diluído para 1 L. Os tubos de ensaio foram agitados com um agitador automático (Kline NT 150) a 10 rpm e à temperatura ambiente durante 18 h, centrifugados a 3000 rpm (Kline NT 150) durante 5 minutos e filtrados. Após serem filtradas as soluções as concentrações de Pb foram determinadas por um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) da marca Shimadzu e Modelo AA – 6800.

2.5. Fracionamento geoquímico das amostras

De acordo com a extração sequencial de Tessier,²⁷ os metais presentes na amostra podem ser distribuídos nas seguintes frações: solúvel em água (F1), permutável (F2), ligada aos carbonatos (F3), ligada aos óxidos de ferro e manganês (F4), ligada à matéria orgânica (F5) e residual (F6). As frações 1 a 3 são mais solúveis e, portanto, podem ser mais facilmente incorporadas pela biota,

enquanto as demais são menos solúveis e, portanto, são mais estáveis no ambiente e menos biodisponíveis.

Alíquotas de 0,5 g de cada amostra em triplicata de solo foram utilizadas nas extrações sequenciais. Após cada extração, as amostras foram centrifugadas (Excelsa Baby II Model 206-R) a 6000 rpm durante 30 min. Em seguida, as amostras foram filtradas e a concentração de chumbo determinada por um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) da marca Shimadzu e Modelo AA – 6800.

2.6. Métodos estatísticos

Para as análises estatísticas dos resultados de TCLP e extração seqüencial foram usadas a análise de variância (ANOVA) utilizando o programa estatístico SAEG e o teste de comparação de médias Tukey ou Scott Knott (P <0,05), o qual faz agrupamento estatístico a partir das médias.³⁴

Por se tratar de um experimento em vasos o delineamento experimental foi inteiramente casualizado, em triplicata em cada extração e determinação de chumbo.⁹⁻¹¹

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das amostras de solos

As características químicas dos solos estudados antes da adição de fosfatos são mostradas na Tabela 1. Os solos P1 e P2 são significativamente diferentes quando se comparam seus atributos químicos de fertilidade. O solo P1 possui valor de CTC quase nove vezes superior ao solo P2 e COT 18% acima deste mesmo solo, ambos para a camada mais superficial. Contudo, com exceção desta camada mais superficial de solo da amostra P1 foram identificadas baixas atividades da fração argila (CTC < 27 cmol_c kg⁻¹) para ambos os pontos amostrais. Essas

diferenças nas características dos solos são de fundamental importância para o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de remediação de chumbo por fosfatos, ainda mais quando se sabe que solos com baixa CTC possuem comprometida capacidade de atuar como barreira natural contra a dispersão de poluentes, o que pode resultar em uma alta solubilidade de Pb e,

consequentemente, posterior lixiviação.^{9-11,28,35-37} Além disso, o solo P1 apresenta valores de pH que o situam como solo praticamente neutro à solo fortemente alcalino, decrescendo a acidez com a profundidade. Por outro lado, o solo P2 é um solo praticamente neutro em quase toda sua extensão.³⁸

Tabela 1. Características químicas das amostras originais dos solos contaminados por chumbo

Profundidade (cm)	pH	CTC ($\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$)	Fe_2O_3 -----	Carbono Orgânico Total (g kg^{-1}) -----	Pb
----- Ponto 1 -----					
0-10	6,9	32,94	401	22,4	7,88
10-20	8,3	5,71	61	11,4	17,15
20-40	9,0	2,41	40	11,0	24,55
40-60	9,0	1,58	40	9,0	16,75
----- Ponto 2 -----					
0-10	6,7	3,81	226	18,9	2,71
10-20	6,6	17,35	225	12,9	1,48
20-40	6,7	16,39	288	5,1	0,31
40-60	5,9	21,69	436	3,4	0,05

Assim como evidenciado para os demais parâmetros, as concentrações de Fe_2O_3 servem para distinguir ambos os solos. O solo P1 apresenta caráter perférrico na camada mais superficial e hipoférrico nas demais camadas, enquanto o solo P2 apresenta caráter férrico em todas as camadas avaliadas, com exceção da mais profunda que possui caráter perférrico.³⁸ Ademais, com exceção das duas últimas camadas do solo P2, todas as camadas de solos encontram-se com concentrações de Pb muito acima do Valor de Investigação Industrial (VII) para este elemento segundo a Resolução Conama 420.³⁹ Logo, são classificados como solos contaminados Classe 4 que requerem necessária remediação.³⁹

A amostra P1 foi caracterizada pelas maiores concentrações de chumbo (Tabela 1). Normalmente, o chumbo tende a se acumular nas camadas superiores do solo.³⁵⁻³⁷ Entretanto, em P1, a camada mais profunda apresentou um teor de chumbo superior ao da camada superficial. Esses resultados indicam que as camadas mais profundas do perfil são formadas principalmente por resíduos que podem ter sido cobertos com uma camada de solo,¹¹ ou que devido à baixa CTC e COT o Pb foi lixiviado em profundidade. Os resultados da digestão pseudo-total em P1 revelaram um teor de $7,88 \text{ g kg}^{-1}$ a uma profundidade de 0-10 cm e um valor de $16,75 \text{ g kg}^{-1}$ na camada mais profunda (40-60 cm), estes resultados estão 8,76 e 18,4 vezes acima para o VII de

Pb, respectivamente.³⁹ Em P2 as amostras apresentaram também uma alta concentração de chumbo, 2,71 g kg⁻¹, na camada superior (0-10 cm), bem como a menor concentração, 0,05 g kg⁻¹ Pb, na maior profundidade (40-60 cm), situando-os como estando cerca de 200% e 55% em relação ao VII para Pb.³⁹

3.2. Avaliação da acidez dos solos após Adição de Fosfatos

Assim como observado em outros estudos a adição dos diferentes tratamentos com fosfatos proporcionou uma grande variação em alguns importantes parâmetros dos solos estudados.⁹⁻¹¹ Geralmente, a disponibilidade de metais em solos decresce inversamente ao incremento do pH. Portanto, qualquer tratamento cujo objetivo seja reduzir a disponibilidade de metais deve evitar a acidificação do solo.^{10,35,36}

Os resultados indicam que o pH das amostras em P1 (60 dias após os tratamentos) variou de neutro à alcalino (Figura 3). O pH = 6,6 do tratamento T1

(KH₂PO₄) na profundidade de 0-10 cm foi o mais baixo. Todavia, após 120 dias de tratamento, o solo P1 teve aumento acentuado do pH em todas as profundidades, mas particularmente à profundidades abaixo de 10 cm com valores acima de pH = 7, semelhantes aos do tratamento T2 (rocha fosfatada).

No solo P2 o pH não variou significativamente entre 60 e 120 dias com o tratamento T1 (Figura 3). Contudo, para o tratamento T2, os valores de pH aumentaram neste mesmo período à profundidades inferiores a 10 cm assim como observado por Kede e colaboradores,¹⁰ para um experimento com vertissolo contaminado com Pb próximo à área da Plumbum.

Em solos mais alcalinos a imobilização de chumbo por fosfatos é mais lenta, enquanto em solos ácidos a solubilidade é maior, o que melhora a eficiência do fosfato na formação de fases geoquímicas mais estáveis. Logo, deduz-se que o Pb no solo P2 deveria ser inertizado mais devagar do que no solo P1 que se tornou mais alcalino ainda após o tratamento com fosfatos (Figura 3).

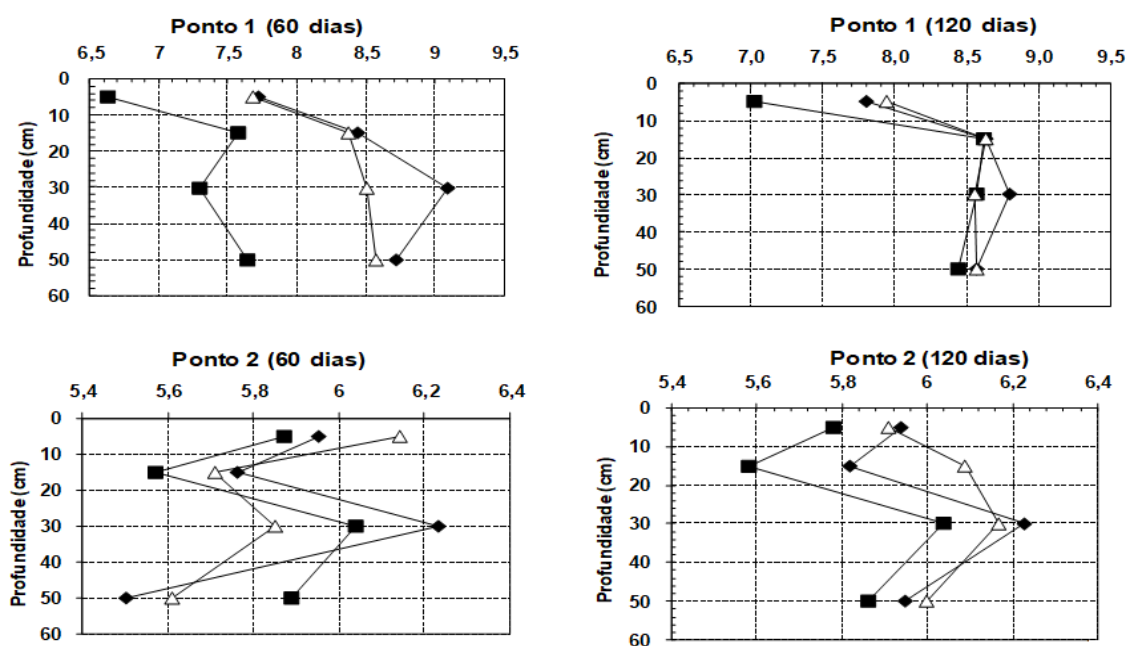


Figura 3. Variação do pH nas amostras P1 e P2 nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm após 60 e 120 dias de tratamento (T0 (♦), T1 (■) e T2 (Δ))

3.3. Avaliação da toxicidade dos solos após atenuação por Fosfatos

Alguns mecanismos envolvidos na retenção ou mobilização de Pb em solos são: físicos (filtração, difusão, dispersão, diluição e absorção), químicos (precipitação/diluição, adsorção/desorção, reações redox, de formação de compostos de coordenação e de troca catiônica) e biológicos (transformações aeróbicas e anaeróbicas).³⁵⁻³⁷

Como pode ser visto na Figura 4, assim como observado em outros estudos,⁹⁻¹¹ na maior parte dos solos tratados com fósforo ocorreu decréscimo significativo dos níveis de chumbo na solução de TCLP quando comparados ao tratamento controle (T0). Contudo, uma comparação das concentrações de Pb nos extratos das amostras P1 sem tratamento (T0) além de serem estatisticamente superiores às demais (Teste *Tukey*, $P < 0,05$) excederam o nível máximo deste contaminante em mais de 12 vezes (camada 60 cm, após 120 dias de experimento), indicando que o Pb pode ser considerado altamente tóxico e móvel nestes solos estando-os sujeitos à regulamentações de disposição final em aterro industrial para resíduos perigosos.^{7,8,33,39}

Após o tratamento T1 não foi possível observar a presença de Pb em nenhuma das profundidades do solo P1 em 60 ou 120 dias após o início do experimento, demonstrando que o KH_2PO_4 reduziu eficientemente a concentração de Pb disponível em solução a um nível inferior ao limite preconizado pela USEPA ($< 5 \text{ mg L}^{-1}$).³³ O tratamento T2 também foi eficiente na redução das concentrações de chumbo quando

comparado ao T0, mas incapaz de atenuar os teores de Pb a níveis ecotoxicológicos seguros como fez o tratamento T1 no solo P1 (Figura 4).

O solo P1 apresentou maior concentração de chumbo em T0, seguido de T2, nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm. Nas profundidades inferiores a 20 cm, não foi observada diferença estatística significativa entre T0 e T2 após 60 dias de tratamento e na profundidade de 0-10 cm após 120 dias, respectivamente. A concentração de chumbo variou significativamente (Teste *Tukey*, $P < 0,05$) em todas as profundidades após 60 e 120 dias de tratamento em T1 quando comparado aos tratamentos T0 e T2. As variações nas concentrações de chumbo após os tratamentos podem estar associadas à cinética das reações nos solos e atribuídas às diferentes fontes de fosfatos. O KH_2PO_4 é uma fonte de fosfato mais reativa e mais solúvel que a rocha fosfatada, tornando-se disponível para o meio ambiente mais rapidamente e contribui para a formação mais rápida da fase estável. Por outro lado, a rocha fosfatada é uma fonte de fosfato sólido e precisa de mais tempo até o fósforo tornar-se disponível.⁹⁻¹¹

No solo P2, observou-se que T1 reduziu mais eficientemente as concentrações de chumbo do que em T0 e T2 em todas as profundidades após 60 e 120 dias de tratamento, respectivamente. No tratamento T2, o teor de chumbo variou muito com a profundidade. A concentração de chumbo em T2 foi menor em todas as profundidades após 60 e 120 dias do que em T0. Importante notar que o chumbo foi quase inteiramente imobilizado após 60 e 120 dias para T2 nas profundidades 20-40 e 40-60 cm.

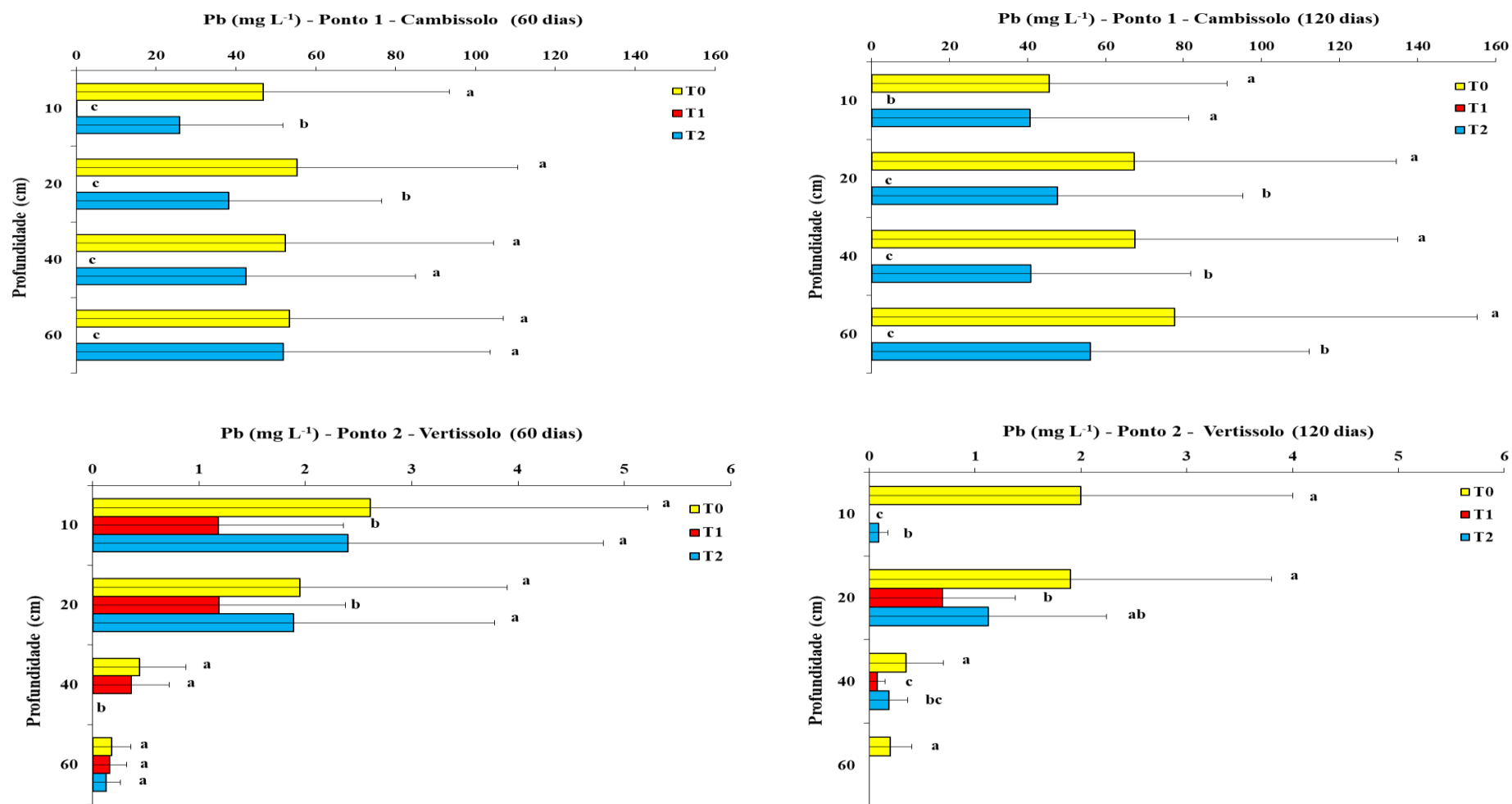


Figura 4. Concentrações de chumbo após extração por TCLP nas amostras de solos P1 e P2 nas profundidades 0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm após 60 e 120 dias de tratamento por fosfatos. As diferentes letras minúsculas indicam uma diferença significativa ($P < 0,05$) pelo teste Tukey

A mobilidade do Pb depende das características e da capacidade do solo em liberá-lo dos sítios adsorvidos da fase sólida para compensar aqueles que foram removidos com solvente.⁴⁰ Embora seja bem documentado na literatura que o chumbo naturalmente apresenta baixa mobilidade em solos devido à sua capacidade de formar complexos de esfera interna estáveis,³⁵⁻³⁷ os resultados deste estudo indicam que após mais de 30 anos de contaminação as fases sólidas das amostras, principalmente a P1, foram saturadas com concentrações tão elevadas de Pb que proporcionou a sua liberação de sítios de trocas de baixa energia nas condições levemente ácidas do extrator TCLP.

O solo P1 mostrou-se mais ativo na imobilização do Pb mesmo possuindo menores concentrações de Fe_2O_3 e de matéria orgânica (COT) (Tabela 1) indicando que fenômenos adsorptivos não foram tão significativos nestas condições avaliadas. Logo, assim como observado em outros estudos, o mecanismo de imobilização do Pb proposto para estes solos contaminados é o de dissolução seguida de precipitação.^{9,10,40}

3.4. Comportamento geoquímico do chumbo após remediação por fosfatos

O fracionamento geoquímico das amostras do Ponto1 (P1) indica que o chumbo não se apresentou solúvel em água (F1) em nenhuma das profundidades após 60 ou 120 dias de tratamento (Figura 5). Além disso, o chumbo também não foi solúvel na fase trocável (F2) para T1. Na fase ligada a carbonatos (F3), a maior recuperação de chumbo foi a de T0 e a menor foi de T1.

Em T1, na camada de 0-10 cm de profundidade, houve um eficiente incremento de 45% do teor de chumbo na fase residual (F6), quando comparado ao T0. O T2 não reduziu o pH, mas o teor de chumbo na fase trocável (F2) e na fase ligada ao carbonato (F3) aumentou em relação ao T0.

Entre 10-20 cm de profundidade, o solo P1 apresentou uma alta concentração de chumbo, $17,15 \text{ g kg}^{-1}$. Contudo, os tratamentos T1 e T2 reduziram significativamente as concentrações de chumbo. O tratamento T1 reduziu o teor de chumbo na fase trocável (F2) e aumentou-o na fase residual (F6) em 67%, em comparação com T0. Em T2, além do aumento do teor de chumbo na fase residual (F6), a redução do pH do solo, que é alcalino e dificulta a disponibilidade de chumbo, foi limitada. Este é um resultado pertinente, considerando a elevada concentração de chumbo nestas amostras.

Entre 20-40 cm de profundidade, o solo apresentou maior concentração de chumbo na amostra P1 ($24,15 \text{ g kg}^{-1}$). Entretanto, o pH = 9,0, ou seja, o solo era bastante alcalino. O pH caiu bruscamente sob o tratamento T1, enquanto sob T2 a redução do pH não foi tão acentuada. Contudo, a concentração de chumbo na fase residual (F6) com o tratamento T1 aumentou 25%, enquanto que em T2 o aumento foi de 4%.

Entre 40-60 cm de profundidade, observou-se pequena variação entre os tratamentos. Os teores de chumbo nas fases geoquímicas ligada aos óxidos e óxi-hidróxidos de ferro e manganês (F4), ligada à matéria orgânica (F5) e residual (F6) permaneceram praticamente inalterados.

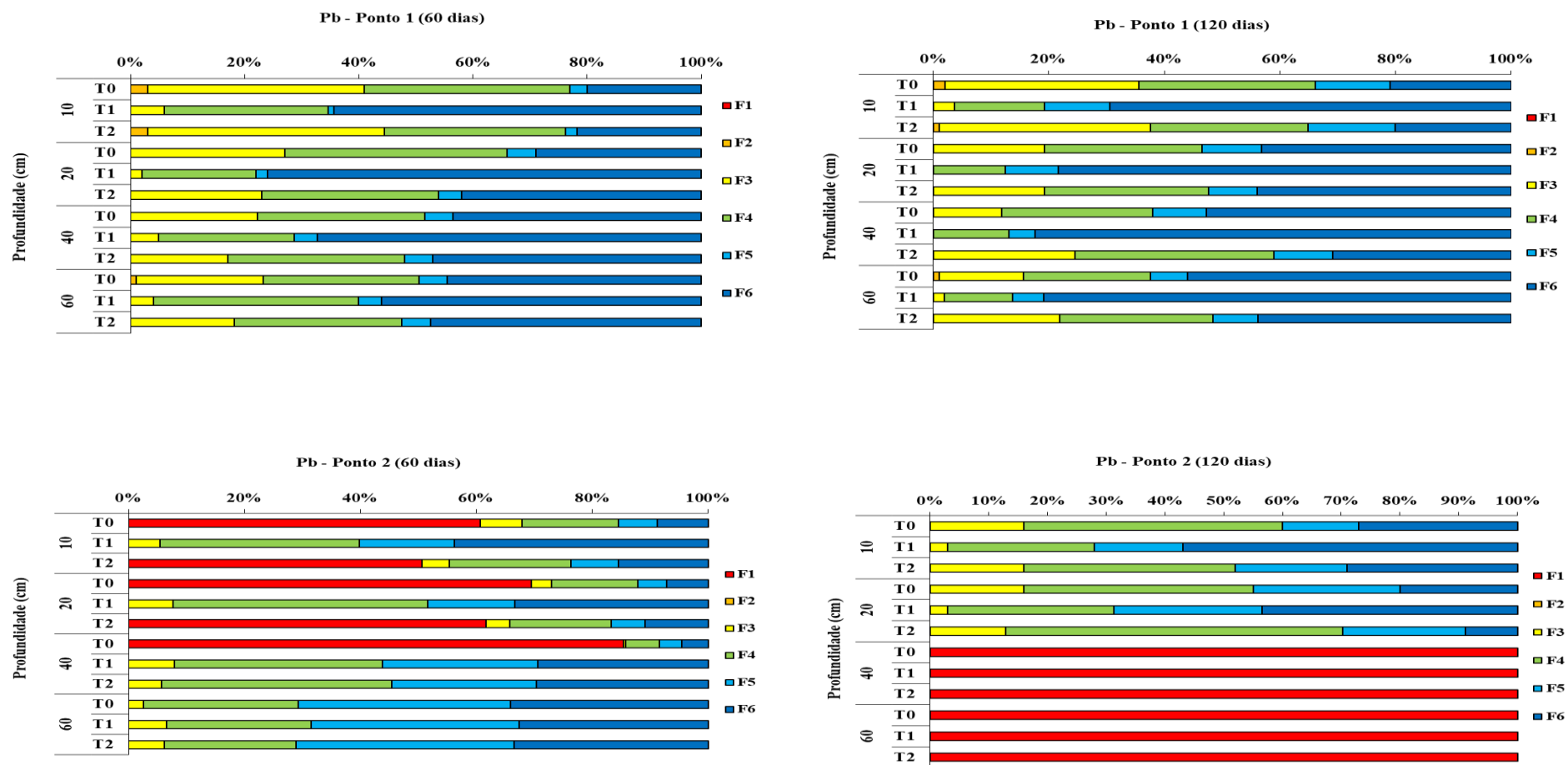


Figura 5. Extração seqüencial Ponto 1 após 60 dias (a); Ponto 2 após 120 dias (b); Ponto 2 após 60 dias (c); e Ponto 2 após 120 dias (d) nos tratamentos (T0 – solo sem tratamento; T1 – KH_2PO_4 ; T2 – rocha fosfatada)

Apesar das concentrações de chumbo serem menores em P2, as amostras apresentaram elevados teores de Pb na profundidade de 20-40 cm sob T0, isto é, na fase solúvel em água (F1).

Na profundidade de 0-10 cm do solo sob T0, cerca de 60% do chumbo estava na fase solúvel (F1). O tratamento T1 reduziu com sucesso a presença de chumbo na fase solúvel em água (F1) com um aumento de 35% na fase residual (F6) e de 9% na fase ligada à matéria orgânica (F5). Sob tratamento T2, o pH aumentou de 6,0 para 6,2, mas o chumbo não foi eliminado da fase 1 (F1).

Entre 20-40 cm de profundidade, 69% de chumbo estava na fase solúvel em água (F1). O tratamento T1 eliminou por completo a presença de Pb nesta fração geoquímica (F1) após 60 dias de experimento, enquanto T2 reduziu a concentração em apenas 7%, em comparação com T0. Contudo, ambos os tratamentos mostraram-se eficientes em eliminar por completo a presença de Pb na Fração 1 após decorrido 120 dias de experimento.

Na camada de 40-60 cm de profundidade, as mudanças nas concentrações de chumbo em todas as fases foram insignificantes após 60 dias de tratamento. Inclusive, foi evidenciado um comportamento anômalo no qual todo o Pb encontrava-se única e exclusivamente na fração solúvel em água (F1), o que pode ser ou um indício de interconversão do Pb das diferentes frações geoquímicas para a F1, ou que tenha ocorrido falha na extração sequencial para estas poucas amostras, o que seria o mais provável.

4. Conclusões

As amostras de solo provenientes de Santo Amaro (BA) encontram-se altamente contaminadas por chumbo sendo classificadas como Solos Classe 4, segundo a legislação brasileira para o gerenciamento de

áreas contaminadas. Além disso, apresentaram concentrações de Pb altamente móveis, biodisponíveis e tóxicas no solo P1. Contudo, o tratamento T1 (KH_2PO_4) foi totalmente eficaz em atenuar as concentrações de Pb a níveis regulatórios tidos como aceitáveis, o mesmo não sendo observado para o tratamento T2 (rocha fosfatada) que embora tenha conseguido atenuar as concentrações de Pb extraídas pelo método TCLP não foi eficaz na imobilização deste elemento às concentrações que não ofereçam risco ao meio ambiente e à saúde humana.

O tratamento T1 foi o mais eficaz na migração de Pb das frações geoquímicas potencialmente mais lábeis e biodisponíveis (F1+F2+F3) para frações mais estáveis (F4 e F6). Por outro lado, nas condições experimentais testadas o tratamento T2 apresentou baixa capacidade de proporcionar a migração do Pb para frações geoquímicas mais recalcitrantes do solo. Finalmente, o mecanismo químico de inertização do Pb proposto para estes solos contaminados é o de dissolução seguida de precipitação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Santos, M. C. B. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, 2011. [[Link](#)]
- ² Santos, M. C. B. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, 2015. [[Link](#)]
- ³ Soares, R. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Fluminense, 2011. [[Link](#)]
- ⁴ Bidone, E.; Castilhos, Z.; Cesar, R.; Santos, M. C.; Sierpe, R.; Ferreira, M. Hydrogeochemistry of arsenic pollution in water sheds influenced by gold mining activities in Paracatu (Minas Gerais State, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research International* **2016**, *23*, 8546. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ Soares, R.; Machado, W. T. V.; Campos, D. V. B.; Monteiro, M. I. C.; Freire, A. S; Santelli,

- R. E. Avaliação da aplicabilidade de índices de poluição aquática: estudo de caso no rio Paraíba (Juiz de Fora, MG, Brasil). *Revista Virtual de Química* **2016**, *8*, 2105. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Lima, L. R. P. A.; Bernardez, L. A. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *189*, 692. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Santos, M. C. B.; Maddock, J.; Bertolino, L. C.; Cesar, R. G.; Santelli, R. E.; Soares, R. Resíduo industrial: onde depositar? *Ciência Hoje* **2014**, *53*, 32. [[Link](#)]
- ⁸ Figueiredo, B. R.; Capitani, E. M.; Anjos, J. A. S. A.; Wanilson, L. S. *Chumbo, ambiente e saúde: o desafio do controle da exposição humana*. Annablume: São Paulo, 2012.
- ⁹ Kede, M. L. F. M.; Moreira, J. C.; Mavropoulos, E.; Rossi, A. M.; Bertolino, L. C.; Perez, D. V.; Rocha, N. C. C. Estudo do comportamento do chumbo em latossolos brasileiros tratados com fosfatos: contribuições para a remediação de sítios contaminados. *Química Nova* **2008**, *31*, 579. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Kede, M. L. F. M.; Correia, F. V.; Conceição, P. F.; Salles, S. F.; Marques, M.; Moreira, J. C.; Pérez, D. V. Evaluation of mobility, bioavailability and toxicity of Pb and Cd in contaminated soil using TCLP, BCR and earthworms. *International Journal Environmental Research Public Health* **2014**, *11*, 11528. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Kede, M. L. F. M.; Perez, D. V.; Moreira, J. C.; Marques, M. Effect of Phosphates on the Bioavailability and Phytotoxicity of Pb and Cd in Contaminated Soil and Phytoextraction by Vetiver Grass. *Journal Environmental Engineering* **2016**, *143*, 3. [[Link](#)]
- ¹² ATSDR. The ATSDR 2017 Substance Priority List. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, 2017, EUA. [[Link](#)]
- ¹³ Lopes Jr, I.; Figueiredo, B. R.; Enzweiler, J.; Vendemiatto, M. A.; *Chumbo e arsênio nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, SP/PR*. Silva, C. R.; Figueiredo, B. R.; De Capitani, E. N.; Cunha, F. G. *Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente*. Rio de Janeiro. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2006. [[Link](#)]
- ¹⁴ Scheckel, K. G.; Chaney, R. L.; Basta, N. T.; Ryan, J. A. Advances in Assessing Bioavailability of Metal (Loid)s in Contaminated Soils. *Advances in Agronomy* **2009**, *104*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Souza, V.; Konrad, O.; Junior, A. C. G.; Contaminação por chumbo, riscos, limites legais e alternativas de remediação. *Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável* **2016**, *13*, 249. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Hodgson, M. E.; Valsami-Jones, E.; Cotter-Howells, J. D.; Dubbin, W. E.; Kemp, A. J.; Thornton, I.; Warren, A. Effect of bone meal (calcium phosphate) amendments on metal release from contaminated soils - a leaching column study. *Environmental Pollution* **2001**, *112*, 233. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Cao, X.; Ma L. Q.; Chen, M.; Singh, S. P.; Harris, W. G. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated Site. *Environmental Science Technology* **2002**, *36*, 5296. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Melamed, R.; Cao, X.; Chen, M.; Ma, L. Q. Field Assessment of Lead Immobilization in a Contaminated Soil after Phosphate Application. *The Science of the Total Environment* **2002**, *305*, 117. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Sneddon, I. R.; Orueetxebarria, M.; Hodson, M. E.; Schofield, P. F.; Valsami-Jones, E. Use of bone meal amendments to immobilize Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study. *Environmental Pollution* **2006**, *144*, 816. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Chen, S.; Xu, M.; Ma, Y.; Yang, J. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2007**, *67*, 278. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Nascimento, R. S.; Carvalho, G. S.; Passos, L. P.; Marques, J. J. Lixiviação de chumbo e zinco em solo tratado com resíduos de siderurgia. *Pesquisa Agropecuária Tropical* **2010**, *40*, 5216. [[CrossRef](#)]
- ²² Sacramento, R. V. O. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal da Bahia, 2016. [[Link](#)]
- ²³ Leal, E. F. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2014. [[Link](#)]
- ²⁴ Park, J.H.; Bolan, N.; Megharaj, M.; Naidu, R. Relative Value of Phosphate Compounds in

- Reducing the Bioavailability and Toxicity of Lead in Contaminated Soils. *Water Air Soil Pollution* **2012**, *223*, 599. [CrossRef]
- ²⁵ Mavropoulos, E.; Rossi, A. M.; Costa, A. M.; Saldanha, M.; Perez, C. A. C. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* **2002**, *36*, 1625. [CrossRef]
- ²⁶ USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007. [Link]
- ²⁷ Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 844. [CrossRef]
- ²⁸ Rodriguez, L.; Ruiz, E.; Alonso-Azca, J.; Rincon, J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management* **2009**, *90*, 1106. [CrossRef]
- ²⁹ Jain, C. K.; Gupta, H.; Chakrapani, G. J. Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of River Narmada, India. *Environmental Monitoring and Assessment* **2008**, *141*, 35. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁰ Jain, C.K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* **2004**, *38*, 569. [CrossRef]
- ³¹ Ishikawa, D. N.; Noale, R. Z.; Ohe, T. H. K.; Souza, E. B.; Scarmínio, I. E.; Barreto, W. J.; Barreto, S. R. G. Avaliação do risco ambiental em sedimentos dos lagos do Riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. *Química Nova* **2009**, *32*, 1744. [CrossRef]
- ³² EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. rev. atual. Embrapa Solos: Rio de Janeiro, 1997. [Link]
- ³³ USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. Method 1311 - Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP). Washington, DC, 1990. [Link]
- ³⁴ SAEG - Sistema para Análises Estatísticas, Versão 9.1. *Fundação Arthur Bernardes - UFV - Viçosa*, 2007. [Link]
- ³⁵ Alloway, B. J. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley, 1995.
- ³⁶ Sposito, G. *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford: Oxford University Press, 1989.
- ³⁷ Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*. 3rd ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2001.
- ³⁸ EMBRAPA. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2. ed. Embrapa Solos: Rio de Janeiro, 2006. [Link]
- ³⁹ CONAMA - Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº. 420. Dispõe sobre critérios e valores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 2009. [Link]
- ⁴⁰ Zapusek, U., Lestan, D. Fractionation, mobility and bio-accessibility of Cu, Zn, Cd, Pb and Ni in aged artificial soil mixtures. *Geoderma*, **2009**, *154*, 164. [CrossRef]