

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

FACULDADE DE ENGENHARIA

CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Departamento de Física e Química

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO  
FOSFATO MONOAMÔNICO NA  
FORMAÇÃO DA PIROMORFITA**

**Fernanda Aparecida Tadin**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós  
Graduação em Ciência dos Materiais como  
requisito à obtenção do título de Mestre em  
Ciência dos Materiais.

**ORIENTADOR:** PROF.Dr. Keizo Yukimitu

Ilha Solteira – SP  
2005

Dedico este trabalho àqueles que  
sempre me incentivaram

Meus pais Carlos Roberto e Antonia  
Natalina  
Minha irmã Ana Paula  
E ao meu namorado Haroldo

# AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que sempre iluminou meu caminho nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Keizo Yukimitu pela orientação, apoio e principalmente pelo grande amigo.

Ao Prof. Dr. Laércio Caetano pela grande ajuda prestada durante todo o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

A Prof. Dra. Maria Ângela de Moraes Cordeiro pelas discussões, apoio e amizade.

A todos os professores do departamento de Física e Química.

A Mery e Nancy, pela amizade e pelos momentos de descontração.

Ao meu namorado Haroldo pelo amor, companheirismo, compreensão e incentivo dedicados durante esta etapa.

A minha irmã Ana Paula pelo amor, amizade e apoio em todos os momentos.

Aos meus pais Carlos Roberto e Antonia Natalina por terem me dado à vida com amor e carinho, sem o vosso apoio, incentivo e confiança nada disso seria possível.

Aos amigos Patrini, William, Raphael pela ajuda, apoio e principalmente pela grande amizade.

Aos demais colegas do curso de Pós Graduação pelo convívio e companheirismo.

# SUMÁRIO

RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Chumbo: história e propriedades.....	3
1.1.1. Estado natural.....	4
1.1.2. Aspectos gerais.....	4
1.2. Técnicas de remediação de solos.....	6
1.2.1. Técnica de isolamento da área contaminada.....	6
1.2.2. Técnica de remediação fora do local.....	7
1.2.3. Técnica de remediação “in situ”.....	8
1.2.3.1. Técnica de fitorremediação.....	9
1.2.3.2. Técnica de remediação com minerais fosfatos.....	9
1.4. Objetivo.....	15
1.5. Justificativa.....	15
2. MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	17
2.1. Materiais.....	17
2.2. Métodos experimentais.....	17
2.3. Remediação in-situ utilizando o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como fonte de fósforo.....	23
2.4. Técnica experimental.....	26
2.4.1. Espectroscopia no infravermelho.....	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
3.1. Soluções de $\text{PbSO}_4$ .....	32
3.2. Soluções de $\text{PbO}$ .....	41
3.4. Soluções de $\text{PbO}_2$ .....	47
3.4. Resultado da aplicação in-situ do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em solos contaminados com chumbo.....	51
4. CONCLUSÕES.....	55
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar a imobilização do Pb, na forma do mineral piromorfita pela reação com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , em função do meio reacional. A imobilização do Pb é baseada na reação de alguns tipos de fosfatos com compostos de chumbo, tendo como um dos produtos, compostos da família  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}]$ , onde X pode ser Cl, Br, OH e F. Este produto, a piromorfita, é um dos minerais geoquimicamente mais estáveis entre os minerais de chumbo encontrados na natureza. A formação desses minerais ocorre em meios que contém chumbo e concentrações adequadas de fósforo (P). O estudo foi desenvolvido analisando-se o desempenho do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  na formação do mineral piromorfita a partir dos compostos  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{PbO}_2$  em diferentes pH, formas estas, as mais comuns com que o metal aparece nos resíduos de indústrias de baterias. Foram preparadas soluções aquosas, em laboratório, com os compostos de Pb e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , nas quais o pH foi fixado em 2,4,7, e 10. O pH 2 foi obtido pela adição de  $\text{P}_2\text{O}_5$  à solução e os demais valores de pH foram ajustados com NaOH e estabilizados com soluções tampão. Essas soluções foram monitoradas semanalmente nos períodos de 30, 60 e 90 dias. A parte precipitada foi lavada, seca e pulverizada para a análise espectroscópica na região do infravermelho (FTIR), identificando-se a presença do mineral piromorfita nas amostras, pelos picos de absorção em  $543\text{ cm}^{-1}$  e  $573\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados indicam que nas reações com o  $\text{PbSO}_4$  o meio básico é mais eficiente para a formação da piromorfita, enquanto que para o  $\text{PbO}$ , o meio favorável é o levemente ácido. Já para o  $\text{PbO}_2$  não foi constatada a formação do mineral, no período de tempo estudado.

## ABSTRACT

The purpose of this work was to study the lead immobilization in form of pyromorphite minerals by reaction with  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and in function with reactional media. The Pb immobilization is based on reaction of some phosphate materials with lead compounds producing mineral of  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}]$  family, where X can be Cl, Br, OH or F. This mineral is known as Pyromorphite which is one of the most thermodynamically stable lead minerals under the geochemical conditions prevailing in the surface environment. The precipitation of these minerals occurs in media where Pb and suitable concentration of phosphorus (P) are available. The study was conducted analyzing the performance of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in the formation of pyromorphite minerals starting from aqueous solutions of  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  and  $\text{PbO}_2$  in variable pH conditions. Those lead compounds are the main lead contaminating due to a batteries factory. In the laboratory experiments, aqueous solutions of Pb compounds and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  were prepared with pH varying from 2 to 10. The pH 2 was obtained adding  $\text{P}_2\text{O}_5$  to aqueous solution and others pH values were adjusted using NaOH and kept constant by tampon solutions. The pH values of these solutions were observed weekly for time intervals of 30, 60, and 90 days. The precipitated compound from solutions was washed with distillate water, dried and powdered for infrared spectroscopy (FTIR) measurements. The presence of pyromorphite was verified through the presence of absorption peaks at  $543\text{ cm}^{-1}$  and  $573\text{ cm}^{-1}$  which are its characteristic peaks in the infrared absorption spectra. The results indicate that for  $\text{PbSO}_4$  basic media is more efficient for pyromorphite growth. On the other hand, pyromorphite growth is favored in slightly acid media when lead is in  $\text{PbO}$  form. Finally, when the lead source was  $\text{PbO}_2$  it was not verified the pyromorphite growth in the time intervals studied.

# 1. INTRODUÇÃO

Quando surgiram as primeiras indústrias, os problemas ambientais eram de pequena dimensão, pois a produção era de baixa escala e a população era pouco concentrada. As exigências ambientais eram mínimas e o símbolo do progresso, veiculado nas propagandas de algumas indústrias, eram os gases liberados na atmosfera sem controle algum.

Por volta dos anos 70, começaram a ocorrer mudanças no setor industrial, a partir do agravamento dos problemas ambientais, gerando um nível crescente de exigências, reclamando respostas do setor industrial. Devido o agravamento ambiental se justifica a grande preocupação com as conseqüências das atividades industriais no meio ambiente. Os principais contaminantes do meio ambiente são os gases tóxicos liberados na atmosfera e os compostos químicos orgânicos e inorgânicos que são lançados nas águas e solos. Os gases tóxicos chegam à atmosfera através de queimadas, indústrias, automóveis, etc. Os compostos químicos orgânicos e inorgânicos são oriundos das atividades industriais mais diversas como fabricação de baterias, solventes, inseticidas, tintas e etc. Na classe dos compostos inorgânicos, têm-se os metais pesados como os principais contaminantes e também como os mais prejudiciais ao ser humano.<sup>1</sup> Os principais metais pesados são: cádmio, titânio, cromo, mercúrio e chumbo e etc. Entre esses metais pesados, o chumbo se destaca pois, é um dos metais mais utilizados e, portanto, os que mais prejuízos causa, como sérios danos ao sistema nervoso central, reduzindo significativamente a capacidade intelectual do indivíduo, particularmente em crianças. Embora seja pouco absorvido pelo organismo humano, seu efeito é cumulativo, e sua absorção ocorre através de inalação de poeira ou ingestão de solo contaminado, principalmente em crianças.<sup>2</sup>

Como o solo tem uma grande facilidade de reter compostos de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCO}_3$ , etc.), este se torna disponível, possibilitando assim a entrada desse metal na cadeia alimentar dos organismos vivos.<sup>3</sup>

A presença de compostos de chumbo em combustíveis automotivos, assim como as fábricas de baterias automotivas foram as principais fontes de contaminação por chumbo. Os Estados Unidos, Japão e alguns países da Europa proibiram o uso do chumbo tetraetila na gasolina por volta dos anos 90 objetivando uma redução na contaminação por chumbo no meio ambiente.<sup>4</sup> O Brasil, começou em 1993 a utilização de etanol como aditivo da gasolina em substituição ao chumbo.

No Brasil existem vários locais contaminados com Pb por atividades industriais, sendo um dos casos importantes o ocorrido no estado da Bahia. A contaminação iniciou-se após a instalação de uma fábrica de beneficiamento deste metal, fato este que, além de atingir parte da população, a contaminação ainda se faz presente no solo e no rio que atravessa a cidade.<sup>5,6</sup>

No estado do Paraná, uma mineradora de chumbo deixou toneladas de resíduos desse metal exposto à população, na região do vale do Ribeira. Pesquisas realizadas em regiões próximas à antiga mineradora, algumas crianças apresentam teores de Pb no sangue acima dos valores estabelecidos como limite tolerável pela OMS que é de  $10\mu\text{g/dL}$ . Esta cidade ficou conhecida como sendo “A cidade esquecida atrás das montanhas de chumbo”.<sup>7</sup>

Uma fábrica de baterias para veículos instalada em Pernambuco, também contaminou trabalhadores e o meio ambiente com Pb. A fábrica também contribuiu para a contaminação da bacia do Rio Ipojuca com o lançamento de resíduos ácidos e sais de Pb.<sup>8</sup>



Em 2003, uma fábrica de papel derramou uma mistura tóxica que contaminou o Rio da Pomba, principal fonte de abastecimento de água do estado do Rio de Janeiro. O governo de Minas Gerais e seus órgãos públicos estão sendo acusados por esse desastre, já que ambos falharam na implementação de medidas de fiscalização adequadas.<sup>8</sup>

A Indústria de Acumuladores Ajax, uma das maiores fábricas de baterias automotivas do Brasil, com exportações para 15 países, contaminou com Pb o solo em torno de sua unidade de reciclagem de baterias usadas, que funciona há 30 anos em Bauru - SP.<sup>8</sup>

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com a Indústria de Acumuladores Ajax Ltda, com o objetivo de desenvolver uma técnica de remediação de solos contaminados por Pb.

## **1.1. Chumbo: história e propriedades**

O chumbo, símbolo Pb, apresenta as seguintes propriedades físicas: é um metal cinzento, maleável, mediano condutor de calor e eletricidade, possui massa atômica de 207,19 g/mol e ponto de fusão de 328°C. A alta ductilidade e maleabilidade do metal favorecem seu uso em forma de chapas pela facilidade de ser trabalhado. Dissolve-se a quente nos ácidos nítrico, acético e nos ácidos sulfúricos e clorídricos em ebulição, porém não reage à ação dos outros ácidos, o que o torna um dos elementos preferidos para o revestimento interno de recipientes para conter ácidos.

As suas características e a facilidade de combinar com outros elementos, fazem do Pb um dos metais mais empregados na indústria moderna, podendo ser utilizado tanto na forma pura, como na forma combinada.

O chumbo é um dos metais mais antigos usados pelo homem e algumas primitivas aplicações têm persistido através dos séculos. Os jardins suspensos da Babilônia eram assoalhados com folhas de Pb soldadas e as pedras das pontes eram ligadas por ganchos de ferro soldados com chumbo.<sup>9</sup>

### **1.1.1. Estado natural**

Na natureza o chumbo pode ser encontrado em seu estado livre sob quatro formas isotópicas (PM= 208, 206, 207 e 204 em ordem de abundância) e ocasionalmente na forma metálica. Associado a outros elementos dá origem a vários compostos: carbonato de chumbo(cerusita) ( $\text{PbCO}_3$ ) é comumente encontrado. O sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ) (anglesita), o cromato de chumbo ( $\text{PbCrO}_4$ ), (crocoisita), o milibdato de chumbo ( $\text{PbMoO}_4$ ), (wulfenita), o fosfato de chumbo (piromorfita), o óxido de chumbo ( $\text{PbO}$ ), litargírio, o zarcão ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). Combinado com o enxofre, o chumbo ocorre sob a forma de sulfeto.

### **1.1.2. Aspectos gerais**

O chumbo é um metal de grande utilidade industrial. O seu uso principal é na construção de baterias para automóveis. Este tipo de indústria consome em torno de 70% de todo chumbo produzido.

A quantidade anual deste metal que se dispersa como contaminante atmosférico é muito elevada. Cerca de 4% do chumbo emitido no ambiente provem de fontes naturais como: emissões vulcânicas, erosão, e depósitos naturais. A

contaminação do ambiente pelo chumbo pode advir desta forma natural ou geológica, além das atividades exercidas pelo homem (mineração, indústrias e transporte). Sendo assim, o teor de chumbo nos solos varia conforme a região. Em regiões próximas às rodovias de tráfego intenso e de indústrias, os teores de Pb são bem mais elevados que aqueles encontrados em áreas isoladas,<sup>10</sup> devido ao uso do chumbo na gasolina. No Brasil foi proibido o uso de compostos de chumbo em combustíveis automotivos. Em alguns países o consumo de, principalmente, gasolina aditivada com chumbo, fica a critério do consumidor.

O solo é considerado um dos depósitos principais de chumbo, pois ao alcançá-lo, este contaminante pode ali permanecer indefinidamente. O chumbo no solo pode estar sob diversas formas: relativamente insolúvel, solúvel, adsorvido, adsorvido em materiais orgânicos ou complexado no solo.<sup>11</sup> O pH do solo influencia a reatividade do metal, o qual pode formar compostos de solubilidades diferentes e tornar-se mais, ou menos disponível.<sup>12</sup>

A organização mundial de saúde (OMS) propõe que a tolerância de ingestão semanal seja de 3 mg de chumbo para adultos (400 a 450 µg/dia), onde esta ingestão corresponde a 144 mg ao ano ou um adulto teria a ingestão de 1 g de chumbo em 6,94 anos.

A absorção do chumbo pelo corpo humano é lenta e depende não só da dose como também de fatores tais como a idade do indivíduo, condições fisiológicas e nutricionais. Sua absorção dá-se no intestino delgado e depende dos níveis de cálcio, magnésio, ferro, fósforo e vitamina D na dieta humana.<sup>10</sup>

## 1.2. Técnicas de remediação de solos

A contaminação do solo por metais pesados tem-se tornado uma das principais preocupações ambientais, uma vez que, geralmente, a contaminação interfere no ambiente global da área afetada (solo, águas, ar, fauna e vegetação), daí a necessidade de desenvolver técnicas de remediação de solos contaminados. Para aplicar as técnicas de remediação em áreas contaminadas consideram-se três fases fundamentais: identificação das áreas contaminadas, diagnóstico - avaliação dessas áreas e, por fim, quando possível, a escolha e execução do tratamento das mesmas.<sup>1,13</sup>

Atualmente existem três grupos de técnicas de remediação de solo:

- isolamento da área contaminada
- remediação fora do local (“on/off-site”);
- remediação no local (“in situ”);

### 1.2.1. Técnica de isolamento da área contaminada

As medidas de isolamento visam introduzir barreiras para confinar a fonte de contaminação ou capturar e imobilizar os contaminantes com meios químicos e físicos. Uma vantagem fundamental desta abordagem é que a contaminação permanece isolada ou presa no solo. A desvantagem do isolamento é a perturbação das condições naturais da subsuperfície, por isso ele deve ser frequentemente monitorado, havendo a necessidade de uma manutenção constante. No sentido de isolar a zona de maior

contaminação, paredes verticais de contenção, tais como paredes de concreto reforçado, vigas e reboques podem ser necessários. Se uma fonte de contaminação é localizada acima da superfície da água subterrânea e se esta contaminação não se desloca pela gravidade, pode ser suficiente selar a superfície. Uma barreira de superfície horizontal obstrui a infiltração de águas da chuva que poderia mover os contaminantes e transportá-los para a água subterrânea. Sistemas que vedam a superfície podem ser tão simples quanto um estacionamento asfaltado ou tão sofisticado como sistemas de drenagem para água e gás.<sup>14,15</sup>

### **1.2.2. Técnica de remediação fora do local**

Na técnica de remediação fora do local, o solo contaminado é removido por escavação e transportado para permitir o seu tratamento. A escavação e remediação fora do local já é uma técnica implantada e bem comprovada. Antes de 1984, o método de escavação do solo contaminado era o método mais comum de remediação de contaminantes, podendo ser aplicada para uma ampla classe de contaminantes. A escavação é considerada um método rápido, eficiente e permanente de remediação. Por outro lado, a escavação pode ser impraticável porque a fonte de contaminação pode estar localizada muito abaixo da superfície ou o contaminante ter migrado para a rocha matriz.

Após a escavação, o solo contaminado pode ser tratado por diversas técnicas tais como: extração, separação, solidificação/estabilização, oxidação/redução química e desalogenação.

Extração: o solo contaminado e o extratante são misturados em um reator, desse modo dissolvendo os contaminantes. A solução extraída é então colocada em um separador, onde os contaminantes e o extratante são separados por tratamento.

Separação: os processos de separação são usados para remover contaminantes concentrados do solo, para deixar uma fração remediada que pode ser considerada como solo tratado.

Solidificação/estabilização: os contaminantes são ligados fisicamente ou fechados dentro de uma massa estabilizada (solidificação), ou reações químicas são induzidas entre o agente estabilizante e os contaminantes para reduzir sua mobilidade (estabilização).<sup>25</sup>

Oxidação/redução química: contaminantes perigosos são transformados quimicamente em não perigosos ou compostos menos tóxicos, que são mais estáveis, menos móveis, e ou inerte. Os agentes oxidantes mais usados são ozônio, peróxido de hidrogênio e hipoclorito.

Desalogenação: reagentes são adicionados no solo contaminado com compostos orgânicos halogenados. O processo de desalogenação é alcançado pela substituição do halogênio ou a decomposição e volatilização parcial dos contaminantes.

### **1.2.3. Técnica de remediação “*in situ*”**

Dois técnicas conhecidas são representativas na remediação de solos contaminados “*in situ*”, são elas: fitorremediação e remediação de solos com minerais fosfatos. Recentemente, essas técnicas têm se destacado dentre os métodos de remediação de solos contaminados, pois apresentam baixo custo e menor impacto na sua aplicação.<sup>16</sup>

### 1.2.3.1. Técnica de fitorremediação

A técnica de fitorremediação se baseia no uso de vegetação “*in situ*” para o tratamento de solos contaminados, podendo ser aplicada para uma variedade de poluentes, incluindo metais, hidrocarbonetos, solventes clorados, pesticidas.<sup>16,17</sup> Esta técnica de fitorremediação de solos contaminados só teve início em 1983.<sup>16</sup>

As plantas podem remediar os solos através de quatro mecanismos: adsorção e acumulação dos metais pesados nos tecidos das plantas (*fitoextração*),<sup>18</sup> adsorção dos metais no sistema radicular (*fitoadsorção*), liberação de oxigênio para o solo e outros compostos, que podem imobilizar os metais pesados (*fitoestabilização*), estimulação da biorremediação por fungos ou outros microorganismos localizados no sistema solo-raíz (*rizorremediação*).<sup>19</sup>

A remediação do solo pela fitorremediação é bastante usada, pois apresenta: baixo custo, utiliza energia solar para realizar os processos, mas também apresenta várias limitações como: dificuldade na seleção de plantas, o contaminante deve estar dentro da zona de alcance do sistema radicular, a planta não elimina os metais pesados, somente os transferem de lugar, tornando necessária uma disponibilização adequada das plantas empregadas no processo.<sup>17,19</sup>

### 1.2.3.2. Técnica de remediação com minerais fosfatos

Em meio a várias técnicas de remediação de solos contaminados por metais pesados, baseadas na imobilização do íon agressor em um mineral mais estável, os minerais fosfatos de chumbo são os minerais mais insolúveis conhecidos, devido a isso, são promissores nos estudos de remediação de solos contaminados com chumbo. Esta

técnica de remediação *in situ* é a técnica utilizada neste trabalho, pois oferece inúmeras vantagens, sendo um processo menos agressivo ao meio ambiente e bastante econômico.

A técnica de remediação de solos contaminados com chumbo baseia-se na utilização de minerais a base de fosfatos como: hidroxiapatita, apatita ou outras rochas fosfatadas.<sup>20,21,22,23</sup> Em meio aquoso esses minerais liberam íons fosfatos que podem reagir com o íon  $Pb^{2+}$  disponível no solo, formando compostos mais estáveis como:  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $PbHPO_4$ ,  $Pb(H_2PO_4)$  e  $[Pb_5(PO_4)_3X]$ , onde X pode ser Cl, Br, OH e F.<sup>2,24,25</sup> A cloropiromorfita  $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$  é um dos minerais mais estáveis entre os minerais de chumbo encontrados na natureza, por tanto seria uma forma para imobilizar o Pb.<sup>26,27,28</sup>

Na Tabela 1.1 apresenta-se o produto de solubilidade dos minerais de Pb.<sup>3</sup>

**Tabela 1.1** – Solubilidade dos minerais de chumbo.

Mineral	Fórmula	$K_{ps}$
Anglesita	$PbSO_4$	$1,8 \times 10^{-8}$
Litargírio	$PbO$	$1,25 \times 10^{-13}$
Plattnerite	$PbO_2$	$5 \times 10^{-16}$
Cerussita	$PbCO_3$	$1,58 \times 10^{-13}$
Cloropiromorfita	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	$3,98 \times 10^{-85}$
Hidroxiopiromorfita	$Pb_5(PO_4)_3OH$	$1,58 \times 10^{-77}$
Fluoropiromorfita	$Pb_5(PO_4)_3F$	$2,51 \times 10^{-72}$
Bromopiromorfita	$Pb_5(PO_4)_3Br$	$7,94 \times 10^{-79}$



As características da piromorfita natural são:

- Fórmula Química:  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Dados cristalográficos: hexagonal
- Composição para  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  puro, PbO 82,2 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  15,7 %, Cl 2,6%
- Dureza: 3,5 a 4,0 mohs
- Densidade relativa: 7,04 em água
- Brilho: resinoso a adamantino
- Cor: geralmente vários tons de verde, marrom, amarelo.
- Ocorrência: mineral de origem secundária, encontrado freqüentemente em depósitos de Pb, mas raramente em grande quantidade.<sup>29</sup>

Na Figura 1.1 é apresentada foto da piromorfita, mineral natural fosfato de Pb.

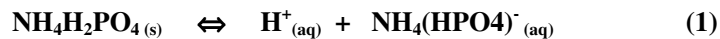


**Figura 1.1** – Piromorfita natural.

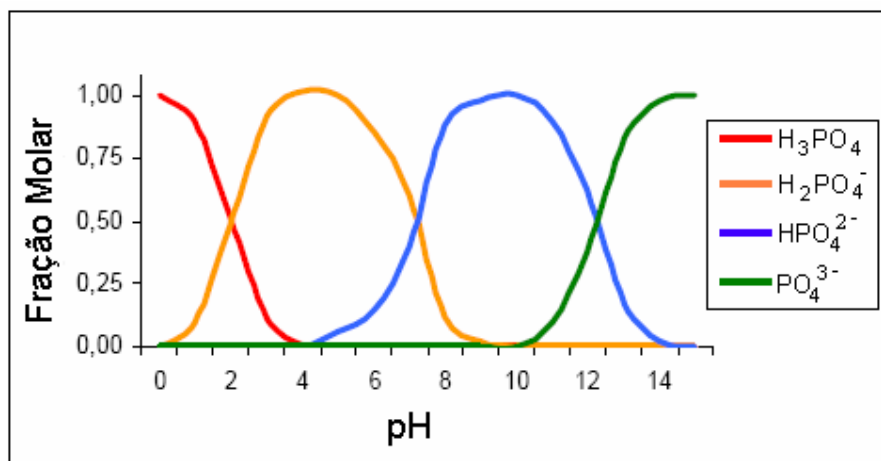
Alguns estudos relatam que a acidez do solo tem influência na formação do mineral piromorfita, ou seja, a formação deste mineral depende do pH do solo.<sup>20,30,31</sup> Ruby et al.<sup>20</sup> relata que a formação de piromorfita em solos se torna possível quando o

pH do solo está entre 5 e 7. CHEN et al.<sup>30</sup> propõem que a remoção do chumbo ocorre a partir da formação de compostos de Pb mais estáveis, dependendo do pH do meio e dos íons disponíveis.

A formação da piromorfita no solo pela reação de fosfatos com o íon  $\text{Pb}^{2+}$  depende não só do pH do meio, mas também de como ocorre a dissociação do fosfato. Nesta pesquisa o mineral utilizado foi o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Este mineral é formado por um íon amônio ( $\text{NH}_4$ )<sup>+</sup> e um íon fosfato dihidrogenado ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ )<sup>-</sup>. “É utilizado como fertilizante no solo para o início de diferentes culturas”. O pH do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  em meio aquoso varia de 3,5 a 4,2, a sua dissociação e formação da piromorfita, mais provável, pode ser representada como:



Na Figura 1.2 Day et al.<sup>32</sup>, representam a distribuição das espécies fosfato em função do pH. Verifica-se que em meio ácido, maior concentração das espécies  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ )<sup>-</sup>. Já em meio básico os íons ( $\text{HPO}_4$ )<sup>2-</sup> e o ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup> predominam.



**Figura 1. 2** – Distribuição das espécies de fosfato em função do pH.

De acordo com a distribuição das espécies de fosfato em função do pH e das reações 1 e 2, o intervalo de pH 4 a 12 é a faixa de pH do meio reacional que mais favorece a reação para formação da piromorfita usando o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  como reagente fornecedor de fosfato.

Segundo Nriagu,<sup>33</sup> os fosfatos de Pb são as formas mais estáveis do chumbo no meio ambiente e estes são formados através da interação de Pb e fosfato.<sup>20</sup>

Em 1993, Ma et al.<sup>23</sup> demonstraram que a família do mineral piromorfita se formava quando compostos solúveis de fósforo como apatita e fosfato de cálcio eram misturados com solução de Pb, produzindo assim o fosfato necessário para a formação da piromorfita insolúvel.

Na tentativa de remediação desses solos, pesquisadores da Universidade de Ohio em 1990 examinaram a possibilidade de imobilizar o chumbo de solos contaminados utilizando uma metodologia com baixo valor operacional, tal como o emprego de rochas fosfato.<sup>27</sup> O solo contaminado era coberto com rochas de fosfato numa razão de duas partes de fosfato para uma de chumbo. Para que o processo fosse eficiente, dever-se-ia conhecer previamente a concentração de chumbo no solo contaminado. Os pesquisadores observaram que rochas de fosfato como a hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) foram eficientes, reduzindo a solubilidade dos complexos de Pb em solos contaminados.<sup>34</sup>

Estudos realizados em 2000 na Flórida, nos Estados Unidos, em solos contaminados por atividades industriais como uma estação de gasolina, oficina de carrocerias de automóveis e reciclagem de chumbo, foram remediados com rochas de fosfato buscando a imobilização de chumbo presente no solo. Essa imobilização de chumbo ocorreu num tempo de 330 dias e é atribuída pela formação de piromorfita.<sup>22</sup>

Em 2003, na cidade de Fuyang, na China, o solo estudado era proveniente de uma indústria de fundição e foi remediado com hidroxiapatita e rochas de fosfato natural como fontes de fósforo. Foi constatado que houve formação de piromorfita, reduzindo assim a contaminação do local.<sup>21</sup>

## 1.4. Objetivo

Estudar a eficiência da ação do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  na precipitação da piromorfita, em função do pH do meio reacional, para soluções aquosas de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{PbO}_2$ . O aparecimento da piromorfita deverá ser caracterizado por espectroscopia na região espectral do infravermelho.

## 1.5. Justificativa

Devido as grandes contaminações de solos existentes no Brasil por metais pesados, observou-se a necessidade de se contribuir para amenizar este problema ambiental. Entre os metais, o Pb tem grande destaque, pois pode se tornar prejudicial à saúde. Um método de solucionar os problemas de solos contaminados com Pb é a utilização de minerais fosfatos, que em solução liberam íons que podem reagir com o Pb disponível, formando um mineral de Pb mais estável nas condições ambientais. Segundo Nriagu,<sup>33</sup> o mineral de Pb mais estável é a piromorfita, e Ruby et al,<sup>20</sup> relatam que a piromorfita se forma em torno de pH 5 a 7.

As tecnologias existentes para remediação de solos contaminados são dispendiosas e, na maioria das vezes, não previne, de forma permanente, a interação dos elementos tóxicos com os organismos vivos. Assim, a técnica de remediação de solos baseada na imobilização “*in-situ*” do chumbo em sítios contaminados usando materiais a base de fósforo (P), coloca-se como uma alternativa viável, técnica e economicamente. Além disso, potencialmente, não causa impactos importantes ao meio ambiente, sendo que os materiais fosfatados utilizados podem contribuir para adubar o solo.

Do ponto de vista do processo envolvido na reação de neutralização do chumbo disponível no solo, através da sua mineralização, em um fosfato de chumbo – piromorfita - em meio aquoso, é conhecida a dependência da velocidade de formação ou mineralização em função das condições de pH do meio reacional. Saliente-se o fato conhecido de que a solubilidade de espécies metálicas em meio aquoso é um indicativo de sua mobilidade, reatividade e finalmente, a sua biodisponibilidade.

A proposta do presente trabalho é baseada na necessidade de se conhecer a efetividade do mineral  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , fosfato diácido de amônia, em se dissociar, em meio aquoso, fornecendo os íons  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ ,  $(\text{HPO}_4)^{-2}$  e  $(\text{PO}_4)^{-3}$  e assim possibilitar a formação da piromorfita. Uma vez observada a efetividade do composto  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  em liberar esses íons fosfatos e promover o crescimento de cristais de piromorfita, o intuito é conhecer a eficiência da formação da piromorfita em função das condições de pH do meio. Neste trabalho, foram utilizadas soluções aquosas de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$  e  $\text{PbO}_2$ , compostos de chumbo mais comum advindo de contaminações devido a atividades de uma fábrica de baterias. Espera-se que os resultados do presente trabalho forneçam dados para a formulação de um projeto de remediação de sítios contaminados com chumbo, baseado na imobilização do chumbo pelo P fornecido pela dissociação do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  comercial.

## 2. MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 2.1. Materiais

Os compostos utilizados como fontes de chumbo nesta pesquisa foram:  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  e  $\text{PbSO}_4$ . O  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  foi empregado como fonte de fósforo, pois em solução aquosa libera o íon  $(\text{HPO}_4)^-$  necessário para a formação da piromorfita. O  $\text{P}_2\text{O}_5$  foi utilizado para ajustar o pH em 2, pois tem pH em torno de 2 e apresenta hidrólise ácida. A solução em pH 4 foi estabilizada usando uma solução tampão (ácido cítrico e citrato de sódio). Já as soluções com valores de pH em 7 e 10 foram ajustadas com  $\text{NaOH}$  e estabilizadas com solução tampão (ácido cítrico e citrato de sódio e hidróxido de sódio e borato de sódio) respectivamente.

### 2.2. Métodos experimentais

Este trabalho foi desenvolvido para analisar em qual pH ocorre maior formação do mineral piromorfita, utilizando como base os compostos de chumbo mais encontrados nas fábricas de baterias automotivas, devido ao processo de produção do  $\text{Pb}^0$  e reciclagem de baterias usadas.

As soluções foram preparadas com os compostos  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  e  $\text{PbSO}_4$  utilizados como fontes de chumbo e o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  como fonte de fósforo. Com cada composto de Pb foram preparadas quatro soluções de valores de pH 2, 4, 7 e 10 com três repetições.

Foi preparada 1,500 ml de solução de  $\text{PbSO}_4$  8,57g/l. A quantidade de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  adicionada, correspondeu a aproximadamente 5 vezes o valor estequiométrico da reação de  $\text{PbSO}_4$  com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , objetivando a máxima transformação do chumbo em piromorfita. Tal procedimento foi adotado para todas as soluções dos demais compostos de chumbo.

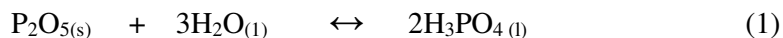
Os dados de preparação das soluções de Pb são mostrados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Dados da preparação das soluções.

Soluções	Composto de Pb (g)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (g)	Volume de solução (ml)
$\text{PbSO}_4$	3,00	4,05	350
$\text{PbO}$	3,00	4,32	350
$\text{PbO}_2$ (*)	3,00	4,63	350

(\*) mistura de  $\text{PbO}_2$  e solução de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Para a solução com pH em 2, adicionou-se 1,0 g de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pois é um óxido de fósforo e apresenta um pH em torno de 2, conforme a reação 1.



Na solução de pH 4 foram adicionados 8 ml de solução tampão ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  e  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) para estabilizar o pH, como o pH do fosfato é na faixa de 3,5 a 4,2, a utilização de NaOH não foi necessária. Para preparar a solução em pH 7 foram adicionados 10 ml de solução tampão ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) de NaOH (2 equivalentes  $\text{l}^{-1}$ ). O NaOH é para ajustar a solução em pH 7 e o tampão para estabilizar o pH da solução. Na solução de pH 10 também foi adicionada NaOH e 8,0 ml de tampão (NaOH e  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), igualmente para ajustar e estabilizar a reação, como apresentado na Tabela 2.2.



**Tabela 2.2.** Ajuste e estabilização dos pH das soluções de PbSO<sub>4</sub>.

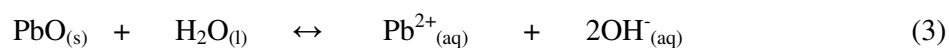
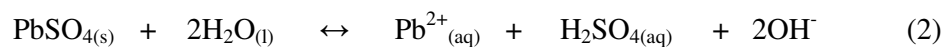
<b>pH</b>	<b>Ajuste de pH</b>	<b>ESTABILIZAÇÃO</b>
2	-----	1,00g de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
4	-----	8 ml de solução tampão C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> e C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> . 2H <sub>2</sub> O
7	NaOH	10 ml de solução tampão C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> e Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
10	NaOH	8 ml de solução tampão NaOH e Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O

As soluções de PbO e PbO<sub>2</sub> foram preparadas seguindo o mesmo procedimento das soluções de PbSO<sub>4</sub>, as quantidades de NaOH e de solução tampão adicionadas praticamente foram iguais, apenas com uma pequena diferença nas massas de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Todas as soluções foram preparadas em triplicatas para monitoramento das reações durante 30, 60 e 90 dias. Na Tabela 2.3 estão relacionados os dados de hidrólise, pH e solubilidade dos compostos de chumbo analisados.

**Tabela 2.3** – Hidrólise, pH e solubilidade dos compostos de Pb.

<b>Compostos de Pb</b>	<b>Hidrólise</b>	<b>pH em solução aquosa</b>	<b>Kps</b>
PbSO <sub>4</sub>	ácida	4,84	1,8 x 10 <sup>-8</sup>
PbO	básica	9,84	1,25 x 10 <sup>-13</sup>
PbO <sub>2</sub>	-----	4,67	5 x 10 <sup>-16</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ácida	1,22	solúvel
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ácida	4,82	solúvel

As reações de hidrólise do  $\text{PbSO}_4$  e do  $\text{PbO}$  estão representadas abaixo conforme as reações 2 e 3.



Durante o experimento, os valores de pH das soluções foram monitorados semanalmente por um pHmetro DM-20 da Digimed conforme a Figura 2.1. Após um período reacional de 30 dias o precipitado de cada um dos frascos de cada tipo de solução foi lavado com água destilada para eliminar possíveis resíduos, e em seguida seco em estufa por 1 hora à  $110^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.1** - pHmetro

Depois, o precipitado da solução foi observado em microscópio ótico da *Jevanal* com resolução  $640 \times 480$  pixels (ver Figura 2.2), para possível identificação da piromorfita.



**Figura 2.2** – Microscópio ótico

Os precipitados foram pulverizados em almofariz de ágata, para homogeneização e redução da granulometria.

Para a realização da espectroscopia no infravermelho foram preparadas pastilhas em anéis de 11 mm de diâmetro interno, com 1 mg de amostra dissolvidas em 150mg de KBr pulverizado. O empastilhador da Figura 2.3 é montado e a amostra é depositada no anel que está dentro do empastilhador.



**Figura 2.3** – Empastilhador.

Em seguida, já com o empastilhador pronto, ele é levado para prensar em uma prensa hidráulica submetida a uma pressão de 12 MPa como apresentado na Figura 2.4.



**Figura 2.4** – Prensa hidráulica

Depois de prontas, conforme a Figura 2.5. as pastilhas foram levadas para estufa por aproximadamente 1 hora à 110°C para secagem.



**Figura 2.5** – Pastilha pronta .

Depois de secas, as pastilhas foram colocadas no porta-amostra do espectrofotômetro para a realização da espectroscopia de infravermelho (FTIR) Figuras 2.6 e 2.7.



**Figura 2.6.** Espectrofotômetro



**Figura 2.7.** Detalhe do porta-amostra

### **2.3. Remediação *in-situ* utilizando o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como fonte de fósforo**

De acordo com as informações que constam na literatura<sup>22,31</sup> a melhor formação da piromorfita ocorre em meio ácido. Baseado nesta informação foi realizado uma remediação *in situ* com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . O processo foi realizado em uma área experimental piloto de 100 m<sup>2</sup>, onde foram utilizados 140 kg de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e 20 kg de NaCl. Estes compostos foram levados a um misturador durante 20 minutos para que se pudesse obter um produto final homogêneo. Depois de misturados, o produto final foi dividido em 16 lotes de 10 kg cada. Sabendo que a acidez do solo é um dos fatores principais

capazes de influenciar na formação da piromorfita, foi preparada uma solução a base de ácido fosfórico, utilizando-se 500g de  $P_2O_5$ , o qual foi diluído em 16 litros de água, obtendo assim uma solução com valor de pH próximo a 2 . A solução foi adicionada no solo para reduzir o pH e favorecer a formação da piromorfita.

A área experimental foi dividida em duas partes, sendo que os sítios (1;4;5;8;9;12;13 e 16), foram cobertos com o  $NH_4H_2PO_4$  de acordo com a Figura 2.8, em seguida foram adicionadas a solução a base de ácido fosfórico (AF), já os sítios (2;3;6;7;10;11;14 e 15) receberam somente a aplicação do  $NH_4H_2PO_4$ .



**Figura 2.8.** Aplicação de  $NH_4H_2PO_4$ .

Em seguida todos os sítios foram irrigados até que todo o  $NH_4H_2PO_4$  fosse dissolvido e penetrasse no solo, este tratamento é feito para facilitar a movimentação dos íons para a formação da piromorfita. Este procedimento de irrigação foi repetido diariamente durante trinta dias consecutivos.

A Figura 2.9 ilustra a identificação dos sítios após a aplicação  $NH_4H_2PO_4$  e  $NH_4H_2PO_4 + P_2O_5$ .

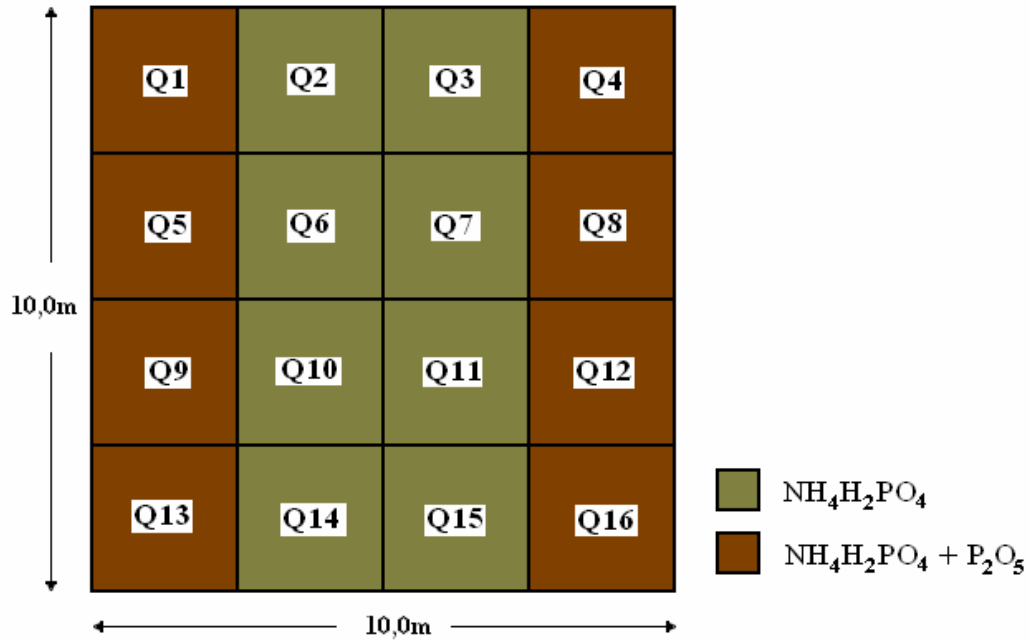


Figura 2.9. Identificação dos sítios.

Foram realizadas duas coletas de amostras, sendo uma após 30 dias e a outra após 100 dias da aplicação do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . As amostras foram coletadas em oito sítios, nas profundidades de 0 a 2 cm e 2 a 20cm de cada sítio, sendo que quatro deles (3;7;10 e 14) só foram remediados com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e os outros quatro sítios (4;8;9 e 13) remediados com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ .

## 2.4. Técnica experimental

### 2.4.1. Espectroscopia no infravermelho

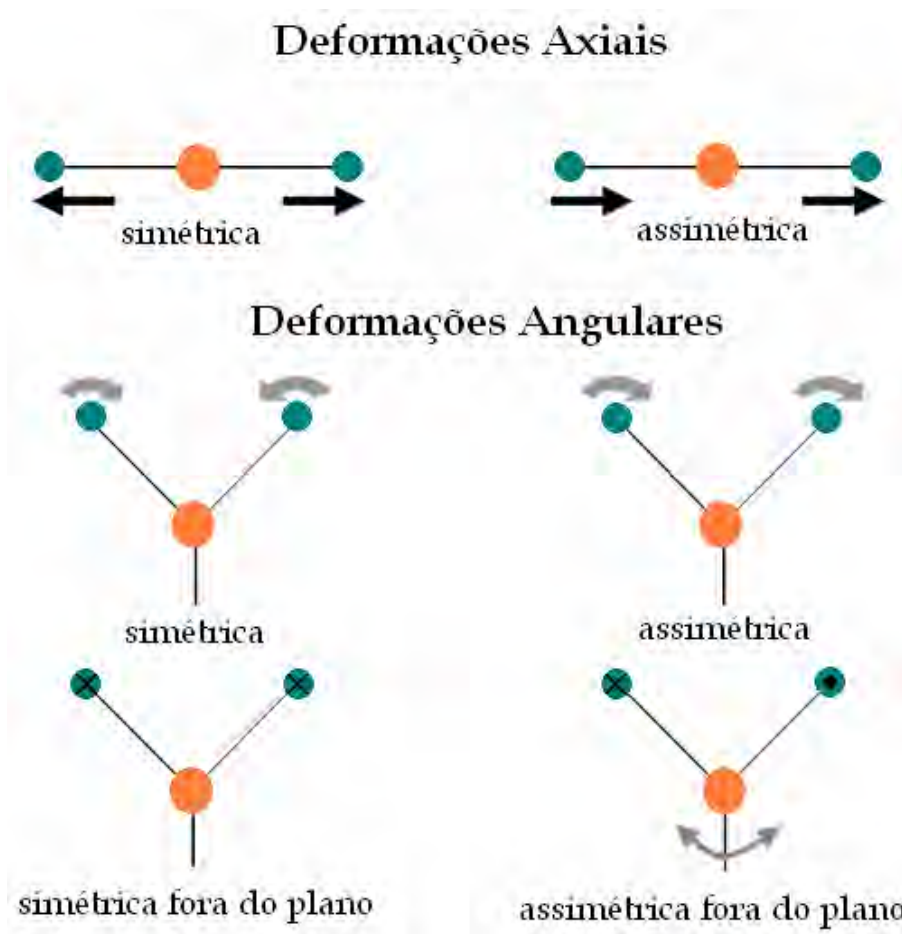
A radiação no infravermelho foi descoberta por Herschel em 1800 e por volta de 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho em grande número de compostos orgânicos em estados sólidos, líquidos e vapor. Porém, um grande avanço na espectroscopia de infravermelho ocorreu com o desenvolvimento dos instrumentos interferométricos utilizando transformadas de Fourier, em meados da década de 1960.<sup>35</sup>

A espectroscopia é uma importante técnica para se obter informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas. A técnica de infravermelho está baseada em vibrações moleculares, e estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. No caso de moléculas, a região espectral, onde estas transições são observadas, depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Normalmente, as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (em casos particulares também no infravermelho longínquo). As análises das diferentes regiões espectrais exigem espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados.

O movimento dos átomos que constituem as moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares. Conseqüentemente, além das transições entre níveis eletrônicos deve-se levar em consideração também as transições devidas às rotações e vibrações. Todavia, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes, apenas as vibrações são geralmente consideradas.



As vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na Figura 2.10.

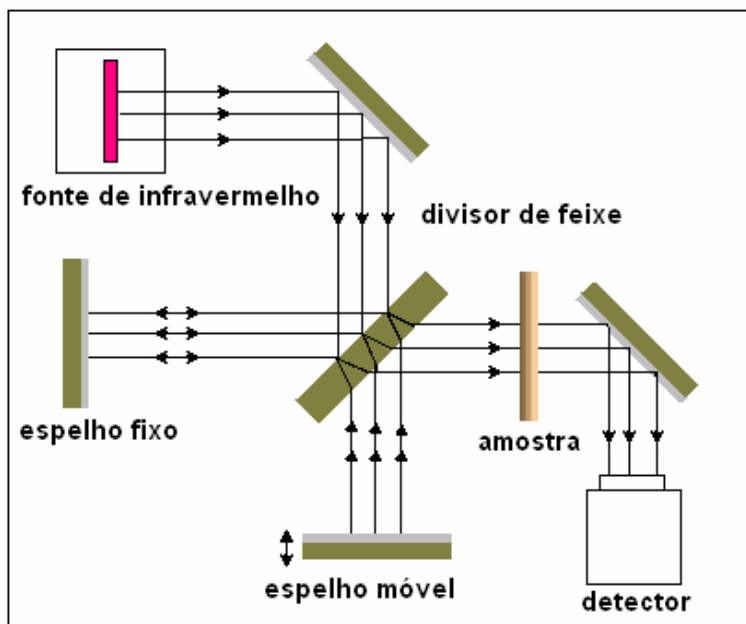


**Figura 2.10.** Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano, respectivamente.

As deformações axiais, ou estiramento, são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações.

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações do momento de dipolo [momento de dipolo: uma molécula diatômica AB, sendo que o átomo B é mais eletronegativo que A, os elétrons da camada de valência, de modo geral, estarão mais próximos do núcleo do átomo B, gerando um momento de dipolo intrínseco: uma molécula AB, com diferentes valores de eletronegatividade dos seus átomos, apresenta momento de dipolo, enquanto que moléculas diatômicas homonucleares apresentam momento de dipolo igual a zero. Compostos que apresentam ligações polares (ligações químicas entre átomos com diferentes valores de eletronegatividade), entretanto a forma geométrica da molécula é tal que a molécula por fim apresenta momento de dipolo nulo. O momento de dipolo intrínseco apresenta componentes nos eixos x, y e z do sistema cartesiano, pois é uma propriedade espacial da molécula],<sup>36</sup> em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor do núcleo das ligações, pode-se induzir transições entre os níveis vibracionais. Isto é feito com a aplicação de campos elétricos com frequências (energias) adequadas. Quando o dipolo oscilante se encontra em fase com o campo elétrico incidente ocorre à transferência de energia da radiação para a molécula resultando em uma transição. Para um grande número de moléculas, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

A espectroscopia de absorção no infravermelho se baseia na medida de energia absorvida nas transições vibracionais de uma dada amostra. Isto é feito com o procedimento ilustrado na Figura 2.11.

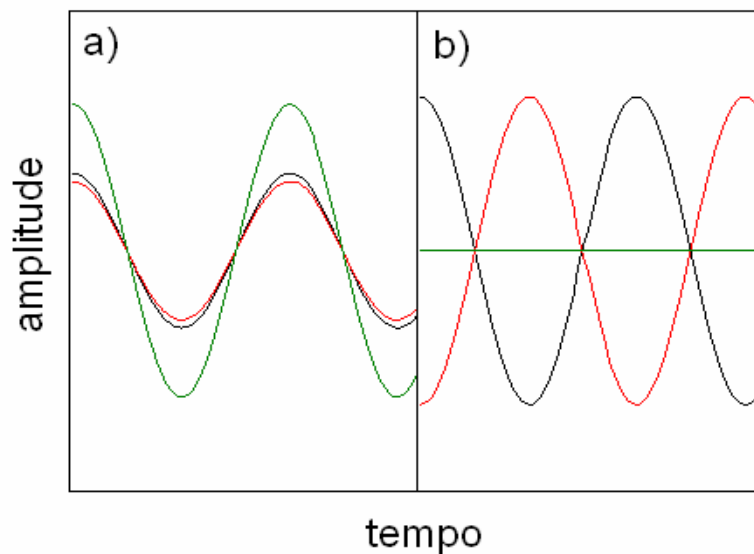


**Figura 2.11.** Representação de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho.

A luz de uma fonte de infravermelho é uma combinação de radiações com diferentes comprimentos de onda. Esta luz, depois de colimada por um espelho, é introduzida em um interferômetro de Michelson, que é um dispositivo formado por um divisor de feixe (DF), um espelho fixo e um outro móvel. A radiação incidente no divisor é separada em dois feixes que são novamente refletidos (um deles pelo espelho fixo e o outro pelo espelho móvel) em direção a DF. Desta forma, quando estas duas partes se recombinaem ocorre um processo de interferência.<sup>37</sup> O resultado desta interferência dependerá da diferença entre os caminhos ópticos percorridos por cada feixe (que é determinada pela distância dos espelhos móvel e fixo ao divisor de feixes). Para simplificar suponhamos que a fonte emita um feixe monocromático com comprimento de onda  $\lambda$ . As posições onde ambos os espelhos estão a uma mesma

distância de  $DF$  correspondem a uma diferença nula de percurso entre as duas partes do feixe.

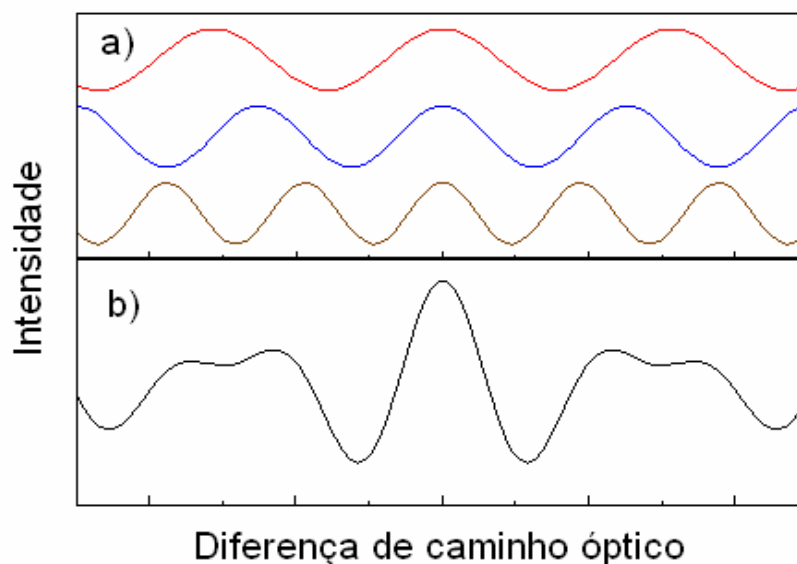
Como os dois feixes combinados pelo divisor estão em fase, a superposição do máximo de uma onda com o da outra resulta em um feixe cuja intensidade é dada pela soma das intensidades de cada um dos feixes como ilustra a Figura 2.12a, por outro lado, a diferença de percurso quando o espelho móvel se deslocou  $\lambda/4$  será de  $\lambda/2$ . Agora os feixes estarão em oposição de fase e o máximo de uma onda encontra o mínimo de uma outra com igual amplitude resultando na aniquilação da radiação naquele ponto de acordo com a Figura 2.12b.



**Figura 2.12.** Interferência de duas ondas. a) duas ondas em fase. A intensidade resultante (curva em verde) é dada pela soma das intensidades. b) ondas defasadas de  $\pi/2$ . Nesta situação ocorre interferência destrutiva e a radiação é aniquilada (curva em verde).

Quando a radiação é formada por diferentes comprimentos de onda, todos os comprimentos de onda têm a mesma fase quando a diferença de caminho é zero, a superposição de um máximo com outro resulta em uma intensidade máxima. À medida

que o caminho óptico varia (devido ao movimento do espelho), a intensidade também varia como mostrado na Figura 2.13.



**Figura 2.13.** Interferência em feixes com diferentes comprimentos de onda. a) ondas com diferentes comprimentos. b) interferograma resultante da superposição das ondas em a).

A radiação que atravessou o interferômetro é direcionada para a amostra e a luz transmitida pelo material e focalizada sobre um detector, onde é convertida em um sinal digital. Um diagrama onde o eixo horizontal representa a diferença de caminho óptico (entre os espelhos móvel e fixo) e o eixo vertical representa a intensidade da radiação é chamado de *interferograma*. Finalmente, o espectro infravermelho (ou seja, a curva da intensidade transmitida em função do comprimento de onda) pode ser obtido a partir da transformada de Fourier do interferograma.<sup>38</sup>

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como medida de caracterização da formação da piromorfita, utilizando - se um espectrômetro Nexus 670 **FT-IR** da Nicolet, com 64 varreduras no intervalo 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores de pH para as soluções testadas estão apresentados nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3.

#### 3.1. Soluções de $\text{PbSO}_4$

Os valores de pH das soluções de  $\text{PbSO}_4$  apresentados na tabela 3.1 referem-se a médias semanais.

**Tabela 3.1.** Valores de pH para a solução de  $\text{PbSO}_4$ .

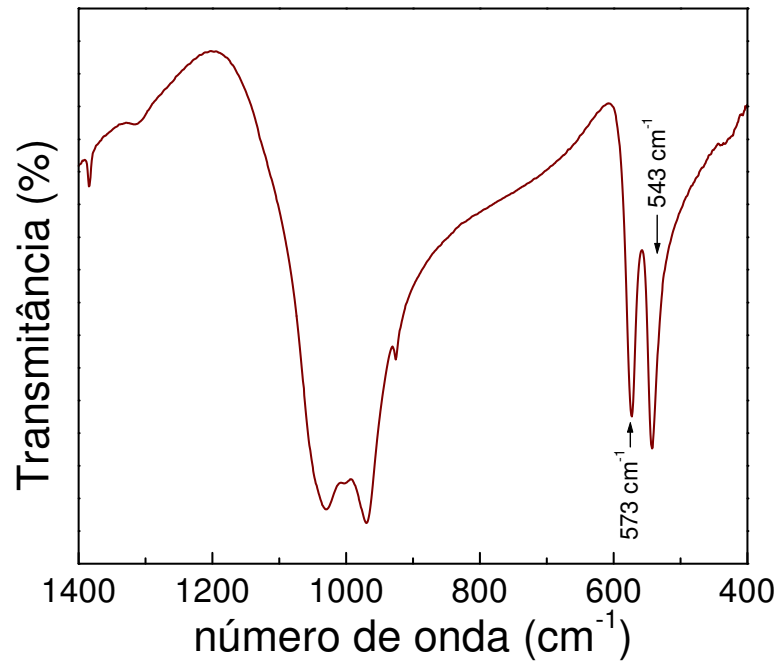
<b>solução</b>	<b>30 dias</b>	<b>60 dias</b>	<b>90 dias</b>
$\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$	pH 1,88	pH 1,89	pH 1,77
$\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Tampão } 4$	pH 4,15	pH 4,85	pH 5,37
$\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Tampão } 7$	pH 6,88	pH 6,88	pH 6,93
$\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Tampão } 10$	pH 9,35	pH 9,37	pH 9,24

**OBS:**  $K_{ps} \text{PbSO}_4 = 1,8 \times 10^{-8}$

Observou-se que não ocorreu variação significativa nos valores de pH no decorrer do experimento. Apenas no pH 4 ocorreu uma variação um pouco mais expressiva dos valores de pH.

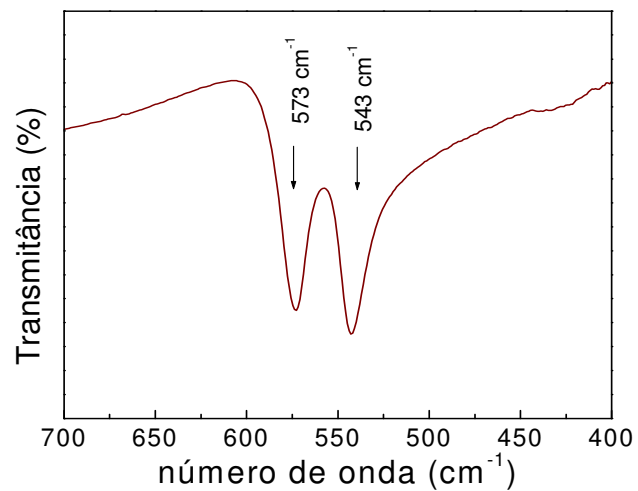
Para efeito de comparação dos espectros obtidos das amostras experimentais e, portanto, para confirmação da presença de piromorfita, um espectro de absorção

infravermelho de uma amostra de piromorfita natural (Figura 1.1) foi produzido e é apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Espectro de absorção infravermelho da piromorfita natural.

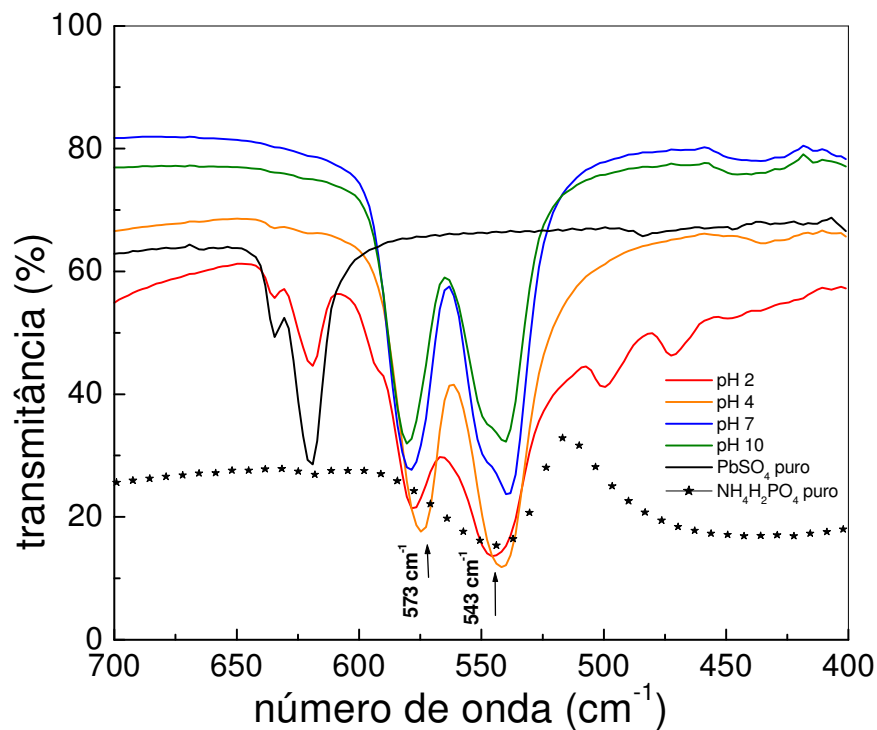
Para melhor visualização dos picos da piromorfita, foi feito um detalhamento dos picos de interesse os quais são mostrados na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Detalhe dos picos de absorção infravermelho da piromorfita natural.

Observou-se nas Figuras 3.1 e 3.2 que os picos de absorção referentes à presença de piromorfita ocorreram para os valores de  $573\text{ cm}^{-1}$  e  $543\text{ cm}^{-1}$ .

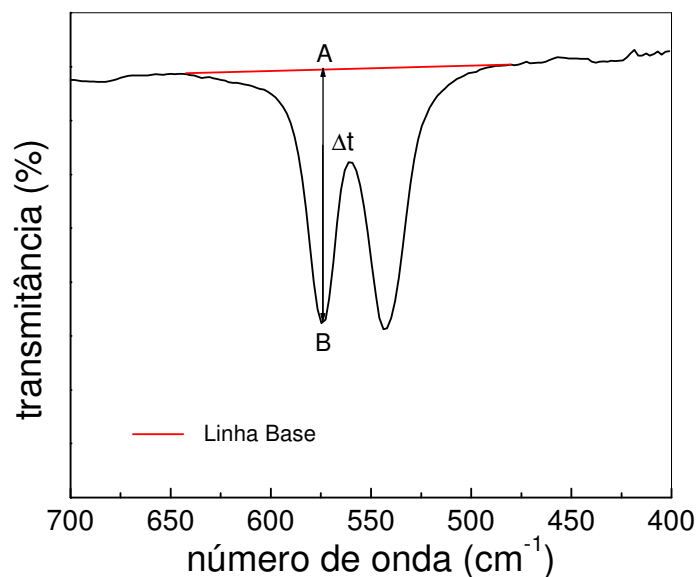
A Figura 3.3 apresenta os espectros da piromorfita produzida pela reação entre  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  em diferentes valores de pH após 30 dias de reação. Observa-se que a formação do mineral piromorfita ocorreu em todos os valores de pH estudados neste período. No espectro da amostra mantida em pH 2, aparecem picos característicos da piromorfita, pouco acentuados, caracterizando a pequena a formação de piromorfita, que é confirmada pela presença de duas bandas de  $\text{PbSO}_4$  em  $639\text{ cm}^{-1}$  e  $617\text{ cm}^{-1}$ . Dado este que mostra que somente parte do  $\text{PbSO}_4$  presente na solução a pH 2 foi transformado, quando comparado com a banda de  $\text{PbSO}_4$  puro da Figura 3.3. A formação da piromorfita foi monitorada pelo aparecimento dos picos de absorção na região do infravermelho centrados em  $543\text{ cm}^{-1}$  e  $573\text{ cm}^{-1}$  e estão de acordo com os valores previstos por SMITH, 1999.<sup>38</sup>



**Figura 3.3.** Espectro de absorção infravermelho de  $\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – 30 dias e espectro de  $\text{PbSO}_4$  puro, e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  puro.

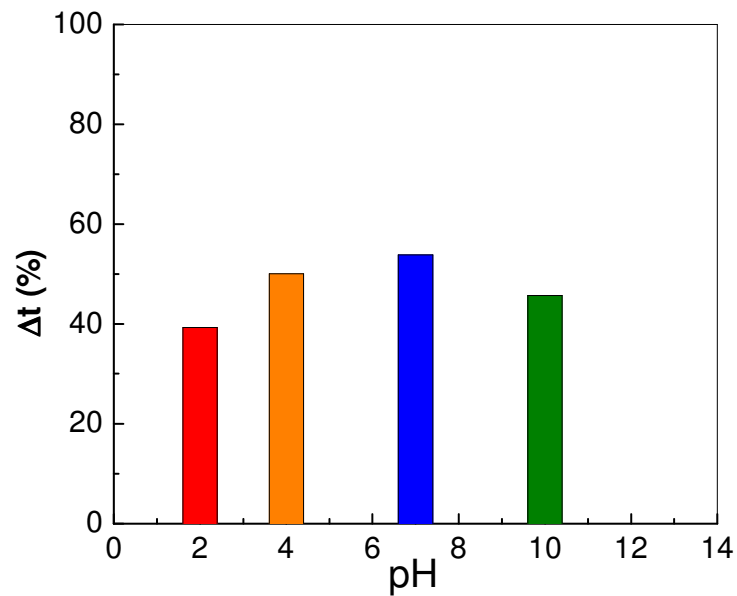


Para se estimar em qual dos valores de pH ocorreu maior extensão da reação de formação da piromorfita pelo espectro de absorção infravermelha, foi feita uma razão de picos para os espectros de absorção. Essa razão de picos foi feita para todos os compostos de Pb nos diferentes valores de pH. A diferença de transmitância entre os pontos A e B, ilustrados na Figura 3.3a, fornece a intensidade de transmissão  $\Delta t\%$ . Os gráficos da intensidade de transmissão  $\Delta t\%$  em função do pH nos dará indícios em qual pH ocorre maior formação de piromorfita, como mostrado nas Figuras 3.3b, 3.4a, 3.5a, 3.6a, 3.7a, 3.8a.



**Figura 3.3a.** Gráfico da intensidade relativa em função do pH.

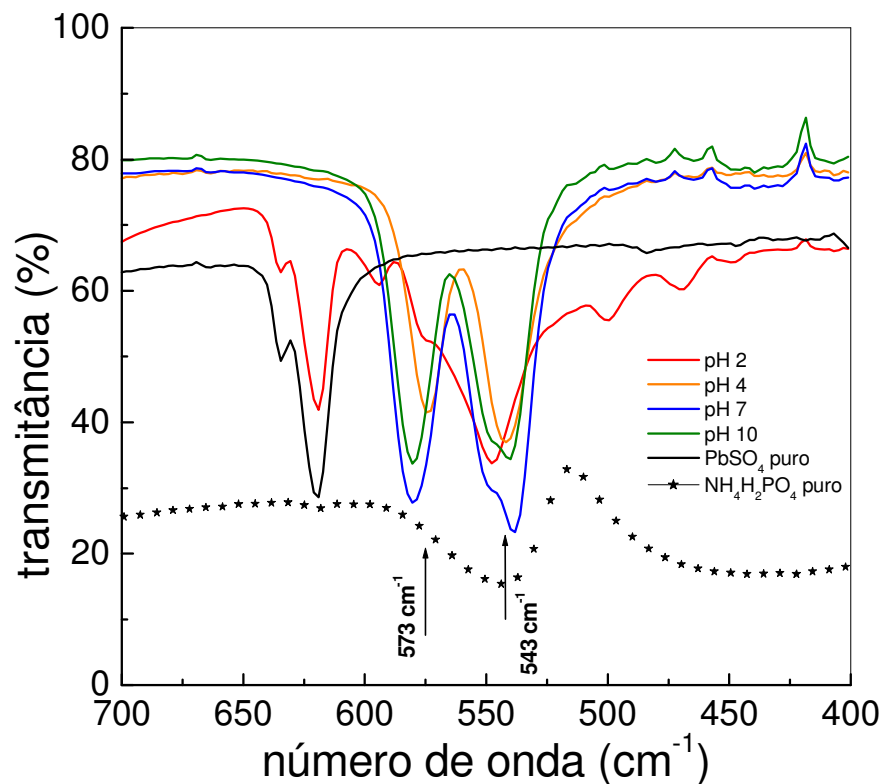
Os resultados de formação de formação a partir da reação do  $\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  encontram-se no gráfico da Figura 3.3b, onde se observa que a maior extensão de formação da piromorfita foi obtida em pH próximo da neutralidade.



**Figura 3.3b.** Gráfico da formação de piromorfita para diferentes valores de pH com 30 dias de reação.

Este resultado pode ser confirmado observando-se o tipo de hidrólise e o pH de cada solução da tabela 2.3, pg 19.

Na Figura 3.4 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho decorrente da mesma reação de  $\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , só que para um período de 60 dias de reação.



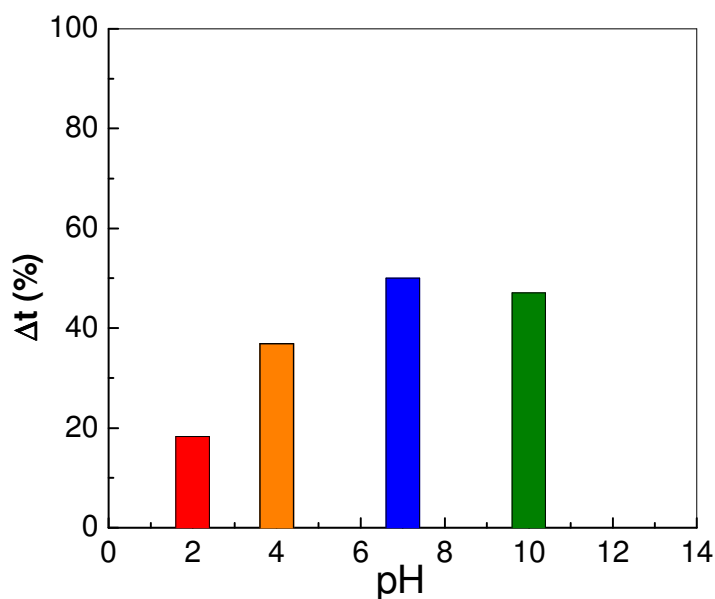
**Figura 3.4.** Espectro de absorção infravermelho de  $\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – 60 dias e espectro de  $\text{PbSO}_4$  puro e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  puro.

Após o período de 60 dias notamos que o comportamento no crescimento da piromorfita é bastante parecido com o período de 30 dias, sendo mais evidente em pH 7. A reação mantida em pH 2 também apresenta a banda de  $\text{PbSO}_4$  em  $639 \text{ cm}^{-1}$  e  $617 \text{ cm}^{-1}$  com maior intensidade e está de acordo com a Figura 3.4a, onde a menor extensão de formação foi no pH 2.

Observa-se na Figura 3.4 que o espectro correspondente à reação de  $\text{PbSO}_4$  em pH 2 (curva em vermelho) apresenta os picos característicos do sulfato em  $639 \text{ cm}^{-1}$  e  $617 \text{ cm}^{-1}$ . A intensidade do pico indica presença desse sulfato sem reagir. Este fato evidencia a menor extensão desta reação em relação ao pH 7.

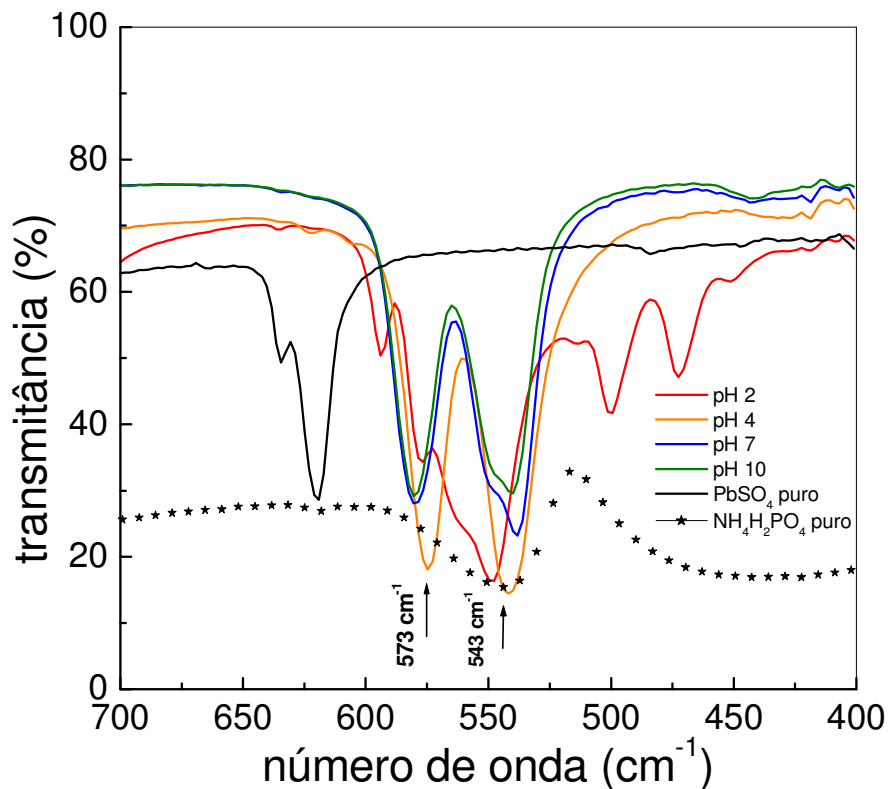
A confirmação desta banda de sulfato pode ser comparada com a banda de  $\text{PbSO}_4$  puro (curva em preto) apresentada na Figura 3.4.

A mesma análise é feita para a solução de  $\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  com 30 dias de reação. Observa-se a presença da banda de sulfato também em pH 2, mas com uma intensidade menor.



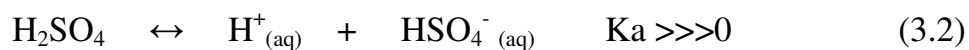
**Figura 3.4a.** Gráfico da formação de piromorfita para diferentes valores de pH com 60 dias de reação.

Já na Figura 3.5 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho decorrente da mesma reação, só que para um período de 90 dias. O comportamento da reação em pH começa a mudar em torno dos 90 dias, as bandas de  $\text{PbSO}_4$  em  $639\text{ cm}^{-1}$  e  $617\text{ cm}^{-1}$  já estão bem menos evidentes, ou seja, após um determinado tempo os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  não estão mais na forma de  $\text{PbSO}_4$ , com isso o  $\text{Pb}^{2+}$  está mais disponível favorecendo a reação de formação da piromorfita.

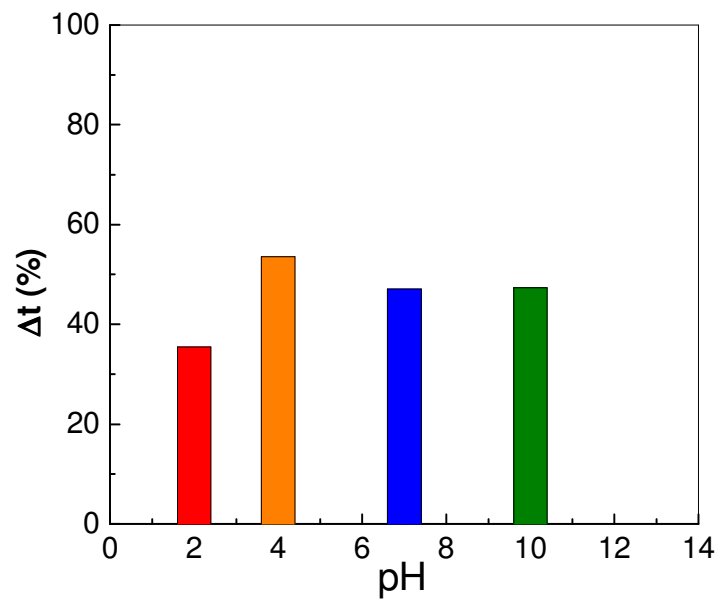


**Figura 3.5.** Espectro de absorção infravermelho de  $\text{PbSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 90$  dias, espectro de  $\text{PbSO}_4$  e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  puro.

Durante o período reacional observamos que a formação de piromorfita se dá numa faixa de pH neutro a básico, e está de acordo com os dados da Tabela 2.2 para o  $\text{PbSO}_4$  que tem hidrólise ácida, com um pH de 4.84. Como a hidrólise do  $\text{PbSO}_4$  é ácida, é necessário adicionar uma base para que haja consumo de  $\text{H}^+$  favorecendo a reação, se adicionarmos um ácido aumentará a quantidade de íons  $\text{H}^+$  na solução e a reação tende a caminhar para o lado do reagente, desfavorecendo a reação conforme as reações 3.1, 3.2 e 3.3.



O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em água apresenta duas dissociações, a primeira tem uma constante ácida maior que zero, tendo assim um caráter ácido muito forte, já a segunda dissociação com constante ácida menor que zero apresentando menor acidez.



**Figura 3.5a** - Gráfico da formação de piromorfita para diferentes valores de pH com 90 dias de reação.

### 3.2. Soluções de PbO

Os valores de pH das soluções de PbO apresentados na tabela 3.2 referem-se às médias semanais.

**Tabela 3.2.** Valores de pH para a solução de PbO.

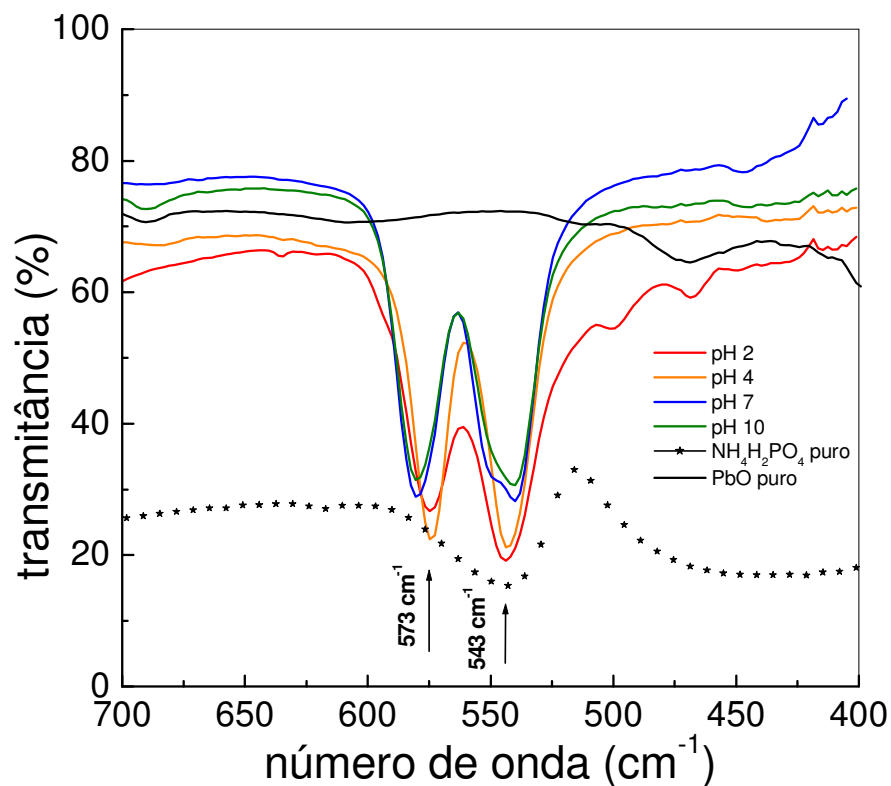
<b>Solução</b>	<b>30 dias</b>	<b>60 dias</b>	<b>90 dias</b>
PbO + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pH 2,05	pH 2,07	pH 1,94
PbO + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Tampão 4	pH 4,96	pH 6,07	pH 6,02
PbO + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Tampão 7	pH 7,63	pH 7,70	pH 7,58
PbO + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Tampão 10	pH 9,55	pH 9,05	pH 9,20

**OBS:**  $K_{ps} \text{ PbO} = 1,25 \times 10^{-13}$

Observou-se que não ocorreu variação significativa nos valores de pH no decorrer do experimento. Apenas no pH 4 ocorreu uma variação um pouco mais expressiva dos valores de pH.

Para o composto PbO + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> foram feitos os mesmos espectros na região do infravermelho que foram realizados para o composto PbSO<sub>4</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

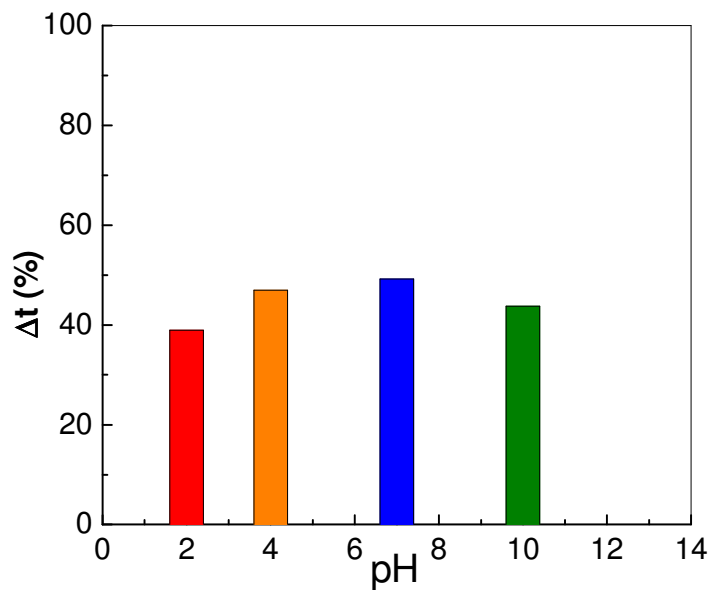
A Figura 3.6 ilustra o espectro obtido após o período reacional de 30 dias para o composto  $\text{PbO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Pode ser observado que ocorreu formação de piromorfita em todo o intervalo de pH estudado.



**Figura 3.6.** Espectros de absorção infravermelha de  $\text{PbO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 30$  dias, espectro de  $\text{PbO}$  puro e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  puro.

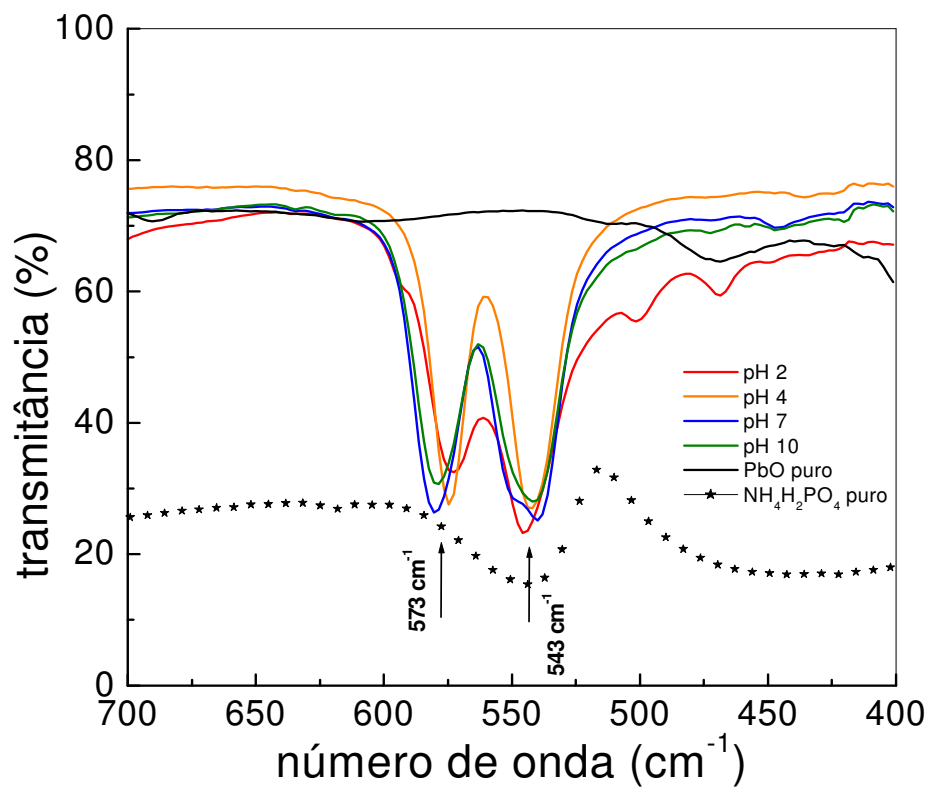
Observa-se que a melhor formação do mineral piromorfita se deu em pH 4 e 7, conforme Figura 3.6a.





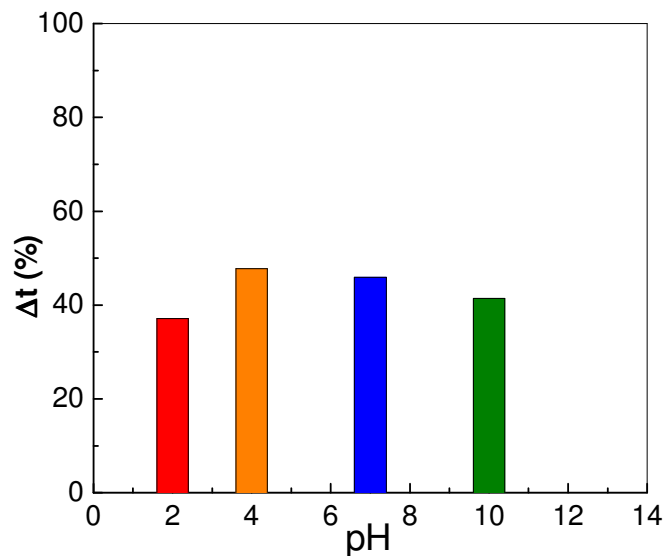
**Figura 3.6a.** Gráfico da formação de piromorfita para diferentes valores de pH com 30 dias de reação.

Na Figura 3.7 está ilustrado os espectros na região do infravermelho decorrente da mesma reação de  $\text{PbO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  para um período de 60 dias de reação, constatando também que houve formação do mineral piromorfita em todo intervalo de pH estudado, mas com uma menor intensidade em pH 2.



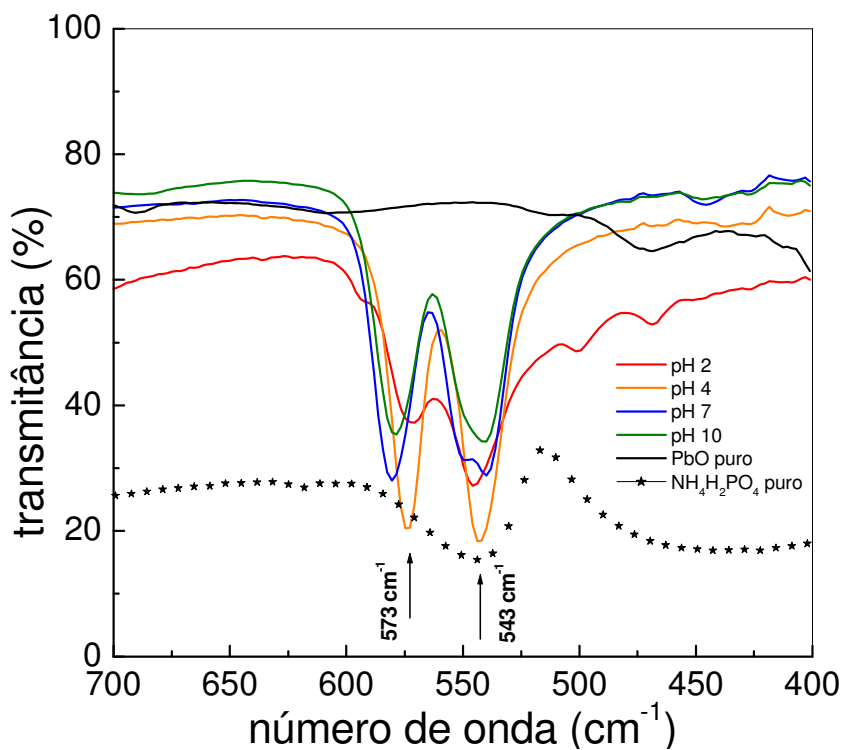
**Figura 3.7.** Espectros de absorção infravermelho de PbO + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 60 dias, espectro de PbO puro e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> puro.

Na Figura 3.7a observa-se que a formação do mineral é favorecida no meio levemente ácido e está de acordo com os resultados de Ruby et al,<sup>20</sup> que diz que a formação de piromorfita ocorre melhor entre pH 5 e 7.



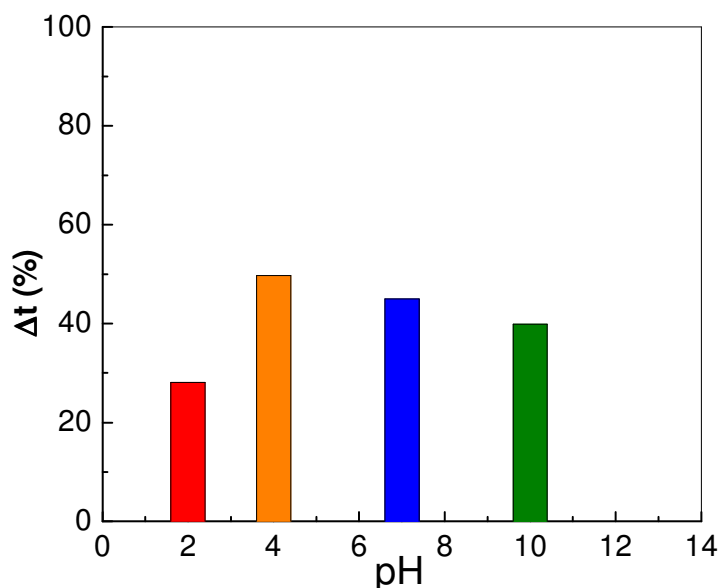
**Figura 3.7a.** Gráfico da formação de piromorfita para diferentes valores de pH com 60 dias de reação.

Já na Figura 3.8 estão ilustrados os espectros na região do infravermelho decorrente da mesma reação para um período de 90 dias.



**Figura 3.7a.** Espectro de absorção infravermelho de  $\text{PbO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 90$  dias, espectro de  $\text{PbO}$  puro e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  puro.

No período de 90 dias de reação, observou-se que a formação do mineral é favorecida em torno de pH 4 e 7, conforme a Figura 3.8a, e está de acordo com os dados da tabela 2.2 para o PbO, que apresenta hidrólise básica e pH 9,84 e  $K_{ps}$  de  $1,25 \times 10^{-13}$ , sendo menos solúvel que o PbSO<sub>4</sub>. Como o PbO tem hidrólise básica, a reação será mais favorecida em meio ácido, pois o ácido consumirá os íons OH<sup>-</sup> do meio favorecendo a reação de dissociação do PbO, com isso mais Pb<sup>2+</sup> estará disponível para ocorrer a formação de piromorfita.



**Figura 3.8a.** Gráfico da formação de piromorfita para diferentes valores de pH com 90 dias de reação.

### 3.4. Soluções de PbO<sub>2</sub>

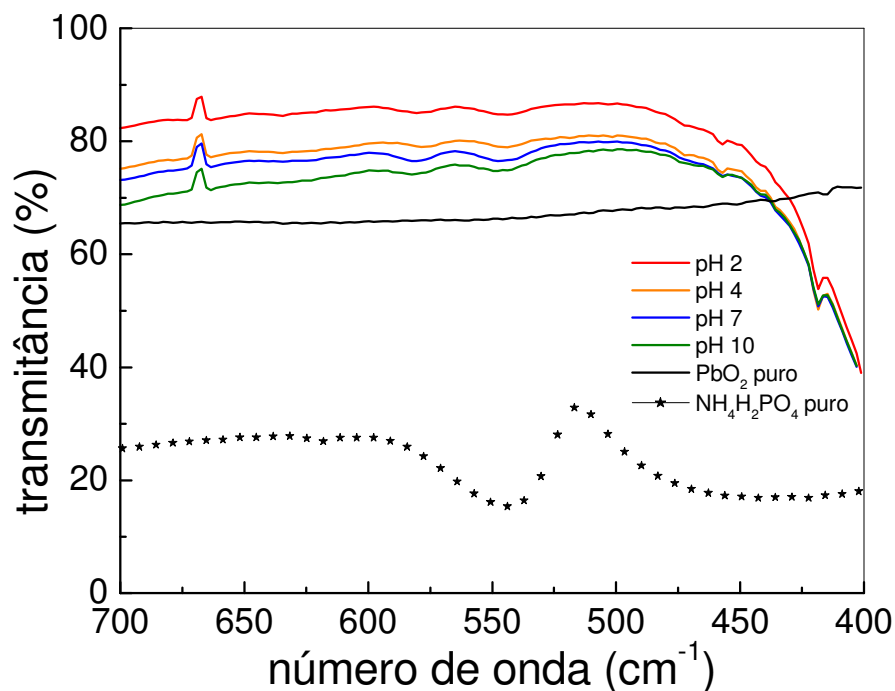
Os valores de pH das soluções de PbO<sub>2</sub> apresentados na tabela 3.3 referem-se às médias semanais.

**Tabela 3.3.** Valores de pH para a solução de PbO<sub>2</sub>.

<b>Solução</b>	<b>30 dias</b>	<b>60 dias</b>	<b>90 dias</b>
PbO <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	pH 2,17	pH 2,24	pH 2,26
PbO <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Tampão 4	pH 4,16	pH 4,28	pH 4,83
PbO <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Tampão 7	pH 7,12	pH 7,15	pH 7,16
PbO <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Tampão 10	pH 9,73	pH 9,23	pH 8,80

OBS:  $K_{ps} \text{PbO}_2 = 5 \times 10^{-16}$

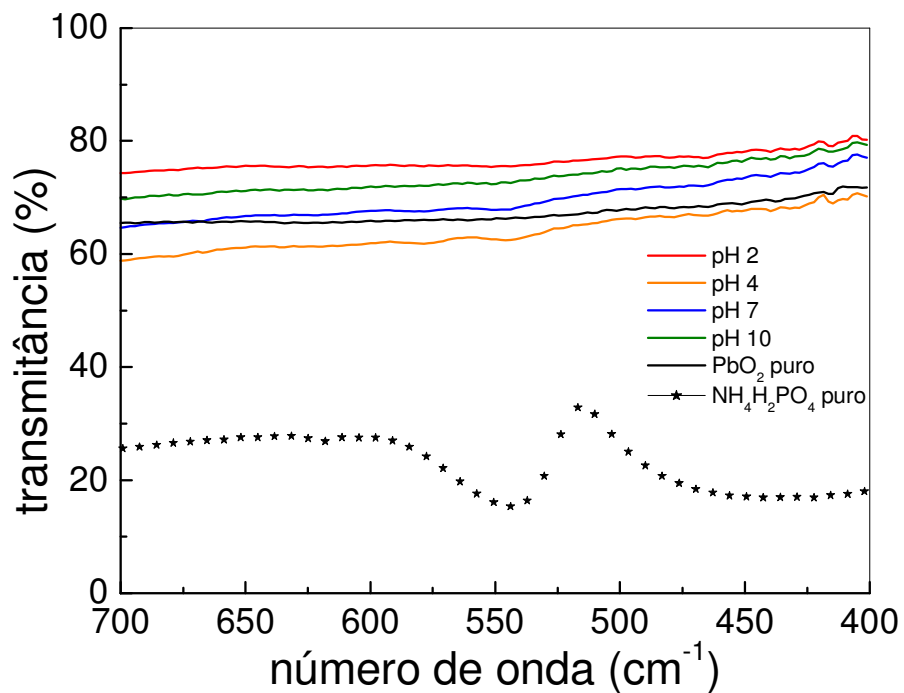
Para os compostos obtidos das reações de PbO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> foram feitos os mesmos espectros na região do infravermelho que foram realizados para os compostos das reações de PbSO<sub>4</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e PbO + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. A Figura 3.9 ilustra o espectro obtido após o período reacional de 30 dias para o composto PbO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.



**Figura 3.9.** Espectro de absorção infravermelha de  $\text{PbO}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - 30$  dias, espectro de  $\text{PbO}_2$  puro e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  puro.

O  $\text{PbO}_2$  é um composto insolúvel, com  $K_{ps}$  de  $5 \times 10^{-16}$ . Pelo gráfico 3.9 observa-se que não ocorre reação com a mistura de  $\text{PbO}_2$  mais a solução de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , não ocorrendo reação também não ocorrerá à formação de piromorfita na solução de  $\text{PbO}_2$  com 30 dias de reação.

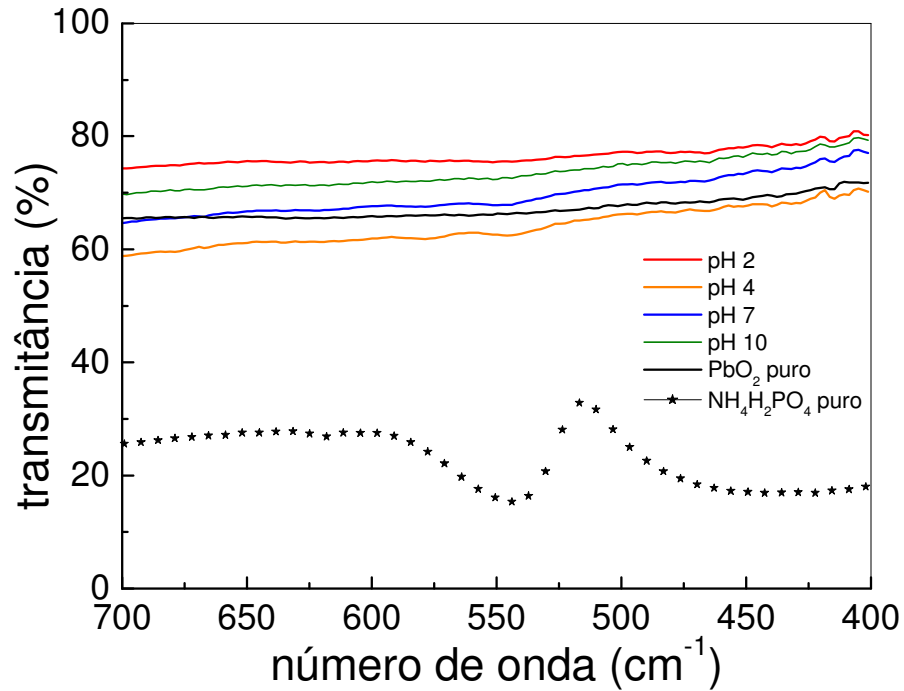
Na Figura 3.10 estão os espectros na região do infravermelho decorrentes da mesma solução de  $\text{PbO}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  para um período de 60 dias.



**Figura 3.10.** Espectro de absorção infravermelho de PbO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 60 dias, espectro de PbO<sub>2</sub> puro e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> puro.

Após os 60 dias de reação também não houve formação de piromorfita para a solução de PbO<sub>2</sub>, pois se trata de um composto insolúvel.

Já na Figura 3.11 estão os espectros na região do infravermelho decorrente da mesma mistura de PbO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> para um período de 90 dias.



**Figura 3.11.** Espectro de absorção infravermelho de  $\text{PbO}_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – 90 dias, espectro de  $\text{PbO}_2$  puro e  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  puro.

Analisando os dados de pH para as soluções de  $\text{PbO}_2$ , constatamos que não ocorreu variação nos valores. Pelos espectros de infravermelho, observa-se que não ocorreu formação de piromorfita em nenhum pH estudado, durante os 90 dias de reação, devida a baixa solubilidade do  $\text{PbO}_2$  em água.



### **3.4. Resultado da aplicação *in-situ* do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em solos contaminados com chumbo**

O Grupo de pesquisa envolvido no projeto de recuperação de solos contaminados com Pb está desenvolvendo a pesquisa com o patrocínio da Acumuladores Ajax Ltda, instalada na cidade de Bauru-SP. Como resultado do desenvolvimento da pesquisa, foi aplicado o processo de remediação *in situ* no solo contaminado com Pb no pátio do setor metalúrgico da indústria de baterias, com o propósito de se testar a metodologia para remediação de solos contaminados com Pb. Após a aplicação do material fosfatado, foram selecionados pequenos cristais das amostras de solo. De acordo com os resultados dos espectros de infravermelho, os cristais formados são do mineral piromorfita e estão de acordo com o espectro na piromorfita natural da Figura 3.1.

Para separar o mineral piromorfita do solo foi feito o seguinte procedimento: depois de retirar uma amostra do solo remediado, esta amostra foi seca e peneirada em uma peneira de malha 1 mm. Uma porção de amostra foi colocada em um béquer com bromofórmio- $\text{CHBr}_3$  ( $d=2,81 \text{ g/cm}^3$ ) e levada ao ultra-som da marca CLEANER T-14, para uma dispersão dos grãos. Em seguida, a amostra juntamente com o bromofórmio foi colocada em funil de decantação, com objetivo de obter a separação por densidade dos minerais mais densos que o bromofórmio de acordo com a Figura 3.12.



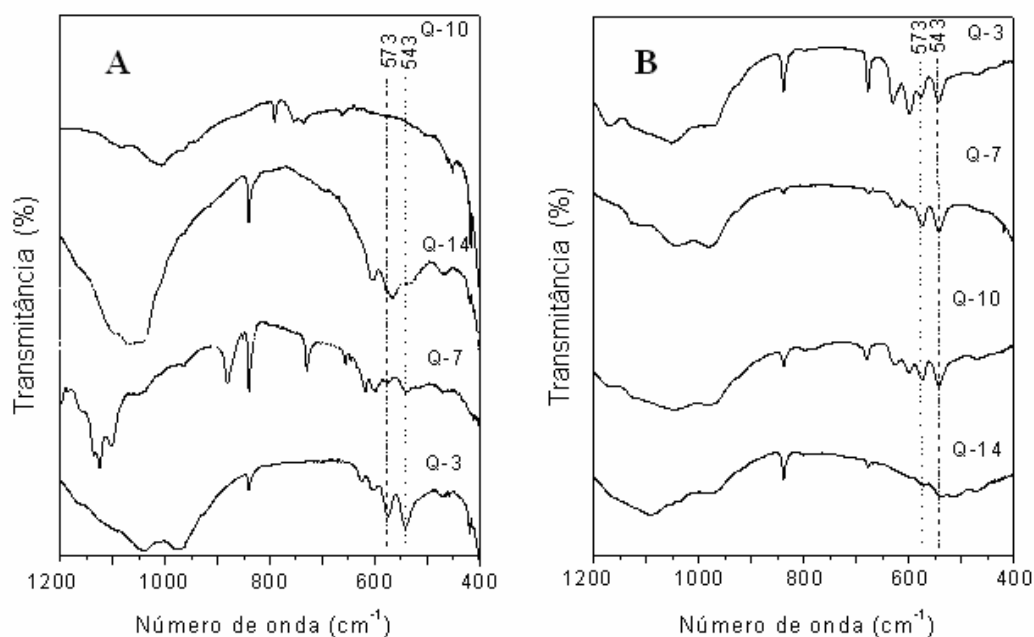
**Figura 3.12.** Decantação da amostra por densidade.

Os minerais decantados foram lavados com água destilada e novamente secos em estufa a 40°C, durante 24 horas. Posteriormente, à parte magnética dos minerais decantados, foram separados usando-se um ímã. A parte não magnética passou por um processo de separação visual usando-se um microscópio óptico, onde foram separados grãos identificados como piromorfita. A identificação do mineral no microscópio foi feita levando em conta a sua cor e sua forma pontiaguda, características de um mineral que acaba de ser precipitado. A Figura 3.13 ilustra uma foto microscópica do mineral piromorfita formada no sítio 16, coletada de 0 a 2 cm de profundidade.



**Figura 3.13.** Imagem da piromorfita crescida.

As Figuras 3.14A e 3.14B representam respectivamente os espectros de infravermelho das amostras remediadas *in situ* utilizando  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , correspondente à área piloto de  $100\text{m}^2$ . As amostras foram coletadas num intervalo de 30 e 100 dias após a aplicação do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

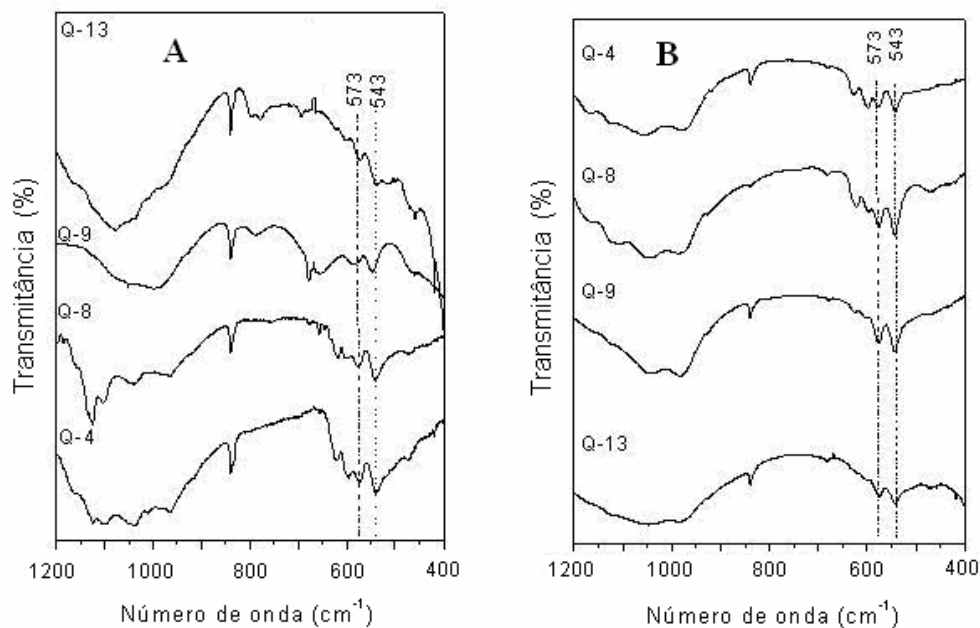


**Figura 3.14.** Espectros de infravermelho das amostras remediadas *in situ* utilizando  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . 3.14A) amostras coletadas com 30 dias, 3.14B) amostras coletadas com 100 dias.

Na Figura 3.14 observa-se que todos os sítios apresentaram os picos característicos do mineral piromorfita. Apenas no sítio 10 não ocorreu o aparecimento dos picos característicos da piromorfita.

Nas Figuras 3.15A e 3.15B, estão representados os espectros de infravermelho das amostras remediadas *in situ* utilizando  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  + ácido fosfórico comercial (AC). Este ácido foi utilizado para aumentar a acidez do solo de alguns sítios escolhidos, indicados na Figura 2.10. As amostras foram coletadas num intervalo de 30 e 100 dias após a aplicação do  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  + AC.

Todos os espectros apresentaram os picos que identificam a formação do mineral piromorfita para os sítios tratados.



**Figura 3.15.** Espectros de infravermelho de amostras tratadas com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{AC}$ . 3.15A) sítios tratados com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{AC}$ -30 dias, 3.15B) sítios tratados com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{AC}$ -100 dias.

Analisando as Figuras 3.14 e 3.15 notamos que houve crescimento de minerais piromorfita nos sítios tratados com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  e com os tratados com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{AC}$ , ou seja, a formação de piromorfita ocorreu tanto em amostras de solos com correção de pH e tanto para aquelas em que não houve correção do pH. Este resultado está de acordo com os dados do composto  $\text{PbSO}_4$  da seção 3.1, cuja formação da piromorfita é favorecida no intervalo de pH de 4 a 10.

## 4. CONCLUSÕES

As reações de formação da piromorfita, quando se utiliza o  $\text{PbSO}_4$  como fonte de Pb, são favorecidas quando ocorrem em meio, levemente básico. O pH do meio aparenta ter menor influência no rendimento da reação quando a fonte de Pb é o  $\text{PbO}$ .

Já os resultados para o  $\text{PbO}_2$ , em períodos de tempo de reação estudados, não apresentou formação de piromorfita observável. Esta não observação credita a baixa solubilidade do  $\text{PbO}_2$  em solução aquosa, quando comparado ao  $\text{PbO}$  e  $\text{PbSO}_4$ .

Os resultados indicam que o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  comercial, pode ser utilizado como um agente remediador de solos contaminados com chumbo, baseado na remediação *in-situ* do Pb disponível em solos de sítios contaminados, através da mineralização do Pb em piromorfita. Fica patente a necessidade de um método para quantificar a piromorfita formada, quando o meio é o solo.

Finalmente, os primeiros resultados obtidos em solos contaminados indicam que, em princípio, não há necessidade de se corrigir o pH do solo contaminado, para sua remediação usando  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , desde que o pH esteja dentro do intervalo 4 até 10.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 RULKENS, W.H.; TICHY, R.; GRPOTENHUIS, J.T.C., Remediation of Polluted Soil and Sediment: Perspectives and Failures, **Elsevier Science.**, v.37, p.27-35, 1998.
- 2 LAPERCHE, V., TRAINA, S.J., GADDAM, P., LOGAN, T.J. et al. Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite. **Environment Science Technology**, v.30, p.3321-3326, 1996.
- 3 TRAINA, S. J.; LAPERCHE, V.; Contaminant Bioavailability in Soils, Sediments, and Aquatic Environments. **Colloquium Paper.**, v.96, p.3365-3371, 1999.
- 4 NEDWED, T.; CLIFFORD, D.A., A Survey of Lead Battery Recycling Sites and Soil Remediation Processes. **Waste Management.**, v.17, p.257-269, 1997.
- 5 ANJOS, J. A.S. A.; SÁNCHEZ, L. E., Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais – o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA; BAHIA ANÁLISE & DADOS, Salvador – BA, v.10, p.306-309, 2001.
- 6 CARVALHO, F.M., NETO, A.M. S., PERES, M. F .T., GONÇALVES, H. R., et al. Lead poisoning: Zinc protoporphyrin in blood of children from Santo Amaro da Purificação, Bahia, Brazil. **Jornal de Pediatria.**, v.72, p.295-298, 1996.
- 7 BOSSO, S.T., CARDOSO, D.B., ENZWEILER, J., In Vitro accessibility results of lead in soil dust, solid wastes, sediments and Pb minerals from Adrianópolis-PR, Ribeira River Basin. **Applied Mineralogy.**, Pecchio et al, p.391-394, 2004.
- 8 GREENPEACE. **Crimes Ambientais Corporativos no Brasil** . 2004.

- 9 MAVROPOULOS, E., **A Hidroxiapatita como removedora de chumbo**. Rio de Janeiro, 1999. Tese (Mestrado em Saúde Pública) – Fundação Osvaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública.
- 10 LARINI, L.; **Toxicologia**, Editora Manole, 2<sup>o</sup> edição, 1993.
- 11 IPCS, International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165 for Inorganic Lead. 1995.
- 12 TSALEV, D.L.; ZAPRIANOV, Z.K., Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. 2<sup>o</sup> edição, USA: CRC Press, v. 1, 1985.
- 13 RULKENS, W.H.; HONDERS, A., Clean-up of Contaminated Sites: Experiences in the Netherlands. **Elsevier Science.**, v.34, p.293-301, 1996.
- 14 GENSKE, D., HAUSER, S., The Semiotic Review of Books. Integration of signs of former use and degradation into the future use. Disponível em <<http://www.chass.utoronto.ca/epc/srb/cyber/genskehauser3.pdf>>. Acesso em: 08 fev 2005.
- 15 EVANKO, C.R., DZOMBAK, D.A., **Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater**. Technology Evaluation Report. TE-97-01. Prepared for: GWRTAC- Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center. p.14-26, 1997.
- 16 HENRY, J. R., An Overview of the Phytoremediation of Lead and Mercury. **National Network of Environmental Management Studies (NNEMS)** USEPA Fellow; 2000.
- 17 PULFORD, I.D., WATSON, C., Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees-a review. **Environment International.**, v.29, p.529-540, 2003.

- 18 MARCHIOL, L., ASSOLARI, S., SACCO, P., ZERBI, G., Phytoextraction of heavy metals by canola (*Brassica napus*) and radish (*Raphanus sativus*) grown on multicontaminated soil. **Environmental Pollution.**, v.132, p.21-27, 2004.
- 19 PIRES, F.R., Fitorremediação de Solos Contaminados com Herbicidas. **Planta Daninha.**, v.21, p.335-341, 2003.
- 20 RUBY, M.V.; DAVIS, A.; NICHOLSON, A. In Situ Formation of lead phosphates in soils as a Method to Immobilize Lead. **Environment Science Technology.**, v. 28, p.646-654, 1994.
- 21 TANG, X.Y., ZHU, Y.G., CHEN, S.B., TANG, L. L. et al. Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb-contaminated soil using in vitro test. **Environment International.**, v.30, p.531-537, 2004.
- 22 CAO, R. X.; MA, LENA.Q., CHEN, MING., SINGH, S. P. et al., Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. **Environmental Pollution.**, v. 122, p.19-28, 2003.
- 23 MA, Q.Y.; LOGAN, J.T.; TRAINA, J.S., Lead immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. **Environment Science Technology.**, v.29, p.1118-1126, 1995.
- 24 MA, Q. Y., TRAINA, J.S., LOGAN, J.T.,RYAN.J.A. et al., Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni and Zn on Pb immobilization by Hydroxyapatite. **Environment Science Technology.**, v.28, p.1219-1228, 1994.
- 25 MAVROPOULOS, E., ROSSI, A. M., COSTA, A. M., PEREZ, C. A. C., MOREIRA, J. C., SALDANHA, M., Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite. **Environment Science Technology.**, v.36, p.1625-1629, 2002.



- 26 MA Q.Y. ET AL, In situ lead immobilization by Apatite. **Environment Science Technology.**, v.27, p.1803-1810, 1993.
- 27 LOGAN, T. J., A Low-Cost Effective Method to Immobilize Lead in Contaminated Soils and Wastes with Phosphate Rock. **The Environment Science and Technology Program**, 1996.
- 28 COTTER-HOWELLS, J.; Lead Phosphate formation in soils. **Environmental Pollution.**, v.93, p.9-16, 1996.
- 29 KLEIN, C., **Manual of Mineral Science**. 22<sup>o</sup> edição, p.435-437, 2002.
- 30 CHEN, X., WRIGHT, J. V., PEURRUNG, L M., Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite. **Environment Science Technology.**, v.31, p.642-631, 1997.
- 31 ZHANG, P., RYAN, J., Formation of Pyromorphite in Anglesite-Hydroxyapatite Suspensions under Varying pH Conditions. **Environment Science Technology.**, v.32, p.3318-3324, 1998.
- 32 DAY, R. A. JR., UNDERWOOD, A.L., **Quantitative Analysis**. 4<sup>o</sup> edição, Prentice-Hall, 1980.
- 33 NRIAGU, J.O.; Lead orthophosphates-II. Stability of Chloropyromorphite at 25°C. *Geochemical Cosmochimical. Acta.*, v.37, p.367-377, 1973.
- 34 RYAN, J. A.; ZHANG, P., Soil Lead Remediation: Is Removal the Only Option? US EPA Risk Reduction, **Engineering Laboratory.**, 1996.
- 35 SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Ramam e no Infravermelho**, Editora Unesp, São Paulo, p.13-31, 1996.
- 36 OLIVEIRA, L.F., **Espectroscopia Molecular**. Cadernos temáticos de Química Nova na escola., n<sup>o</sup> 4, 2001.

37 STUART, B.; GEORGE, B.; MCLNTYRE, P., **Modern infrared spectroscopy**., New York:, p.25, 1998.

38 SMITH, B. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**., CRC Press LLC, p.173, 1999.