

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

TESE DE DOUTORADO

**Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita
($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) em solos contaminados com Pb e remediados
com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.**

Nair Rodrigues de Souza

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como pré-requisito para a obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e Metalúrgica

Ilha Solteira – SP
SETEMBRO/2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

Souza, Nair Rodrigues de.

S729e Um estudo da formação de disponibilidade de piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) em solos contaminados com Pb e remediados com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ / Nair Rodrigues de Souza. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2012.

92 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais e Metalúrgica, 2012

Orientador: Keizo Yukimitu

Inclui bibliografia

1. Chumbo. 2. Solos - Remediação. 3. Piromorfita. 4. Metais pesados. 5. Solos contaminados.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

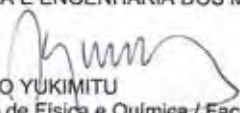
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) em solos contaminados com Pb e remediados com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

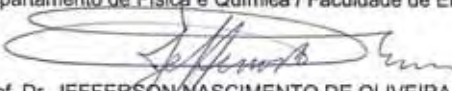
AUTORA: NAIR RODRIGUES DE SOUZA

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

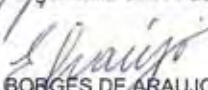
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais, Área: CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

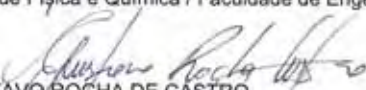
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. JEFFERSON NASCIMENTO DE OLIVEIRA

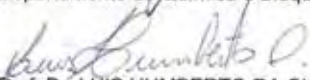
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências de Botucatu


Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE

Coordenação do Curso de Física / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - Campus de Dourados - MS

Data da realização: 24 de setembro de 2012.

*Dedico este trabalho a minha
família em especial aos meus
pais, por acreditarem e
sonharem comigo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus que tem me abençoado e me capacitado em todas as etapas de minha vida.

Aos meus pais Benedita e José Jovêncio e irmãos Luiz, Neli Nadir, Henrique, Neci e José, cunhados, cunhadas e sobrinhos pelo amor, apoio e incentivo. A toda minha família, em especial minhas tias. As amigas e irmãs na fé que sempre intercederam em suas orações por mim.

Ao meu esposo Jaime pelo companheirismo, incentivo e amor.

Ao professor Keizo Yukimitu pela orientação, apoio e amizade no decorrer do trabalho.

Aos colegas do PPGCM, em especial Michel Jones e Márcio Figueiredo pela paciência e contribuições.

Ao professor Gustavo Castro pelas contribuições no desenvolvimento do trabalho.

A todo corpo docente do DFQ que contribuiu direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado.

Aos técnicos Levi e Mario pela atenção prestada e incansáveis contribuições.

Ao aluno Wesley Pacheco, que também investiu tempo e se dedicou na realização deste trabalho.

A família João, Zélia, Lucas Danilo e Thiago, só DEUS poderá retribuir as contribuições de vocês na realização deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro, na concessão de bolsa.

A todos meus amigos.

Enfim a todos que participaram desta realização direta ou indiretamente, o meu agradecimento.

“a fé é o firme fundamento das coisas que se esperam, e a prova das coisas que se não vêem... porque é necessário que aquele que se aproxima de Deus creia que ele existe”

Hebreus 11

RESUMO

Este trabalho faz parte de um projeto de remediação de solos contaminados com chumbo (Pb) usando fosfato de amônio como agente remediador. Esta técnica visa a imobilização do Pb, presente no meio contaminado, através da sua formação em piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), que é termodinamicamente estável nas condições ambientais. O fosfato monoamônico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), liberar íons $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ os quais reagem com o Pb disponível no solo propiciando condições para o crescimento do mineral piromorfita. O trabalho desenvolvido analisou o desempenho do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ na formação do cristal Piromorfita a partir de composto de PbO, principal composto liberado em solos contaminados por uma indústria de bateria. Procedimentos experimentais foram realizados com o objetivo esboçar um processo de remediação do solo contaminado. A caracterização das amostras foi realizada através das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho (IR), Difratometria de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). Os resultados indicam que a formação de piromorfita é influenciada por novas aplicações do agente remediador logo há necessidade de gerenciar o processo de remediação controlando a concentração do agente remediador, bem como a necessidade de manter o meio reacional úmido. Foi realizado também um estudo da disponibilidade de Pb em hortaliça, através do cultivo de alface - *Lactuca sativa* - em solos não contaminado, solo contaminado com Pb e solo contendo Piromorfita. Verificou-se também que a *Lactuca Sativa* não pode ser consumida se cultivada em solo remediado, uma vez que as raízes absorvem alta concentração Pb presente no solo, indiferente se esteja na forma de fosfato ou óxido e uma pequena parcela chega a parte aérea da planta.

Palavras-chave: Pb, remediação, piromorfita, metais pesados, solos contaminados

ABSTRACT

This work takes part of a project about remediation of soils that are contaminated by lead (Pb) using as a remedial agent ammonium phosphate. This technique aims the standstill of the Pb, present in contaminated environment, by its formation in pyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), which is thermodynamically stable in environmental conditions. The monoammonium phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), releases ions (H_2PO_4) that reacts with Pb available in soil providing conditions for mineral growth of pyromorphite. The work developed analyzed the performance of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in the formation of the pyromorphite crystal from the compound PbO, main compound released in soils contaminated by a battery industry. Experimental procedures were performed with the aim to outline a process remediation of contaminated soil. The samples' characterization was fulfilled through techniques of Infrared Spectroscopy (IR), X-ray Diffraction (XRD) and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). The results indicate that formation of pyromorphite is influenced by new applications of the remediation agent so has the necessity of managing the remediation process controlling the concentration of the remedial agent, as the necessity of maintaining the reactive environment wet. Through the results, we have that remediation can be realized with monthly applications of salammoniac, and in the time of six month the results will be animators. Was also realized one study about the availability of Pb in vegetable, through cultivation of lettuce - *Lactuca sativa* - in non-contaminated soil, contaminated soil with Pb and in soil containing pyromorphite. Was also verified that the *Lactuca sativa* can't be consumed if it was cultivated in remedied soil, once its roots absorb high concentration of Pb present in the soil., indifferent if it was on the form of phosphate or oxide and a small portion arrives to the aerial part of the plant.

Keywords: Pb, remediation, pyromorphite, reavy metal, contaminated soil

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução de áreas contaminadas cadastradas pela CETESB.....	13
Figura 2: Campo Experimental e as concentrações de Pb (mg.kg^{-1}).	28
Figura 3: Esquema descritivo de preparo das amostras.	42
Figura 4: (a) separação por densidade (b) separação magnética	45
Figura 5: Etapas do plantio de mudas da hortaliça: (a) preparo dos vasos; (b) contaminação do solo; (c) vasos prontos para o plantio e (d) plantando as muda.	46
Figura 6: (a)Espectro de infravermelho da piromorfita natural (b) piromorfita sintética.....	50
Figura 7: (a) Imagem de uma pedra - piromorfita retirada do solo remediado (P12); (b) imagem da pedra “quebrada”.	51
Figura 8: (a) FTIR (b) DRX da pedra correspondente à amostra P12.....	51
Figura 9: (a) FTIR do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (b) do PbO (c) Piromorfita sintética	53
Figura 10: FTIR de amostra de tratamento P2.	54
Figura 11: DRX de amostra de tratamento P2.....	55
Figura 12: Amostra de tratamento P4 (a) FTIR e (b) DRX	55
Figura 13: FTIR da amostra de tratamento P6	57
Figura 14: FTIR de amostra de tratamento P8	58
Figura 15: Difrátograma das amostras com uma aplicação do agente remediador.	59
Figura 16: DRX para amostras com duas aplicações do agente remediador	59
Figura 17: DRX para amostras com 3 aplicações do agente remediador.	60
Figura 18: DRX de todas as amostras	61
Figura 19: Crescimento das plantas.	63
Figura 20: Uma rede espacial mostrando várias celas unitárias diferentes	73
Figura 21: (a) Planos de átomos (230) e (b) vários planos com diferentes orientações (hkl).	74
Figura 22: Incidência do raio-X e a fórmula de Lei de Bragg.....	75
Figura 23: Espectro eletromagnético.	76
Figura 24: (a) Interferência construtiva, (b) Interferência destrutiva.	80
Figura 25: Movimentos Vibracionais.	81
Figura 26: Ilustração da obtenção do espectro de absorção atômica.	83
Figura 27. Sistema atomizador/queimador.	84
Figura 28. Lâmpada de cátodo oco.	85
Figura 29. Esquema de um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Dados dos compostos de Pb	17
Tabela 2:	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.	27
Tabela 3:	Concentrações médias dos metais nas amostras de <i>Peumus boldus</i>	34
Tabela 4:	Dados das amostras preparadas.....	43
Tabela 5:	Proporção do contaminante.....	43
Tabela 6:	Relação de concentrações de Pb.....	46
Tabela 7:	Resultados Analíticos	48
Tabela 8:	Medidas do pH das amostras	48
Tabela 9:	Dados do volume das amostras através dos processos de separação.	49
Tabela 10:	Características dos modos vibracionais do tetraedro PO ₄	52
Tabela 11:	Dados de caracterização do solo	62
Tabela 12:	Medida de pH de amostra de solo do cultivo	63
Tabela 13:	Relação da massa fresca com a massa seca.	64
Tabela 14:	Relação de concentrações de Pb nas amostras cultivadas.	64

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	12
1. 1 METAIS PESADOS	15
1.1.1 Chumbo (Pb)	17
1. 2 CASOS DE CONTAMINAÇÃO NO BRASIL	19
1. 3 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO	20
1.3.1 Descontaminações <i>ex-situ</i>	20
1.3.2 Descontaminação <i>in-situ</i>	21

CAPÍTULO 2

ESTUDO DE SOLOS	26
2.1 REFERÊNCIAS PARA INDICAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO	26
2.2 CARACTERÍSTICAS DE SOLOS	28
2.2.1 Perfil do solo	30
2.2.2 Metais pesados no solo	31
2.3 SOLOS CONTAMINADOS COM PB E ESPÉCIES VEGETAIS	33

CAPÍTULO 3

PROPOSTA DE PESQUISA	40
3.1 JUSTIFICATIVA	40
3.2 OBJETIVO	41
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	41
3.3.1 Materiais	41
3.3.1.1 Desenvolvimento de um procedimento de remediação	41
3.3.1.2 Separação da piromorfita dos demais minerais pesados constituintes do solo	44
3.3.2 Análise da interação do pb no cultivo de plantas	45
3.4.1 Desenvolvimento de um procedimento de remediação	47
3.4.2 Interação metal/espécie vegetal	61

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES	66
-------------------------	-----------

4.1 SUGESTÕES FUTURAS	67
------------------------------------	-----------

REFERÊNCIAS.....	68
-------------------------	-----------

APÊNDICE A - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	73
---	-----------

APÊNDICE B - ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO.....	76
--	-----------

B.1 A TÉCNICA	76
----------------------------	-----------

B.2 MODOS NORMAIS E MOLÉCULAS POLIATÔMICAS	80
---	-----------

APÊNDICE C - ABSORÇÃO ATÔMICA	82
--	-----------

C.1 Os Princípios da absorção atômica, de acordo com Ewing (1972).....	82
---	-----------

C.2 Montagem do espectrômetro de absorção atômica.....	83
---	-----------

ANEXO A - TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS	84
--	-----------

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A preservação e recuperação do meio ambiente é hoje uma grande preocupação. Em termos históricos, toda essa apreensão surgiu há pouco tempo. Um marco importante foi a reunião de Estocolmo, na Suécia, em junho de 1972, com a presença de representantes da maioria das nações, que sinalizou e propôs a busca de soluções para os graves problemas ambientais do Planeta. As conclusões foram consolidadas na Declaração de Estocolmo, sintetizada na frase: "A proteção e o melhoramento do ambiente em que vive o homem são essenciais para o bem-estar e para o desenvolvimento econômico de todos" (ONU, 1972).

Na época, foram propostas 109 recomendações para que a Terra fosse ocupada de forma racional. Desde então, foram realizados outros encontros internacionais para debater os antigos e os novos problemas ambientais. Um deles foi a Conferência Mundial Rio 92, na cidade do Rio de Janeiro. No Brasil, a primeira iniciativa legal para estabelecer uma política nacional de meio ambiente foi em agosto de 1981, com a Lei no. 6.938, que só foi regulamentada oito anos depois, através do Decreto no. 97.632, de abril de 1989. Até dezembro de 2000, esta Lei foi alterada seis vezes (SIQUEIRA, 2001).

O tratado estabelecido em 1997 em Kyoto, Japão, e assinado por 84 países, conhecido com O Protocolo de Kyoto é um acordo internacional para reduzir as emissões de gases-estufa dos países industrializados e para garantir um modelo de progresso limpo aos países em desenvolvimento. O documento prevê que, entre 2008 e 2012, os países desenvolvidos reduzam suas emissões em 5,2% em relação aos níveis medidos em 1990 (LUDWIG, 2004).

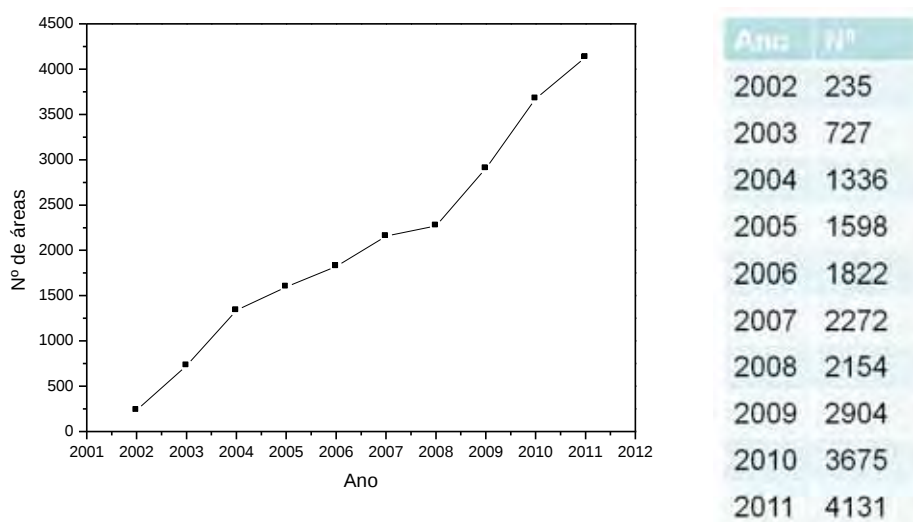
O desenvolvimento industrial, que é o maior causador dos problemas relacionados à poluição e contaminação ambiental, ocorreu de forma extremamente acelerada a partir da revolução industrial, meados do século XIX. A partir de então, a emissão de contaminantes nos compartimentos ambientais provenientes de atividades industriais aumentou de forma acelerada e descontrolada. Atualmente é

difícil estimar a enorme quantidade de produtos e substâncias produzidas industrialmente, sendo a composição dos resíduos é igualmente diversificada.

Especificadamente, se tratando do Estado de São Paulo, a falta de planejamento estratégico acompanhado do crescimento acelerado, nas últimas décadas, resultou na instalação de indústrias em áreas que passaram a ser altamente urbanizada. Paralelamente, não havia uma política de gerenciamento ambiental, principalmente, nas décadas de 60 a 90, dando origem a áreas contaminadas por substâncias tóxicas, muitas vezes colocando em risco a saúde da comunidade próxima a estes locais (COSTA, 2008).

Observando os dados apresentados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2011), o número de áreas contaminadas identificadas, no Estado de São Paulo, aumentou de 255 em maio de 2002 para 4131 em novembro de 2011, conforme dados apresentados na Figura 1. De acordo com a agência responsável pelas fiscalizações, esse aumento não se refere, somente, a aumento de agentes contaminadores, mas principalmente por intensificação nas investigações de regiões contaminadas.

Figura 1: Evolução de áreas contaminadas cadastradas pela CETESB



Fonte: CETESB (2011).

Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas indicadas na Figura 1, foram solventes aromáticos, combustíveis líquidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), metais e solventes halogenados,

entre outros. Os metais potencialmente tóxicos aparecem como o quarto grupo mais expressivo, entre os contaminantes.

O enriquecimento do solo com metais potencialmente tóxicos se relaciona com as atividades industriais e mineradoras. No entanto, vários trabalhos têm destacado a presença de alguns destes elementos, dentre eles Cd, Cu e Pb, em alguns materiais usados para melhoria das condições químicas e físicas dos solos. Assim, a aplicação de calcário, lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, resíduos industriais, pesticidas e aterros sanitários são exemplos de práticas que podem, eventualmente, elevar a concentração desses elementos nos solos. Nos solos, a mobilidade destes elementos depende, fundamentalmente, das reações de adsorção e dessorção que ocorrem entre eles e os componentes sólidos do sistema. A reação de Adsorção é a adesão física ou ligação de íons e moléculas na superfície de uma outra molécula. O processo inverso é a dessorção, isto é, um fenômeno pelo qual uma substância é liberada ou através de uma superfície. (KABATA-PENDIAS, 1992; PIERANGELI, 2003).

Tendo em vista a urgência na investigação de regiões contaminadas, assim como de possibilidades de remediações do solo, órgãos públicos têm se posicionado intervindo no problema. A Lei 13577, de 8 e julho de 2009, sancionada pelo governo do Estado de São Paulo, dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 420/2009, dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas (BRASIL, 2009; SÃO PAULO, 2009).

O cenário brasileiro que estava marcado pela ausência de políticas públicas em que envolvam planejamento, conservação e preservação de solos apresenta intervenções que visam não só gerenciar, mas também agir sobre o problema.

O gerenciamento das áreas contaminadas, principalmente, quando se trata de metais pesados que não podem ser degradados e o destino final das espécies é o solo e o sedimento.

A prevenção da poluição, a limpeza e/ou remediação de áreas contaminadas tornou-se, nos últimos anos, uma prioridade ambiental. As indústrias estão sendo pressionadas a introduzirem novas técnicas ou tecnologias de purificação e reciclagem, com propósito de reduzir consideravelmente a contaminação no

ecossistema. Dentre as inúmeras tecnologias para remediação de águas e solos contaminados, destaca-se a biorremediação e a fitorremediação como opções para promover a destoxificação do local ou a remoção dos elementos contaminados.

1. 1 METAIS PESADOS

Os metais pesados são os elementos químicos que apresentam densidade maior que 5g/cm^3 . Acredita-se que os metais sejam os agentes tóxicos mais antigos conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas, como subproduto da fusão da prata.

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da especiação. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem efeitos deletérios sobre a saúde quando presentes acima das concentrações essenciais.

Os metais são classificados em:

- Elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
- Micro-contaminantes ambientais: arsênico, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
- Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

Alguns elementos são tóxicos: mercúrio, chumbo, cádmio, cobre, níquel, cobalto. Os três primeiros segundo Costa (2005) são tóxicos para animais, os três últimos são denominados fito tóxicos por serem mais tóxicos para plantas que para animais.

Os metais pesados constituem a maior fonte poluidora inorgânica de solos e águas, sendo introduzidos no ambiente, principalmente através de fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais (SCHWANZ, 2008).

A sempre crescente quantidade de indústrias em operação, especialmente nos grandes pólos industriais, tem causado o acúmulo espécies metálicas nos corpos hídricos como rios, represas e nos mares costeiros. Isto ocorre porque uma

grande parte das indústrias não trata adequadamente seus efluentes antes de lançá-los no ambiente.

Os metais, quando lançados na água, combinam-se com outros elementos, formando diversos tipos de compostos, as quais apresentam diferentes efeitos nos organismos vivos se absorvidos pelos mesmos. O zinco, por exemplo, pode formar Hidróxido de Zinco (Zn(OH)_2), Carbonato de Zinco (ZnCO_3); o mercúrio pode compor Cloreto de Mercúrio (HgCl_2); o chumbo pode formar Pb(OH)_2 , PbCO_3 , entre outros.

Apesar da toxicidade de cada metal variar de acordo com a espécie, geralmente esses efeitos são difíceis de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares. Acredita-se que pessoas idosas e crianças sejam mais susceptíveis às substâncias tóxicas. As principais fontes de exposição aos metais tóxicos são os alimentos, observando-se um elevado índice de absorção gastrointestinal.

O interesse despertado no meio científico pelos problemas causados pela disposição inadequada de compostos de metais no meio ambiente se dá principalmente pela preocupação com as consequências que estes descartes podem causar ao ecossistema e a saúde humana (ABREU, 1998).

Wu (2010) apresentou resultados que mostram uma escala de classificação de metais no solo quanto à gravidade de risco ecológico como $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Zn}$, no qual avaliou do risco potencial ecológico de metais pesados no solo. Essas dados indicam o Pb como o terceiro elemento potencialmente tóxico, confirmando a necessidade de gerenciamento de regiões que apresentam contaminação com este elemento.

A poluição do solo por elementos químicos ocorre pelo processo de acúmulo através de atividades industriais ou de produtos de sistema de tratamento de diversas origens, podendo apresentar-se nas formas sólidas, semi-sólidas, líquida ou gasosa (OLIVEIRA, 2002). Estudos mostram que metais como o Pb, Cr, Cu apresenta baixa mobilidade, acumulando-se na superfície dos solos contaminados (GEE, 1997; SHEPPARD, 1992).

1.1.1 Chumbo (Pb)

O chumbo (Pb) é um metal cinza-azulado, de peso atômico 207,19u; baixo ponto de fusão (327,507°C) e de ebulição (1717°C). O coeficiente de expansão térmica é de $29 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Apresenta a propriedade de absorver radiações de ondas curtas, tais como, as emissões de rádio ou produzidas pelos raios-X (SILVA, 2001).

Este metal era conhecido pelos antigos egípcios devido ao seu baixo ponto de fusão, durabilidade e facilidade em formar ligas metálicas. Era utilizado na fabricação de armas, adornos e utensílios.

Tabela 1: Dados dos compostos de Pb

COMPOSTOS	Fase do Pb	COMPOSIÇÃO	Constante de Solubilidade
Carbonato	Cerussita	PbCO_3	$10^{-12,8}$
Sulfato	Anglesita	PbSO_4	$10^{-7,7}$
Oxido	Litargírio	PbO	$10^{-12,9}$
Fosfato	Piromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$10^{-84,4}$
Fosfato	Hidroxiapiromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$10^{-76,8}$
Fosfato	Fluorapiromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$10^{-71,6}$
Fosfato	Bromapiromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$	$10^{-78,1}$
Sulfeto	Galena	PbS	$10^{-27,5}$

Fonte: Adaptado de Ruby (1994)

A Tabela 1 apresenta informações sobre alguns compostos de Pb, quanto a a constante de solubilidade temos que o composto de Pb mais solúvel é o PbSO_4 da fase carbonato, com $K_{ps}=10^{-7,7}$ e o de menor solubilidade é a piromorfita, fase fosfato, com $K_{ps}=10^{-84,4}$.

Os principais usos estão relacionados às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições. Os compostos inorgânicos de Pb estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais (tinta, plásticos, ligas metálicas, cabos elétricos, chapas para pias, cisternas, telhados, baterias...).

O uso diversificado deste metal é atribuído, principalmente a maleabilidade e resistência à corrosão. O chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria, apenas sendo ultrapassado por outros metais como o ferro, o cobre, o zinco e o alumínio. A principal aplicação do chumbo é na forma de óxido (PbO) na produção de baterias elétricas para veículos automotivos.

O consumo de Pb nos países industrializados tem diminuído muito nos últimos anos, e a indústria tem buscado substituir este metal, isso devido principalmente aos problemas de contaminação ambiental.

O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo, que interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor do câncer. A relação chumbo - síndrome associada ao sistema nervoso central depende do tempo e da especificidade das manifestações.

Devido algumas medidas restritivas em relação ao uso de Pb na gasolina, essa parcela da contaminação diminuiu significativamente. Embora ainda seja uma fonte de liberação do metal para a atmosfera, a liberação industrial no solo, provenientes de fundição de metais, indústrias de baterias e indústrias químicas são hoje os maiores contribuintes para o total de Pb liberado no ambiente (ATSDR, 1993).

As medidas de controle adotadas por algumas empresas brasileiras que utilizam o Pb como matéria prima é insuficiente para evitar as contaminações. A contaminação do solo pelo Pb pode ocorrer de forma natural (geológica), por atividades de mineração, indústrias e transporte. O solo é considerado um dos principais depósitos de Pb. O Pb no solo pode se apresentar de formas relativamente insolúveis (sulfato, carbonato ou óxido), solúveis, adsorvido em matéria orgânica e complexado no solo.

A disponibilidade do Pb em solos contaminados muda de acordo com a sua forma mineralógica. Em outras palavras, a forma em que o Pb se encontra complexado quimicamente constitui um fator importante de controle da biodisponibilidade do metal. Quanto menor a solubilidade menor a biodisponibilidade do metal. A baixa adsorção do metal, a natureza argilosa e orgânica do solo dificulta a migração do metal para regiões mais profundas do solo, porém a contaminação do lençol freático não tem sido evitada (MAVROPOULOS, 2004).

1. 2 CASOS DE CONTAMINAÇÃO NO BRASIL

Segundo Costa (2005) é comum se confundir os conceitos de contaminação com poluição, a qual destaca que dentro da Ciência do Solo utiliza-se o termo contaminação por metais pesados quando há aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais, já o termo poluição é utilizado quando esse aumento prejudica o ambiente.

O caso ocorrido em Bauru-SP é um dos exemplos de contaminação por chumbo que merece atenção especial. Uma das maiores fábricas de baterias do país foi interditada por dois anos pela CETESB, de 2002 a 2004, por ter contaminado com chumbo, expelido pelas chaminés do setor metalúrgico, muitos habitantes da região, dentre eles 113 crianças (GAUTO, 2005). Em 2004 a CETESB constatou que não havia riscos de contaminação por chumbo aos moradores, porém as áreas mais próximas do setor metalúrgico ficaram sujeitas, por exigência da CETESB, passa por um processo de remediação.

Uma indústria de beneficiamento de zinco, situada a 85 km do Rio de Janeiro, na Ilha da Madeira, que atualmente está desativada, transformou-se na maior área de contaminação de lixo tóxico no Brasil. Metais pesados como zinco, cádmio, mercúrio e chumbo continuam poluindo o solo, a água e atingem o mangue, afetando a vida da população. Isso ocorreu porque os diques construídos para conter a água contaminada não têm recebido manutenção há 5 anos, e dessa forma os terrenos próximos foram inundados, contaminando a vegetação do mangue.

Entre 1974 e 1987, um aterro instalado em Santo Antônio da Posse, no interior de São Paulo, recebeu resíduos de 61 indústrias. Em 1987 ele foi fechado pela CETESB, devido a uma série de irregularidades. Parte das 150 mil toneladas de resíduos perigosos depositados em 22 mil metros quadrados vazou para o lençol freático. Dentre as substâncias encontradas ali, há compostos organoclorados, solventes e metais pesados (GREENPEACE, 2002).

Uma indústria químico-farmacêutica, líder mundial na produção de polímeros, com seu maior complexo industrial da América Latina em Belford Roxo, na Baixada Fluminense (RJ), em janeiro de 2001, foi acusada pelo Greenpeace de contaminar o rio Sarapuí com PCBs.

Um caso de vasta contaminação de solo e água no Brasil foi o rompimento de um dos reservatórios de depósito químico de uma empresa de papel em Minas

Gerais, em 2002, o qual resultou no vazamento de uma mistura tóxica com resíduos de soda cáustica, e metais como o chumbo que contaminou o Rio Pomba, principal fonte de abastecimento de água do estado do Rio de Janeiro. Milhares de pessoas em diversas cidades ficaram sem água em decorrência do desastre. Peixes e animais, inclusive animais domésticos, morreram devido à contaminação.

Com o aumento das atividades de investigação pelos órgãos públicos se torna mais emergente o conhecimento de práticas eficientes para amenizar os problemas de contaminação do solo. Todos estes graves problemas são causados pelo desenvolvimento tecnológico não acompanhado por tecnologias avançadas de prevenção a contaminantes. Isso porque muitas vezes há deficiência por parte das indústrias na prevenção e por outro lado os órgãos ambientais responsáveis pela fiscalização por vezes apresentam negligência nas investigações.

1. 3 TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO

Algumas tecnologias de remediação de solos contaminados foram desenvolvidas no decorrer das décadas, incluindo tratamentos térmicos, físico-químico, biológico. Esses métodos têm como objetivo imobilizar os metais e retirá-los do solo utilizando um dos seguintes processos: fitorremediação (emprega plantas com o objetivo de remover, transferir, estabilizar ou destruir elementos nocivos, sendo aplicável a solos com baixos níveis de contaminação), biorremediação (introdução de micro-organismo específico no local de contaminação), separação mecânica, eletrocinética (passagem de uma corrente elétrica de baixa intensidade entre os eletrodos envolvidos pelos contaminantes do solo), tratamento químico (processos oxidativos ou redutores), separação pirometalúrgica (fornalhas de altas temperaturas para volatilizar os metais), tratamento por paredes permeáveis e tratamento “in situ” (NAVARRO, 2003).

1.3.1 Descontaminações *ex-situ*

Uma técnica de tratamento físico é a remoção do solo contaminado e acúmulo *ex-situ*, ou seja, fora do local contaminado. Nesse caso, todo material contaminado é retirado do local e depositado em aterros sanitários. Este método é efetivo e definitivo, no que diz respeito ao local contaminado, porém tem um custo

bastante elevado e apresenta problemas com a disposição final e transporte do material contaminado, pois pode ocasionar contaminação de outros setores (TANG, 2004). Os aterros, onde se deve depositar o material contaminado precisa estar pronto a receber este material de forma a não contaminar outra região. Esse processo eleva muito o custo. Na maioria dos casos o problema de contaminação do solo só muda de lugar, não resolvendo totalmente o problema.

1.3.2 Descontaminação *in-situ*

a) BIORREMEDIAÇÃO

A biorremediação faz uso de organismos vivos (normalmente bactérias ou fungos) para promover a degradação de poluentes. Uma variante da biorremediação é a fitoremediação, onde são usadas plantas.

A biorremediação permite a despoluição *in-situ*, ou seja, no próprio local, minimizando custos de remoção e posterior tratamento do solo contaminado. Por outro lado, o tempo necessário para se atingir uma determinada degradação dos poluentes (90%, por exemplo) é normalmente superior à que seria alcançada em um reator próprio, onde o inoculo (os microrganismos que se pretende fazer reproduzir) está sujeito às condições ideais para o seu crescimento. O objetivo da biorremediação é mineralizar os poluentes, libertando apenas substâncias inertes como o dióxido de carbono (ainda que seja um gás de estufa, mas a contribuição da biorremediação é insignificante para este efeito) e a água (QUENTAL, 2002). Como metais pesados não podem ser mineralizados, essa técnica não pode ser aplicada a metais pesados.

b) FITORREMEDIAÇÃO

A fitorremediação é considerada como um método efetivo para remediar solos contaminados com metal. E pode ser melhorada pela adição de quelantes sintéticos para mobilização de metais em solos, sendo, porém, um processo muito lento requerendo um período relativamente longo, o que reduz sua aplicabilidade (ZHU, 2004), segundo Pires (2003) o tempo requerido para obtenção de uma despoluição satisfatória pode ser longo, usualmente, mais de uma estação de crescimento.

A utilização da técnica de fitorremediação para recuperar solos contaminados por Pb baseia-se na propriedade algumas plantas de absorverem metais pesados

(BERTI, 1997). Essas plantas pertencem às seguintes famílias: Brassicaceae, Euphorbiaceae, Asteraceae, Lamiaceae e Scrophulariaceae como: Brassica juncea, Zea mays, Brassica, Helianthus annuus, Agrostemma githago, Plantago rugelii, Alliaria officinalis, Taraxacum officinale, Ambrósia artemisiifolia, Acer rubrum. A Brassica juncea, comumente chamado de mostarda indiana, por exemplo, apresenta boa capacidade de transportar chumbo das raízes para a parte aérea, que é uma característica importante para fitoextração de chumbo (HENRY, 2000).

Porém a recuperação é superficial e o destino final das plantas contaminadas, apenas transferi o problema de lugar.

c) ISOLAMENTO DA ÁREA CONTAMINADA

O isolamento da área contaminada é também utilizado, embora não se trate verdadeiramente de um processo de descontaminação, mas uma solução provisória para o problema. A utilização de barreiras de apatita para o isolamento de áreas contaminadas é muito usada em áreas próximas a depósitos de metais pesados como o chumbo, com o objetivo de impedir a percolação desses resíduos, lixiviados pela água da chuva no solo, evitando assim a contaminação de uma área maior. Entretanto, essa técnica é considerada muitas vezes inviável, devido ao seu alto custo, por causa da grande quantidade de apatita utilizada na formação dessas barreiras (SIMON, 2000).

A descontaminação com barreiras reativas é um método de remediação de solo com tratamento *in-situ*, por meio de material reativo. Os processos reativos geralmente usados são: oxida-redução, precipitação, adsorção, troca iônica e biodegradação. Pesquisadores da Universidade Federal de Lavras em convênio com Companhia Mineira de Metais (CMM), metalúrgica do Grupo Votorantin, desenvolveram um projeto de recuperação de solos contaminados por zinco, cádmio, chumbo e cobre nos arredores da unidade industrial de Três Marias, na região Central de Minas Gerais.

A metalúrgica está em atividade desde 1956 e o projeto de recuperação envolve duas técnicas de remediação: a fitorremediação (tratamento com plantas) e substituição do solo contaminado. O processo consiste basicamente em retirar a terra contaminada de valas paralelas e de uma camada superficial de toda a área e substituí-la por solo não contaminado para implantar dois tipos de vegetação: arbórea sobre as valas e herbácea (gramíneas) nos três metros que separam uma

da outra. Na superfície do solo contaminado entre as valas, é utilizado um "filtro químico" – uma camada de calcário de aproximadamente 2 cm de espessura, que evita que o metal passe para o solo sem contaminação, preservando, assim, a vegetação implantada.

Cientistas da Universidade Ehime (Japão) apresentaram em meados de 2003, uma nova tecnologia de limpeza de solos contaminados por metais pesados para a recuperação de aterros sanitários ou de regiões atingidas por acidentes com produtos químicos. Chamado de "flotação por precipitação", o novo método faz com que os metais pesados no solo precipitem-se com elementos de ferro contidos no próprio solo, sendo então recuperados e separados. A tecnologia permite a seleção de quais metais pesados devem ser retirados, permitindo um controle ativo sobre o processo de limpeza do solo. O equipamento envolvido é de pequeno porte, podendo ser levado ao local da descontaminação, evitando a remoção de solo contaminado, o que sempre abre possibilidades para novos acidentes. (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2003).

d) REMEDIAÇÃO A BASE DE MINERAL FOSFATO

A remediação a base de mineral fosfato é uma técnica de imobilização química de metais pesados presentes em solo contaminado. A ideia de remediar solos contaminados com Pb fundamentado na estabilização química do metal surgiu há algumas décadas e vem sendo estudada. Nriagu registrou que o Pb apresenta uma fase com estabilidade termodinâmica em sistemas Pb-P-O-H-Cl. A piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) é um mineral dessa família que se apresenta estável em condições geoquímicas ambientais mais adversas, apresentando baixa solubilidade (ver Tabela 1) e cinética de formação rápida (COTTERHOWELLS, 1995; NRIAGU, 1973, 1974).

Ruby afirma que a formação de fosfato de Pb pode imobilizar o Pb em solos contaminados, reduzindo drasticamente a sua solubilidade de forma muito eficiente, pois, causa a redução da migração por lixiviação, sendo capaz de controlar a disponibilidade do Pb no solo. Esse método de remediação de solos com materiais fosfatados apresenta a vantagem do baixo custo (RUBY, 1994).

Os estudos realizados sobre a formação de fosfato de Pb foram desenvolvidos usando apatita (mineral fosfato a base de Ca), rochas fosfáticas e fertilizantes fosfáticos, como fonte de fósforo. Como os trabalhos apresentados por Traina (1999) e Ma (1994) nos EUA, e por Tang (2004) na China.

A remediação de solos contaminados com Pb é uma prática conveniente, pois proporciona a possibilidade da restauração do meio ambiente e proteção da saúde humana. A adição de minerais fosfatos, na forma de adubo é comum na agricultura, o que faz com que a ideia de remediação seja sustentada, pelo duplo efeito resultante (ZHU, 2004): a ação remediadora e disponibilização do nutriente para o solo a base de fosfato.

Cao mostrou que o uso de fosfato na remediação de solos contaminados com chumbo, faz com que o metal passe de uma fase não residual para residual, ou seja, ele passa de uma fase potencialmente disponível para uma fase de menor disponibilidade (CAO, 2003). Pesquisas mostram que o pH do solo e o tamanho das partículas são dois fatores importantes que afetam a eficácia do processo da remediação. Os resultados de simulações mostram que em um pH mais baixo, há uma liberação mais rápida do Pb (SHI, 2001). Em pH mais menores que 4 os sítios de complexação estão todos protonados e o chumbo é encontrado na forma livre, o que proporciona a rapidez na reação.

A piromorfita $Pb(PO_4)_3-X$, onde $X=OH, F$ ou Cl , é um fosfato de chumbo e essa variabilidade da formação depende dos elementos presentes e do pH do solo (CAO, 2003). O pH do solo influencia a mobilidade do metal e variando podem formar compostos menos solúveis e se tornar menos disponíveis. De acordo com o que se discute sobre o melhor ambiente reacional para a formação de piromorfita, temos que a forma mais estável é a cloropiromorfita em pH 2, porém o ambiente do solo é pH variando de 5-8, onde ocorre a formação de hidroxipiromorfita. (CAO, 2003; LAPERCHE, 1996; MAVROPOULOS, 2004).

Por outro lado, as condições de acidez do solo influenciam não só o composto a ser formado como também tempo de formação do mineral (CHEN, 2003). Scheckel & Ryan apresentam um trabalho no qual é examinada a formação de piromorfita em organismo vivo. Sabendo que parte do Pb ingerido se acumula no corpo foi realizada simulação dos ambientes: estômago (pH 2) e intestinos (pH 7) e analisadas as reações ocorridas com bebidas à base de cola, ricas em ácido fosfórico. Os resultados mostram que ocorreu rápida formação do mineral no pH 2 não influenciada pelo tempo e no pH 7 a formação variou havendo um crescimento em função do tempo, isso indica que em pH ácido a cinética de formação do mineral é rápida, e, em pH neutro e levemente básico é mais lenta (SCHECKEL; RYAN, 2004). O maior problema que a comunidade de pesquisadores em remediação ambiental

encontra é na determinação da quantidade de Pb que foi convertida em piromorfita no solo, decorrente do fato do solo ser um sistema heterogêneo.

- FOSFATOS (SOUZA, 2001)

O fósforo é o elemento químico de número atômico 15, encontrado em abundância no globo terrestre, sendo reativo com diversos compostos importantes. É um mineral não metálico que não se encontra livre na natureza, mas na forma de compostos e desempenha importantes funções na vida animal e vegetal. O fósforo, em termos mundiais, está contido nas rochas de depósitos de origens sedimentares, ígneos e biogenéticos. Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea (magmáticas) são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogenéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e se constituem de menor importância econômica.

No Brasil, cerca de 80% das jazidas de minerais fosfatados naturais (fosfatos) são em geral, de origem ígnea com presença acentuada de rocha carbonática e minerais micáceos com baixo teor de P_2O_5 , enquanto que em termos mundiais esse percentual está em torno de 17%. Esses fosfatos recebem a denominação de fosfato natural, rocha fosfatada ou mesmo concentrado fosfático quando passíveis para o uso direto como material fertilizante. Os concentrados fosfáticos são comercialmente expressos sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou fosfato tricálcio $Ca_3(PO_4)_2$. É na forma de sal fosfato que se encontram as maiores aplicações do fósforo. A indústria de fertilizantes absorve a quase totalidade dos fosfatos extraídos das rochas. Há vários tipos de fertilizantes obtidos com base nos fosfatos, estando estes normalmente misturados com potássio ou sais de amônio. Os sais fosfatos também são usados na fabricação de detergentes sintéticos (polifosfato de sódio) e em dentifrícios (fosfato de cálcio). Alguns fosfatos condensados são utilizados no tratamento de águas para fins industriais. Produtos comerciais a base de fosfatos são os fertilizantes: fosfatos diamônio, monoamônio, superfosfato simples, superfosfato triplo, termofosfato e fosfato natural de aplicação direta.

O fosfato monoamônio, $NH_4H_2PO_4$, é um sal inorgânico que se apresenta em estado sólido em forma de cristais, de cor branca, inodoro, o pH varia entre 4-5, tem baixo ponto de fusão ($190^\circ C$) e solubilidade de 38% em água, a $20^\circ C$. Este mineral fosfato oferece ao ambiente uma elevada taxa de nitrogênio e fósforo (FISPQ, 2004).

CAPÍTULO 2

ESTUDO DE SOLOS

2.1 REFERÊNCIAS PARA INDICAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO

De acordo com dados divulgados pela CETESB (2005) o solo é avaliado segundo alguns parâmetros como:

- Valor de Referência de Qualidade - **VRQ** é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.
- Valor de Prevenção - **VP** é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.
- Valor de Intervenção - **VI** é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana considerada um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de

exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{Max}, Residencial e Industrial.

A Tabela 2 apresenta os valores orientadores para metais pesados, segundo a CETESB (2005).

Tabela 2: Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.

Substância	CAS N°	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco) ⁽¹⁾					Água
		Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção			Subterrânea (µg.L ⁻¹)
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial	Intervenção
Inorgânicos							
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-	-	200
Antimônio	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio	7440-38-2	3,5	15	35	55	150	10
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750	700
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20	5
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900	10
Cobalto	7439-92-1	13	25	35	65	90	5
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600	2.000
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400	50
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-	300
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-	400
Merúrio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70	1
Molibdênio	7439-98-7	<4	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	-	-	-	-	-	10.000
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	0,25	5	-	-	-	10
Vanádio	7440-62-2	275	-	-	-	-	-
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1000	2000	5.000

Fonte: Adaptado de CETESB (2005).

A presença de Pb em solos tem como tolerância 17mgkg⁻¹. A partir de 72 mgkg⁻¹ indicam-se valores de prevenção, acima de 180, 300 e 900 mgkg⁻¹ para regiões de agricultura, residência e indústria são situações de intervenção.

A região contaminada que despertou o interesse do projeto em questão faz parte do setor metalúrgico de uma a indústria de Acumuladores que contaminou com chumbo o solo e o ar de sua unidade de reciclagem de baterias usadas, que funciona mais de anos em Bauru (SP). Na Figura 2 é apresentado um campo experimental, no setor metalúrgico da indústria, uma área selecionada de 10x10m que foi dividida em 16 lotes, para os quais foram determinadas as concentrações, em mg.kg⁻¹, do metal por espectroscopia de absorção atômica (AAS), as

informações indicadas por (#) são das regiões superficiais e por (♦) são das regiões a 20cm de profundidade (SOUZA, 2005).

De acordo com os indicativos da CETESB (2005), o campo em estudo necessita de intervenção urgente, pois, os índices estão acima dos 900 mg.kg⁻¹-índice de intervenção para regiões industriais.

Figura 2: Campo Experimental e as concentrações de Pb (mg.kg⁻¹).

	← 2,5m →	← 2,5m →	← 2,5m →	← 2,5m →
↑ 2,5m ↓	# Pb = 810 Q 1 ♦ Pb = 370	# Pb = 1620 Q 2 ♦ Pb = 1490	# Pb = 1960 Q 3 ♦ Pb = 1730	# Pb = 3930 Q 4 ♦ Pb = 765
↑ 2,5m ↓	# Pb = 560 Q 5 ♦ Pb = 420	# Pb = 1400 Q 6 ♦ Pb = 1120	# Pb = 1660 Q 7 ♦ Pb = 1370	# Pb = 4075 Q 8 ♦ Pb = 1070
↑ 2,5m ↓	# Pb = 990 Q 9 ♦ Pb = 500	# Pb = 950 Q 10 ♦ Pb = 920	# Pb = 3750 Q 11 ♦ Pb = 720	# Pb = 4200 Q 12 ♦ Pb = 910
↑ 2,5m ↓	# Pb = 990 Q 13 ♦ Pb = 840	# Pb = 1950 Q 14 ♦ Pb = 980	# Pb = 2280 Q 15 ♦ Pb = 1380	# Pb = 5300 Q 16 ♦ Pb = 1400

Fonte: Adaptado de Souza (2005)

2.2 CARACTERÍSTICAS DE SOLOS

O solo é um meio complexo e heterogêneo, produto de alteração do remanejamento e da organização do material original (rocha, sedimento ou outro solo), sob a ação da vida, da atmosfera e das trocas de energia que aí se manifestam, e constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona não saturada e saturada, ar e organismos vivos, incluindo plantas, bactérias, fungos, protozoários, invertebrados e outros animais (CETESB, 2009).

O solo é constituído por três fases: sólida, líquida e gasosa. Segundo Pereira (2006) o solo mineral é o produto de uma mistura de partículas sólidas de natureza mineral e orgânica, ar e água, formando um sistema trifásico, sólido, gasoso e líquido. A fase sólida é constituída pelo material rocha e material orgânico, originário

da decomposição vegetal e animal. A fase líquida a água ou a solução do solo (elementos orgânicos e inorgânicos em solução), e a fase gasosa, de composição variável, de acordo com os gases produzidos e consumidos pelas raízes das plantas e dos animais (CO_2 e O_2). As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo são determinadas pelo processo geológico de sua formação, origem dos minerais, e sua evolução de acordo com o clima e o relevo do local, além dos organismos vivos que o habitam (CETESB, 2009).

A espécie mineralógica e os mecanismos de intemperismo e transporte, determinam os diferentes conteúdos das frações que constituem o solo: areias, siltes ou argilas. O tamanho relativo dos grãos do solo é chamado de textura, sendo medida e classificada pela escala granulométrica. A chamada matriz do solo é a combinação das partículas da fase sólida, as quais variam em tamanho, forma e composição. A forma em que essas partículas se arranjam determina a porosidade do solo. As propriedades físicas do solo: textura, estrutura, densidade, porosidade, permeabilidade, fluxo de água, ar e calor são responsáveis pelos mecanismos de atenuação física de poluentes, como filtração e lixiviação, possibilitando ainda condições para que os processos de atenuação química e biológica possam ocorrer (CETESB, 2009; PEREIRA, 2006).

As propriedades químicas dos solos: pH, teor de nutrientes, capacidade de troca catiônica (CTC), condutividade elétrica e matéria orgânica são responsáveis pelos principais mecanismos de atenuação de poluentes. Entre estes podem ser destacados a adsorção, a fixação química, a precipitação, a oxidação, a troca e a neutralização que ocorrem no solo. O fenômeno de troca de íons no solo junto com a fotossíntese são reações que possibilitam a vida na Terra. Os cátions retidos nos colóides do solo podem ser substituídos por outros cátions. O solo é capaz de reter íons positivos e permutá-los por quantidades estequiométricas equivalentes. A capacidade de troca de cátions de um solo é dada pela somatória dos elementos básicos: K, Ca, Mg, Na, em conjunto a acidez potencial: Al e H. A matéria orgânica do solo é composta pelos compostos orgânicos, exceto os materiais não decompostos e os organismos vivos (biomassa). A matéria orgânica tem como função aquecer o solo, suprir nutrientes para as plantas, permitir troca de gases, estabilizar a estrutura e aumentar permeabilidade. Os organismos do solo são responsáveis pelos processos de decomposição (CETESB, 2009). Entende-se por adsorção o fenômeno químico de acúmulo de molécula ou espécie na superfície de

outra, isso pode ocorrer através de ligações químicas e interações físicas. O inverso desse fenômeno é a dessorção do íon, que o devolve para a solução. Os fenômenos de adsorção e dessorção são comumente chamados de fenômenos de troca, já que dizem respeito à troca de fase de um íon (da fase sólida para a líquida, ou vice-versa) e desta nomenclatura provem os termos capacidade de troca de cátions (CTC) e capacidade de troca de ânions (CTA). Quando em excesso, a acidez do solo é nociva para as plantas, pois há aumento das quantidades de elementos tóxicos (como alumínio e manganês trocáveis), diminuição da disponibilidade de nutrientes (principalmente os aniônicos). Por isso, uma das práticas mais difundidas dentro da agricultura é a aplicação de calcário ao solo (calagem), que tem por objetivo corrigir a acidez do solo.

2.2.1 Perfil do solo

Os conceitos e definições apresentados, neste tópico, estão de acordo com Vieira (1975).

A parte da Ciência do solo que estuda os fatores e processos que intervêm na formação e evolução dos solos é a Pedogênese, que basicamente trata dos processos que levam a formação do solo. Os processos pedogenéticos são reações de caráter químico, físico e biológico que produzem no solo zonas características. Quatro processos especiais são característicos no desenvolvimento do perfil do solo: adição, remoção, translocação e transformação.

As adições compreendem principalmente matéria orgânica cujo produto de decomposição é incorporado no material mineral intemperizado. A mistura de matéria orgânica são incorporados e o material mineral intemperizados produz compostos argilo-orgânicos que conferem ao solo importantes qualidades físicas. As adições no solo se referem, também, às seguintes classes de materiais: adições de fertilizantes, adição de sais de N, adições de certos cátions e ânions, adição de produtos de erosão, entre outros.

As remoções se referem a sais solúveis e sílica que são levados para a parte inferior do perfil por lixiviação - processo de extração de uma substância presente em componentes sólidos através da sua dissolução num líquido - ou mesmo se perdem no lençol freático, e ocorrem quando a precipitação é maior que a evapotranspiração (perda de água do solo por evaporação). As remoções são

basicamente de cátions (Ca, Mg, Na, K), os mais solúveis que se movem por lixiviação incluem carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfetos, nitratos e nitritos, principalmente dos metais. Existem remoções por condições de redução e formação de quelatos de certos metais que os tornam solúveis e fáceis de serem removidos, também por erosão da superfície do solo por agentes eólicos e hídricos.

As translocações compreendem lenta movimentação de substâncias dentro do perfil, que consistem de sais, carbonatos, argila, sesquióxido e matéria orgânica. A água é o agente principal e o processo pode ser considerado de lixiviação. Em alguns casos, a translocação, acúmulo de minerais, pode elevar a condutividade elétrica e também o pH do solo. A matéria orgânica propicia translocação dos subprodutos da decomposição desse material, pois, geralmente, formam complexos com certos cátions como o Fe, Al, Mn, Zn, Ca na forma de quelatos e translocam-se.

As transformações no solo compreendem um dos aspectos pedogenéticos mais extensos e mais complexos. As transformações podem ter caráter físico como, por exemplo, formação de estrutura.

2.2.2 Metais pesados no solo

O solo tem como característica a capacidade de retenção de metais pesados, porém, essa capacidade apresenta limites que quando ultrapassado, possibilita a interação destes elementos na cadeia alimentar dos organismos vivos, assim como podem ser lixiviados, colocando em risco a qualidade do sistema de água subterrânea. Vários fatores podem influenciar na forma de como esses metais são disponibilizados no solo. Um deles é a composição do solo, os mais argilosos, em função dos argilominerais que possuem sítios negativos, propiciam aos metais serem adsorvidos por forças eletrostáticas. A contaminação de solos com Pb é um processo cumulativo praticamente irreversível aumentando, assim, os teores desse metal na superfície do solo, indicando uma disponibilidade de absorção do mesmo pelas raízes das plantas (DUARTE, 2000).

Em solos agrícolas o acúmulo de metais pesados é um aspecto de grande preocupação, quanto à segurança ambiental, devido ao fato desses elementos interagirem diretamente nos organismos do solo e seu potencial poluente aumentar a sua disponibilidade em plantas a níveis fitotóxicos, além da possibilidade de transferência para a cadeia alimentar, por meio das próprias plantas, ou pela

contaminação das águas de superfície e subsuperfície. As plantas absorvem prontamente os elementos dissolvidos nas soluções do solo, seja na forma iônica ou quelado, seja na forma de complexos, que normalmente ocorre em pequenas concentrações na solução do solo (SILVA, 2007).

A sensibilidade de metais em espécies vegetais tem uma expressiva variação, o desenvolvimento da planta em solos contaminados está relacionado à capacidade de tolerar, e não de anular, a toxicidade do elemento contaminante. As concentrações dos metais pesados variam para diferentes tecidos da planta, sendo que, em geral, os grãos contêm concentração menor do que as partes vegetativas da planta. No entanto, trabalhos recentes demonstram que plantas cultivadas com altas concentrações de metais pesados podem oferecer risco à saúde humana.

Silva (2007) apresenta a definição de Chaney (1980), para o conceito “barreira solo-planta”, pelo qual é possível agrupar os elementos químicos nas seguintes categorias: grupo 1 – inclui os elementos insolúveis no solo (Ti, Cr, Zr, Y, Ag e Sn) ou nas raízes fibrosas das plantas, de forma que a parte aérea delas não constitui fonte de transferência desses elementos, mesmo quando o solo está altamente contaminado; grupo 2 – inclui os elementos que podem ser absorvidos pelas raízes, Hg e Pb, mas não são translocados para a parte aérea, em quantidades suficientes para causar risco de transferência na cadeia trófica; grupo 3 – inclui os elementos Zn, Cu, Ni, B, Mn e aqueles para os quais a planta não consegue restringir a translocação e entrada na cadeia alimentar; grupo 4 – inclui os elementos Se e Mo, conhecidos por causarem toxicidade alimentar, e o Cd tóxico ao arroz irrigado.

As características físico-químicas do solo desempenham papel, não só nas funções orgânicas, mas também na solubilidade e disponibilidade de metais pesados. Em pH mais baixo são mais disponíveis, o que facilita reações de precipitações. O teor de matéria orgânica, presença de óxidos de Fe, Al ou Mg, quantidade de argila também influenciam na disponibilidade de metais no solo (COTTER-HOWELLS, 1995; PEREIRA, 2006).

A remediação dos solos contaminados com metais pesados se torna eficiente quando é possível, proporcionar ao solo a imobilização do íon agressor, de forma que a interação com os componentes do solo e com as espécies vegetais nele contida sejam minimizadas.

Segundo Kabata-Pendias (1992) o efeito de diluição do húmus deve ser considerado significativo no acúmulo ou migração de elementos traços (metais pesados) durante o intemperismo na formação do solo. Os metais pesados mobilizados por dissolução dependem das propriedades de suas espécies iônicas, dos compostos existentes e minerais adicionados no solo. A disponibilidade de metais no solo é influenciada por fatores, como: pH do solo, transformações de espécies, distribuição heterogênea dos compostos, sendo que os metais pesados no solo tendem a se acumular em substâncias orgânicas e em função das fortes ligações os metais, assim os teores do metal, livres, tende a baixar.

Nos estudos realizados por Tadin (2005), foi verificado o melhor meio reacional para a formação de piromorfita, foi verificado que nas reações com o PbSO_4 o meio básico é mais eficiente para a formação da piromorfita, enquanto que para o PbO , o meio favorável é o levemente ácido. Já para o PbO_2 não foi constatada a formação do mineral, no intervalo de tempo estudado. Como o solo é um ambiente, em geral, neutro ou levemente ácido, acredita-se que o Pb na forma de PbO estará mais propenso a disponibilizar o Pb^{2+} para a formação de piromorfita.

2.3 SOLOS CONTAMINADOS COM PB E ESPÉCIES VEGETAIS

Schwarz (2008) analisou a presença de metais pesados em amostras de *Peumus boldus*, segundo essa autora as plantas absorvem íons metálicos do solo através das raízes e o aumento da concentração de metais é influenciado por vários fatores, incluindo práticas na agricultura, condições geoclimáticas, atividades antropogênicas, espécie da planta. Os metais pesados, principalmente o Pb, são muito densos e solúveis em água, desta forma são facilmente absorvidos por organismos vivos. Neste trabalho as amostras de diferentes lugares (Brasil, Chile, Argentina) foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica, e verificada a presença de metais pesados, os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Concentrações médias dos metais nas amostras de *Peumus boldus*

Amostra	Fe [*]	Mn [*]	Cu [*]	Ni [*]	Co ^{**}	Cr ^{**}	Pb ^{**}
1	221,5	105,9	3,75	1,30			
2	139,4	93,5	3,10	2,10			
3	109,7	133,0	3,04	1,10			
4	255,6	158,8	4,32	0,98	<5	<5	<5
5	285,5	87,3	4,39	0,77			
6	315,7	136,3	3,74	4,31			
7	254,1	65,5	5,59	3,83			
8	267,2	108,5	9,16	3,46			

* mg/kg; ** µg/g

Fonte: Adaptada de Schwanz (2008)

Todos os valores encontrados ficaram abaixo do limite permitido pela OMS em alimentos.

Freitas (2007) avaliou o desempenho do ácido cítrico aplicado em doses crescentes, total e parceladamente, na fitoextração induzida de Pb em solo contaminado por resíduos de baterias automotivas. Ácidos orgânicos naturais estão sendo propostos para induzir a fitoextração por serem rapidamente degradados no solo, evitando risco de poluição secundária, como alternativa aos quelantes sintéticos. O ácido cítrico possui três grupos ácidos e pode ser considerado complexante forte pode absorver o metal adsorvido fracamente nas partículas do solo.

O experimento utilizou um solo proveniente de uma área de deposição de escórias de uma empresa recicladora de baterias automotivas coletado da camada de 0-20 cm com caracterização química e física, segundo Embrapa. O solo, depois de coletado, foi seco ao ar, destorroado, homogeneizado e passado em peneira de 2 mm de abertura de malha. A acidez foi corrigida para pH na faixa de 6,0-6,2, utilizando-se carbonato de cálcio e óxido de magnésio (na proporção molar de 3:1), em quantidades previamente definidas em ensaio de incubação. O teor de Pb foi obtido por água régia e determinado por FAAS - Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama.

O solo foi fertilizado, aplicando-se em cada vaso as seguintes doses de nutrientes: 200mgdm⁻³ de N [KNO₃, (NH₄)₂SO₄ e (NH₄)₂HPO₄]; 150mgdm⁻³ de K (KNO₃ e KH₂PO₄); 400mgdm⁻³ de P [(NH₄)₂HPO₄, KH₂PO₄ e CaHPO₄]; 46mgdm⁻³ de S (K₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄); 3,664mgdm⁻³ de Mn (MnCl₂.4H₂O), 4mgdm⁻³ de Zn

($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $1,329\text{mgdm}^{-3}$ de Cu (CuSO_4), 4mgdm^{-3} de Fe ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 1mgdm^{-3} de B (H_3BO_3) e $0,15\text{mgdm}^{-3}$ de Mo ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Duas plantas do cultivar de milho AG1051 foram cultivadas em vasos plásticos com 2dm^3 de solo. Os vasos foram irrigados com água destilada diariamente, mantendo os solos a aproximadamente 80 % da capacidade de retenção de água, por meio de pesagem e reposição da água perdida por evapotranspiração. Os tratamentos foram constituídos pela aplicação de ácido cítrico nas concentrações de 0, 20, 40, 60 e 80mmolkg^{-1} , aplicado em dose total no 30º dia de cultivo ou, parceladamente, no 30º e 34º dia de cultivo.

A aplicação do ácido cítrico, total ou em parceladas, influenciou significativamente o teor de Pb na parte aérea e na raiz das plantas, aumentando em 14, 22, 31 e 39 vezes o teor de Pb na parte aérea das plantas, respectivamente para as doses de 20, 40, 60 e 80mmolkg^{-1} na aplicação total. A forma de aplicação parcelada, por sua vez, aumentou o teor de Pb na parte aérea em 7, 17, 26 e 36 vezes em relação ao controle, que acumulou apenas 41 e 673mgkg^{-1} na parte aérea e raiz, respectivamente. A aplicação de ácido cítrico provocou mobilização de Pb das frações menos solúveis (matéria orgânica e óxidos) para a forma trocável. A distribuição de Pb nas frações do solo após aplicação do ácido apresentou a seguinte ordem: trocável > matéria orgânica > óxido de Fe cristalino > óxido de Fe amorfo.

Silva (2007) avaliou a absorção e a capacidade de translocação de metais pesados do solo para os grãos de soja e arroz. O experimento foi realizado com solo caracterizado como Latossolo Vermelho distroférico. As amostras de solo foram coletadas em sete pontos e organizadas em função da distância de uma fábrica emissora de poluente.

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições. Raízes, parte aérea e grãos foram submetidos à digestão por via úmida. A concentração dos metais pesados foi determinada por ICP-OES (Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado). Nos resultados, apresentados, tem-se que o solo apresentou teores totais elevados de Cd (20 a 27mgkg^{-1}), Cu (120 a 272mgkg^{-1}), Mn (535 a 719mgkg^{-1}), Pb (173 a 332mgkg^{-1}) e Zn (101 a 553mgkg^{-1}). Os teores de Cd, em todos os pontos, e de Cu, Pb e Zn, em alguns desses pontos, estão acima dos teores permissíveis para área agrícola,

conforme a CETESB (2005). Quanto à interação metal espécie vegetal foi verificado que:

- As raízes de arroz limitam a translocação de Cd, Cu, Fe, Mn e Pb para a parte aérea.
- As raízes de soja limitam a translocação de Cd, Cu, Fe e Pb para a parte aérea.
- As plantas de arroz e soja restringem a transferência de Cd e Cu do solo para o grão, o que não ocorre com Mn e Zn.
- As plantas de arroz limitam a transferência de Pb do solo para o grão, enquanto as de soja não.

De acordo com os resultados obtidos por Silva (2007) as concentrações de Pb, nos grãos e nas sementes, em todos os tratamentos, apresentam-se acima do LMT ($0,5 \text{ mgkg}^{-1}$) das normas da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e adequados segundo a ABIA (Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação) (LMT 8 mgkg^{-1}), em todos os tratamentos.

Duarte (2000) em seus estudos buscou detectar a presença de metais pesados - Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em estruturas biológicas como solo, plantas e cabelos humanos, provenientes da poluição emitida pela queima de combustíveis de veículos automotores, ao longo de quatro rodovias do estado de São Paulo. As espécies químicas foram disponibilizadas através de tratamento químico nas amostras e analisadas por espectroscopia de absorção atômica. Para a obtenção dos extratos das amostras de solos, utilizou-se a extração por DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético + CaCl_2 + trietanolamina), as amostras de plantas foram submetidas à digestão ácida com solução nitricoperclórica (HNO_3 + HClO_4); para as amostras de cabelos, utilizou-se a digestão com ácido nítrico concentrado.

Dentre os resultados obtidos neste trabalho, destacamos as concentrações de Pb em solo variando de $2,7$ a $8,9 \text{ mgkg}^{-1}$ em solos coletados 0-10cm de profundidade e de $2,3$ a $4,9 \text{ mgkg}^{-1}$ para solos coletados 10-20cm de profundidade. Para amostras de plantas, entre os resultados obtidos, a concentração máxima de Pb encontrada foi de 189 mgkg^{-1} , e, em cabelos humanos 356 mgkg^{-1} .

Soares (2001) apresentou em seu trabalho a preocupação com o impacto ambiental dos metais pesados, em excesso, no sistema solo-planta sobre a flora arbórea tropical. Na pesquisa avaliou o acúmulo e a distribuição de metais pesados

nas raízes, caule e folhas de mudas de vinte espécies arbóreas tropicais crescendo em solo contaminado com metais pesados. As mudas com tamanho ideal para plantio foram transferidas para vasos contendo 3,3 kg de solo sem contaminação ou contaminado com Zn, Cd, Cu e Pb, onde permaneceram por 90 dias. Após esse período, as amostras de plantas foram colhidas e separadas em raízes, caule e folhas, secas, em estufa com circulação de ar a 70°C, pesada e moída. Na sequência, submetida à digestão nítrico-perclórica do material para determinação nos extratos de Zn, Cd, Cu e Pb por espectrofotometria de absorção atômica.

Nos resultados apresentados tem-se que as espécies que cresceram em solo contaminado apresentaram teores foliares elevados, variando de (mg kg^{-1}): Zn = 154 a 1177; Cd = 0,6 a 54,6; e Cu = 2,8 a 134. Essas concentrações são consideradas níveis críticos de toxidez, ao passo que os teores foliares de Pb variaram de 0,1 a 4,3 mg kg^{-1} , não atingindo níveis considerados fitotóxicos. Os teores de Zn, Cd, Cu e Pb nas raízes, caule e folhas das plantas foram significativamente influenciados pela contaminação do solo, sendo esse efeito diferenciado para espécie e metais. A contaminação do solo também influenciou os teores de Pb na matéria seca de raízes, caule e folhas das espécies estudadas. Ao contrário de Zn, Cd e Cu, os teores de Pb nos tecidos foram pouco influenciados pela contaminação e apresentaram valores muito baixos. Apenas *C. trichotoma* e *D. cuneatum* apresentaram teores superiores a 2,0 mg kg^{-1} na matéria seca das folhas, os quais são muito inferiores à faixa de 30-300 mg kg^{-1} , considerada fitotóxica (KABATA-PENDIAS, 1992) indicando, portanto, que Pb não é problema nesse solo. O acúmulo de Pb nos tecidos foi pouco influenciado pela contaminação do solo, verificando-se maior acúmulo relativo nas raízes (dados não apresentados). O elevado acúmulo de Pb nas raízes pode estar relacionado com a imobilização desse elemento.

Costa (2008) desenvolveu em sua pesquisa uma análise da influência dos metais pesados presentes em adubos provenientes de compostagem de lixo urbano, no cultivo de alface. O experimento foi realizado em Latossolo Vermelho- Amarelo. Os tratamentos consistiram de quatro doses de composto de lixo (0, 10, 20 e 30 tha^{-1}) e três cultivares de alface ('Regina', 'Vitória' Verde Clara' e 'Brasil - 303'). O composto foi adicionado apenas no primeiro cultivo. A colheita no primeiro, segundo e terceiro cultivos, correspondeu a 46, 142 e 222 dias da aplicação do composto, respectivamente. As colheitas foram feitas pela manhã, cortando as plantas rente ao solo e pesando imediatamente toda a parte aérea, para a determinação do peso da

matéria fresca. Em seguida, o material vegetal foi colocado para secar em estufa a 65°C até peso constante, sendo, então, determinado o peso da matéria seca. As raízes foram retiradas do solo, lavadas e também conduzidas para secagem em estufa com ventilação forçada a 65°C até peso constante, visando à análise química.

Na preparação das amostras para as análises químicas, a matéria seca da parte aérea foi separada em caule e folhas. Todo o material vegetal seco, tanto caule e folhas quanto raízes da alface, foi moído passado em peneira com malha de 20 mesh de abertura. As amostras foram mineralizadas com a mistura nítrico-perclórica, sendo determinados os teores de Zn, Cu, Pb, Cd, Ni e Cr. As leituras foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica.

Entre os resultados apresentados por Costa (2008) destacamos aqueles observados para o metal Pb, o efeito da dose do composto sobre o teor de Pb foi significativo no primeiro cultivo nas raízes e no terceiro cultivo nas folhas da cultivar 'BR-303', o teor máximo observado foi 4,95 µg/g no caule, aplicando doses de 90 t.ha⁻¹ de composto orgânico de lixo, detectaram 6,33 µg/g na matéria seca das folhas da alface. Segundo o autor, é comum o Pb precipitar-se nas paredes celulares das raízes como compostos poucos solúveis, sendo então pouco transportados para a parte aérea e que a absorção e a translocação do Pb para a parte aérea pode variar também em razão da estação do ano. No outono e inverno há maior translocação para a parte aérea do que nas outras estações.

Pereira (2006) estudou os efeitos de alguns metais pesados em solos e em plantas de alface e feijão. O solo utilizado foi latossolo vermelho amarelo, o qual foi passado em peneira 2mm e submetido à abertura para caracterização físico-química. Depois foram aplicadas doses de metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) na forma de nitrato. Foram cultivados nestes solos contaminados Alface e Feijão. Amostras de alface foram obtidas após 50 dias do replante das mudas, para análise da parte aérea e de feijão também, porém duas plantas foram deixadas até obter vagens para análise dos grãos.

Os resultados obtidos indicam variação na retenção de Pb pelas partes aéreas da alface, dependendo dos teores de contaminação dos solos, com máximo de 100 mgKg⁻¹, para a maior dose aplicada. Analisando os resultados apresentado para o feijão, percebeu-se que a absorção aumentou nas folhas, caules e raízes, em solos com maiores concentrações de Pb, mas não nos grãos. Os solos com textura média apresentou menor capacidade de retenção de Pb, proporcionando maior

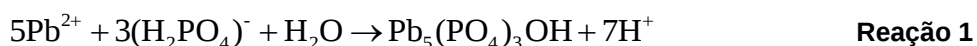
absorção pelas plantas, por outro lado para solos mais argilosos a disponibilidade de Pb foi reduzida. Através destes resultados, a autora concluiu que tanto a alface, quanto o feijão são culturas que poder ser utilizadas para o estudo da disponibilidade de Pb em plantas.

CAPÍTULO 3

PROPOSTA DE PESQUISA

3.1 JUSTIFICATIVA

A adição de minerais fosfatos, como apresentado anteriormente, é uma forma de se remediar solos contaminados com chumbo (RUBY, 1994). A presente proposta do projeto de pesquisa visa desenvolver um cronograma de remediação do solo através do monitoramento do crescimento da piromorfita no solo contaminado por chumbo através da adição de um sal ácido de amônio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. A formação da piromorfita tem como base a neutralização do chumbo disponível no solo e a formação de um fosfato de Pb, a piromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ ou $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$, através da reação com os íons $(\text{PO}_4)^{-3}$ na presença de água (MA, 1994). A concentração de Pb no solo não muda com a imobilização *in situ*, muda apenas a solubilidade do composto de chumbo (CAO, 2003 e SCHECKEL, 2004). O $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, fosfato de amônia, em meio aquoso, libera íons $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-}$ que reagem com os íons Pb^{2+} disponíveis no solo e forma a piromorfita, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, como mostra a Reação 1, em meio alcalino:



A piromorfita é a forma mais estável dentre os compostos de Pb, sendo insolúvel em água e estável termodinamicamente nas condições ambientais, reduzindo, desta forma, a disponibilidade química e, como consequência a biodisponibilidade do Pb na cadeia de interação homem-natureza (COTTER-HOWELLS, 1995, 1996; TRAINA, 1999).

A proposta deste projeto de remediação apresenta algumas vantagens sobre outras técnicas de remediação apresentadas anteriormente, principalmente devido ao baixo custo, relativo, do material $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, conhecido componente de alguns fertilizantes usados na agricultura, e também porque o processo não preconiza um impacto adicional ao meio ambiente.

A espectroscopia no infravermelho (IR) e a difratometria de Raio-x (DRX) foram utilizadas para a monitoração do chumbo disponível no solo transformado em piromorfita.

Finalmente, a aceitação do processo de remediação de solo contaminado com chumbo baseado na adição de fósforo por parte da comunidade científica e órgãos de controle ambiental dependerá de como o procedimento deve ser desenvolvido, bem como o estabelecer os parâmetros que possibilitem verificar a interação metal-planta nas condições de solo remediado.

3.2 OBJETIVO

Com a execução da pesquisa, pretende-se ter condições de determinar um cronograma diretor para o processo de remediação, a partir da reação do Pb com o fósforo liberado pela adição do mineral $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ao solo. Pretende-se também, verificar interação do Pb na forma de Piromorfita com plantas, cultivadas em solos remediados.

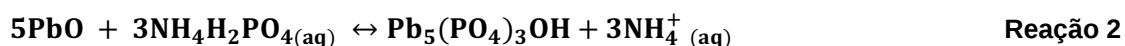
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.3.1 Materiais

3.3.1.1 Desenvolvimento de um procedimento de remediação

O procedimento para determinar um protocolo de remediação adotado foi: amostras de solo foram contaminadas com concentração predeterminada de aproximadamente 5000mgkg^{-1} de Pb, pela adição de PbO . Na sequência foi adicionado o agente remediador fosfato monoamônico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), que em solução aquosa libera o íon $(\text{HPO}_4)^-$ necessário para a formação da piromorfita.

Estabelecendo o cálculo estequiométrico temos:



Considerando que:

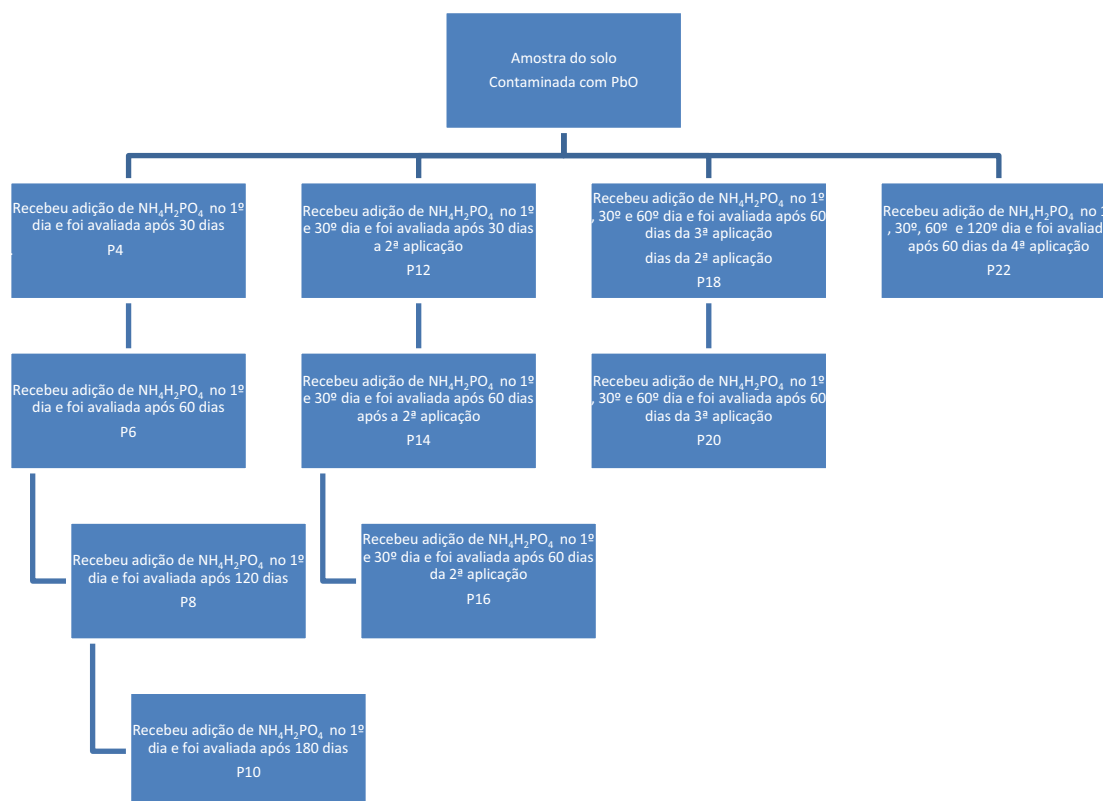


A concentração de fonte de Fósforo foi adicionada aproximadamente três vezes mais que o estabelecido no cálculo estequiométrico.

Amostra do solo utilizada neste procedimento foi submetida à análise granulométrica e analítica.

Durante seis meses, obedecendo a um programa as amostras receberam o agente remediador como apresentado no esquema da Figura 3 e na Tabela 4 que apresenta as concentrações dos reagentes aplicados no preparo das amostras de solo e a Tabela 5 apresenta a concentração em mgkg^{-1} do metal contaminante.

Figura 3: Esquema descritivo de preparo das amostras.



Fonte: Elaboração da autora.

Tabela 4: Dados das amostras preparadas.

Amostra	Solo (g)	PbO (g)	NH₄H₂PO₄ (g) (1ª Adição)	NH₄H₂PO₄ (g) (2ª Adição)	NH₄H₂PO₄ (g) (3ª Adição)	NH₄H₂PO₄ (g) (4ª Adição)
P0	206,04	0	0	0	0	0
P2	202,86	1,08	0	0	0	0
P4	205,93	1,07	1	0	0	0
P6	206,26	1,08	1	0	0	0
P8	206,31	1,08	1	0	0	0
P10	206,31	1,08	1	0	0	0
P12	205,94	1,07	1	1	0	0
P14	206,89	1,07	1	1	0	0
P16	205,73	1,07	1	1	0	0
P18	202,04	1,07	1	1	1	0
P20	205,15	1,07	1	1	1	0
P22	205,90	1,08	1	1	1	1

Fonte: Elaboração da autora.

Tabela 5: Proporção do contaminante

Amostras	P2	P4	P6	P8	P10	P12	P14	P16	P18	P20	P22
Solo (g)	202,86	205,93	206,26	206,31	206,31	205,94	206,89	205,73	202,04	205,15	205,90
PbO (g)	1,08	1,07	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07	1,08
Pb (92%) (g)	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
Pb /solo (mg/kg)	4898	4780	4817	4816	4816	4780	4758	4785	4872	4798	4780

Fonte: Elaboração da autora.

Essa etapa do trabalho consiste na análise dos resultados de caracterização por FTIR e DRX. Esses dados oferecem parâmetros para esboçar um procedimento, para otimizar o processo de remediação de solos contaminados relativo a tempo de reação e a concentração do agente remediador.

O Difratorômetro utilizado foi da Shimadzu modelo XDR-6000, usando radiação em K α Cu de comprimento de onda igual a 1,54 Å. A indentificação dos picos foi feita através de padrões difratométricos individuais, esses padrões difratométricos são disponibilizados em cartas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards). A determinação das fases cristalinas se baseia na intensidade dos picos do difratograma, os quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem suas proporções na amostra.

Nas medidas de FTIR as amostras foram dispersas em pastilhas de KBr, na proporção de ~1,0 mg de amostra de solo para 150 mg de KBr, e os espectros foram coletados utilizando um espectrômetro *Nicole Nexus 670 FTIR* no modo de transmissão com 64 varreduras e intervalo de 400 - 4000 cm^{-1} . A figura 4 apresenta um espectro de FTIR da piromorfita natural. Os picos e bandas de absorção foram indexadas de acordo como *Handbook Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (NYQUIST,1971). O método apresentado por Souza (2010) será utilizado para verificar semi quantitativamente presença de piromorfita em cada espectro.

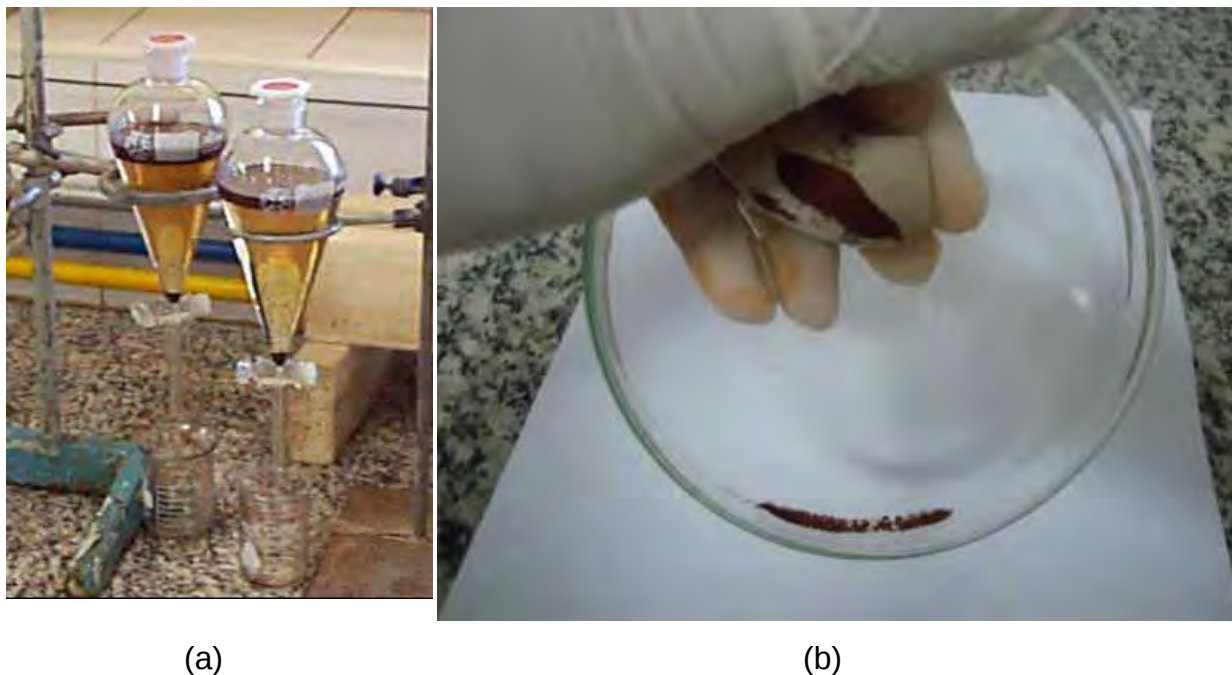
A metodologia de estudo considera a área sobre a curva descrita pelos picos característicos do mineral piromorfita em espectros de absorção/transmissão no infravermelho em 543 cm^{-1} 574 cm^{-1} . A área é proporcional à concentração das moléculas que dão origem à banda de absorção.

3.3.1.2 Separação da piromorfita dos demais minerais pesados constituintes do solo

As amostras de solo, conforme o tratamento descrito, após atingir o período determinado, foram secadas em estufa em aproximadamente 60°C (BOSSO, 2007). Depois homogeneizada em um misturador (quarteador), após a homogeneização eram separadas parcelas, em triplicatas, que passariam pelos processos de separação por densidade e magnética.

O processo de separação por densidade foi realizado pela mistura da parcela de amostra com o líquido bromofórmio (CHBr_3), o qual é comumente utilizado para separação de misturas de minerais. A separação por diferença de densidade ocorre pelo fato de que a densidade deste líquido é alta (2.89 g/cm^3), assim num funil de decantação apropriado, os minerais pesados (mais densos que o bromofórmio) são separados dos outros minerais menos densos na amostra, principalmente o quartzo, que é o principal componente de solos em geral. A piromorfita é um mineral mais denso que o bromofórmio. A parte selecionada passou por uma separação magnética sob a ação de um intenso campo magnético gerado por um ímã. Desta forma, os minerais magnéticos foram separados dos não magnéticos, a piromorfita pertence ao último grupo. A Figura 4 apresenta imagens das etapas do processo de separação.

Figura 4: (a) separação por densidade (b) separação magnética



Fonte: Elaboração da autora.

3.3.2 Análise da interação do pb no cultivo de plantas

Esta etapa do trabalho foi realizada, através do cultivo de uma hortaliça - *Lactuca sativa* em três tipos de solo: não contaminado, contaminado com PbO e adicionado piromorfita sintética. De acordo com Soares (2001), a presença de metais pesados pode provocar inibição no crescimento da planta a concentração do agente tóxico estiver em nível crítico.

O procedimento adotado para essa análise foi realizado em uma Casa de Vegetação, amostras do solo utilizado neste experimento foram analisadas, quanto a características granulométricas e analíticas.

A piromorfita sintética utilizada foi obtida através da mistura, em solução aquosa: $\text{PbO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, em pH 6, condições indicadas por Tadin (2005). O produto da reação foi secado em estufa durante 5 horas à 70°C, depois pulverizado. Foram preparados seis vasos com 2,5kg de terra úmida. Em dois dos vasos não foi adicionado nenhum composto, em dois foi adicionado PbO e em dois Piromorfita Sintética, e então, em cada vaso foi plantada uma muda da hortaliça - *Lactuca sativa*, de 17 dias, a Figura 5 apresenta etapas do plantio.

Fazendo considerações sobre as misturas realizadas para o plantio temos que o PbO tem massa molar de 223,20g/mol, sendo a massa molecular do Pb 207,19, que equivale a 92,8% do composto. No caso da Piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) a massa molar é de 1337,8g/mol, sendo a massa molecular de 5Pb 1035,95g/mol, que equivale a 77,4%. Na Tabela 6, temos as relações das concentrações de Pb em cada vaso.

Tabela 6: Relação de concentrações de Pb.

PbO	Pb		Solo	Pb/solo(mg/kg)
Vaso 1	2,958g	$2,958 \times 0,928 = 2,745\text{g}$	2,5kg	$2745/2,5 = 1098$
Vaso 4	2,953g	$2,953 \times 0,928 = 2,74\text{g}$	2,5kg	$2740/2,5 = 1096$
$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Pb		Solo	Pb/solo(mg/kg)
Vaso 2	3,127g	$3,127 \times 0,774 = 2,42\text{g}$	2,5kg	$2420/2,5 = 968$
Vaso 5	3,153g	$3,153 \times 0,774 = 2,44\text{g}$	2,5kg	$2440/2,5 = 976$

Fonte: Elaboração da autora.

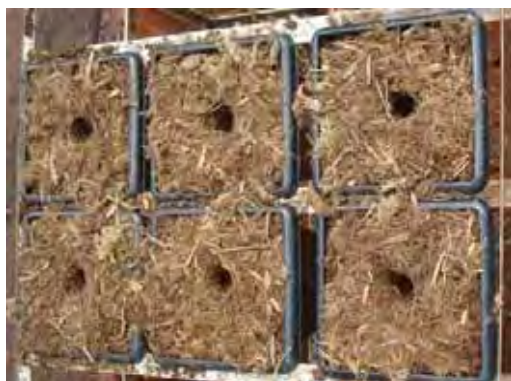
Figura 5: Etapas do plantio de mudas da hortaliça: (a) preparo dos vasos; (b) contaminação do solo; (c) vasos prontos para o plantio e (d) plantando as muda.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaboração da autora.

De acordo com os dados da CETESB (2005), um solo com a concentração acima de 900 ppm do metal Pb é considerado contaminado e o índice apresenta necessidade de intervenção. Durante este período eram realizadas duas irrigações diárias.

Após um período de 50 dias as plantas foram colhidas e separadas partes aéreas e raízes, secada em estufa a 65°C até peso constante e submetidas à digestão para análise de espectroscopia de absorção atômica (AAS). A digestão foi realizada em duplicata para cada amostra. As amostras depois de pesadas foram digeridas em bloco digestor (sistema aberto) com 15 mL de água régia (ácido clorídrico: ácido nítrico, 3:1, v/v) a 100° C por 2 horas. A amostra ficou em contato com a mistura digestora (água régia) por 24 horas antes do início do aquecimento (etapa de pré-digestão).

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Desenvolvimento de um procedimento de remediação

Os resultados analíticos do solo utilizado nesta etapa do trabalho foram obtidos pelo Laboratório de Fertilidade de Solo, do departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos da FEIS/UNESP, antes de iniciar o processo de contaminação e remediação das amostras, como apresentado na Tabela 7.

Os resultados apresentados foram analisados segundo as normas do IAC - Instituto Agrônomo de Campinas, utilizando o método de resina. Segundo as normas do IAC este solo apresenta baixa concentração de P, Ca, Mg e K e baixo volume na saturação das bases. Já a concentração de matéria orgânica, acidez potencia e capacidade de troca catiônica foi considerada dentro da média.

Tabela 7: Resultados Analíticos

P- resina mg/dm ³	MO g/dm ³	pH CaCl ₂	K mmolc/dm ³	Ca mmolc/dm ³	Mg mmolc/dm ³
5	3	4,3	0,2	2	1

H+Al mmolc/dm ³	Al mmolc/dm ³	SB mmolc/dm ³	CTC mmolc/dm ³	V %	Ca/CTC %
15	4	2,2	17,2	13	6

Mg/CTC %	m Sat. Alumínio %	Argila g/Kg	Silte g/Kg	Areia Total g/Kg
6	65	254	68	678

Fonte: Elaboração da autora.

O pH do solo utilizado no experimento (4,3) e do NH₄H₂PO₄ (4-5) é levemente ácido, já o PbO apresenta hidrólise básica (pH ~9,8) (Tadin, 2005). Isso justifica a variação do pH das amostras, apresentada na Tabela 8, com tendência a neutro.

Tabela 8: Medidas do pH das amostras

Amostras	P0	P2	P4	P6	P8	P10	P12	P14	P16	P18	P20	P22
pH	4,3	6,9	6,8	6,8	6,8	6,85	6,4	6,2	6,1	6,1	5,9	5,7

Fonte: Elaboração da autora.

Os resultados de medidas de pH indicam que a adição do NH₄H₂PO₄, contribuiu para correção do pH do solo, que sofreu variação com a adição do contaminante PbO. É notado que uma única aplicação não teve ação sobre a acidez do solo. Somente após a segunda aplicação houve uma pequena alteração e a partir da terceira e quarta a diferença é mais significativa.

Durante o período em que ocorreu o processo de remediação, o solo foi mantido úmido, pois a umidade do solo proporciona aumento da disponibilidade de fósforo, onde a redução de ferro ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) libera íons fosfato adsorvidos nos

óxidos de ferro (KABATA-PENDIAS,1992). A disponibilidade do P é a necessária para formação da piromorfita. Portanto em um processo de remediação *in situ* é necessário o monitoramento da umidade do solo, caso contrário o processo é prejudicado.

Ao alcançar o período de reação pré-determinado, as amostras eram secadas em estufa à 60° durante 12h, após esse período a amostra era misturada em um moinho de bola buscando a homogeneização, na sequência era retirada porções que passariam pelo processo de separação por densidade e magnética. A Tabela 9 apresenta dados do volume de amostra obtida após os processos de separação.

Tabela 9: Dados do volume das amostras através dos processos de sepação.

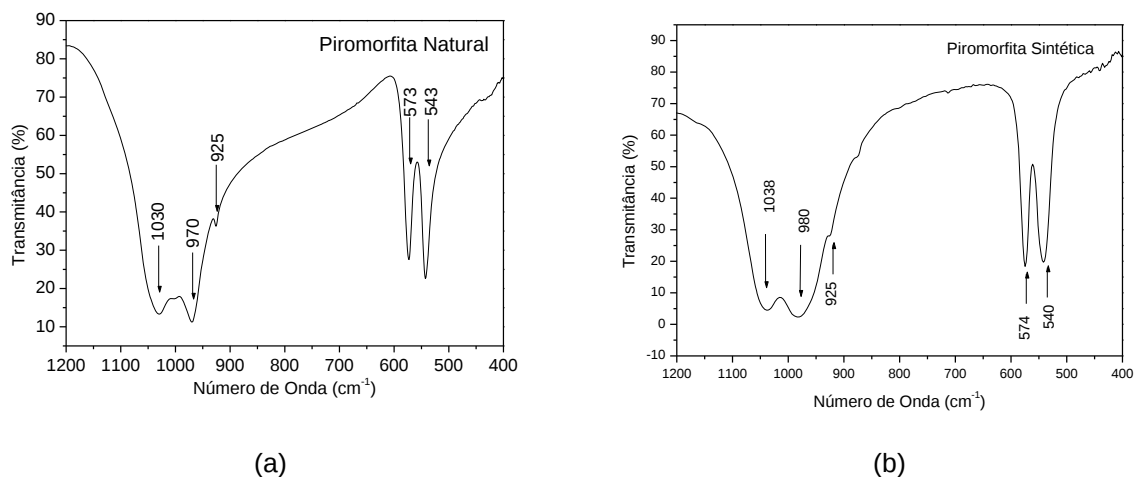
	Massa Inicial (M1) em gramas	Parte mais densa (após separação por densidade) (M2) em gramas	Não Magnética (após separação magnética) (M3) em gramas	Razão (M3/M2) em %
P0	28,68	0,1454	0,038	26,1348
P2	27,03	0,4502	0,0773	17,17015
P4	36,05	0,2619	0,2054	78,42688
P6	27,03	0,36	0,1173	32,58333
P8	36,02	0,3126	0,2254	72,10493
P10	36,2	0,2212	0,1980	89,51175
P12	27,19	0,3441	0,1598	46,43999
P14	36,2	0,2072	0,1730	83,49421
P16	36,11	0,4075	0,1480	36,31902
P18	36,3	0,3337	0,1464	43,87174
P20	36,27	0,2799	0,1096	39,15684
P22	36,23	0,3508	0,1867	53,22121

Fonte: Elaboração da autora.

A variação de volume de amostra inicial se deu, devido à necessidade de mudar o procedimento adotado inicialmente. A princípio a massa inicial (M1) deveria ser de aproximadamente 27 gramas, realizado em triplicata para cada tratamento P_i ($i = 0, 2, 4, 6, 8, 10, \dots, 22$) analisado. Esse procedimento foi aplicado para as amostras de tratamento P0, P2, P6 e P12, amostras de tratamento com 1 mês. Devido ao baixo volume de Bromofórmio disponível, houve a necessidade de

diminuir a massa inicial que passou a ser de 18 gramas. A massa final obtida a partir de 18g não era suficiente para realização de DRX, foi então que as amostras de mesmo tratamento foram misturadas para realização dessas medidas, por isso que ao invés de 27 gramas esta registrado 36 (mistura de duas).

Figura 6: (a)Espectro de infravermelho da piromorfita natural (b) piromorfita sintética

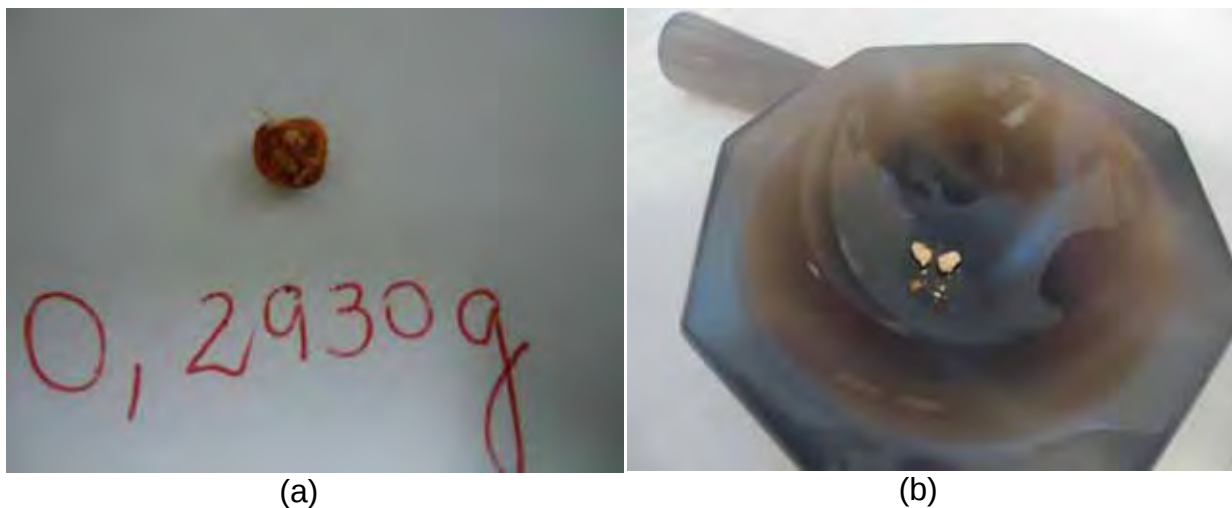


Fonte: Elaboração da autora.

A Figura 6 apresenta os espectros de FTIR de amostras de piromorfita sintética e natural com a identificação dos picos característicos, essas informações serão importantes para interpretar os dados obtidos para amostras de solo.

A Figura 7a apresenta uma pedra localizada na amostra de solo que recebeu o tratamento P12 (com duas aplicações do agente remediador), a princípio houve a suspeita que a pedra era originada da formação de piromorfita. Essa pedra, por ser maior que as demais misturadas no solo, foi visualizada antes mesmo do processo de homogeneização, logo após o processo de secagem em estufa.

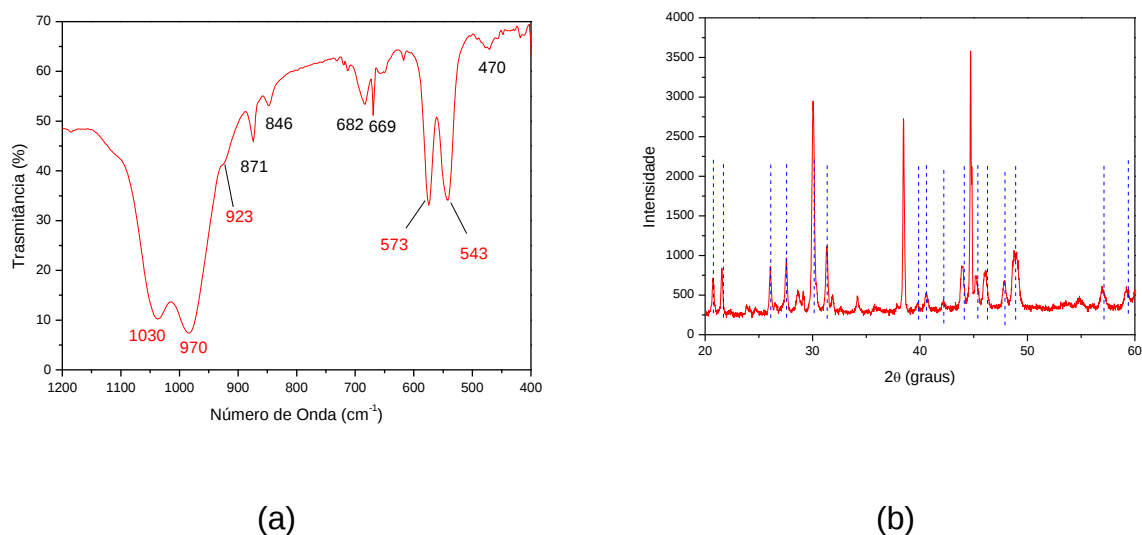
Figura 7: (a) Imagem de uma pedra - piromorfita retirada do solo remediado (P12);
(b) imagem da pedra “quebrada”.



Fonte: Elaboração da autora.

A imagem da Figura 7b apresenta a pedra “quebrada”, esse material foi pulverizado, depois submetido à análise de FTIR e DRX. No espectro FTIR (Figura 8a), temos os picos característicos da piromorfita, conforme apresentado na Figura 6. A Figura 8b apresenta o difratograma da mesma amostra onde os principais picos da piromorfita foram indicados.

Figura 8: (a) FTIR (b) DRX da pedra correspondente à amostra P12.



Fonte: Elaboração da autora.

Nesse espectro foram observadas bandas de absorções com máximos centrados em 543, 573, 970 e 1030 cm^{-1} . Estes resultados corroboram com os resultados obtidos por Botto (1997) que em seus estudos realizados com amostras de piromorfita natural de bandas de absorções em 541, 573, 967 e 1029 cm^{-1} . Essas bandas são resultantes da absorção dos modos vibracionais do tetraedro PO_4 . A Tabela 10 apresenta as características desses modos vibracionais (BOTTO, 1997).

Tabela 10: Características dos modos vibracionais do tetraedro PO_4

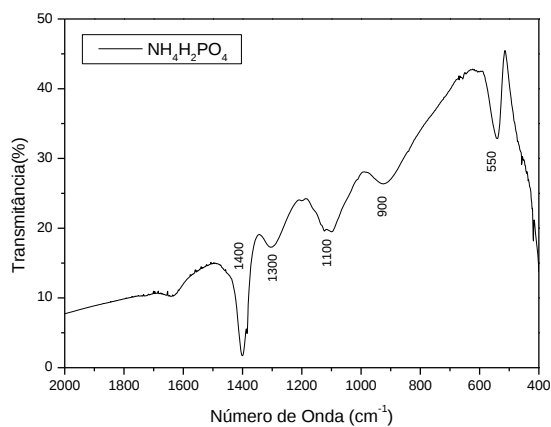
MODOS VIBRACIONAIS	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
LIGAÇÕES	P-O	O-P-O	P-O	O-P-O
DEFORMAÇÕES	Stretching simétrico	Bending Anti-simétrico	Stretching Anti-simétrico	Bending Simétrico

Fonte: Elaboração da autora.

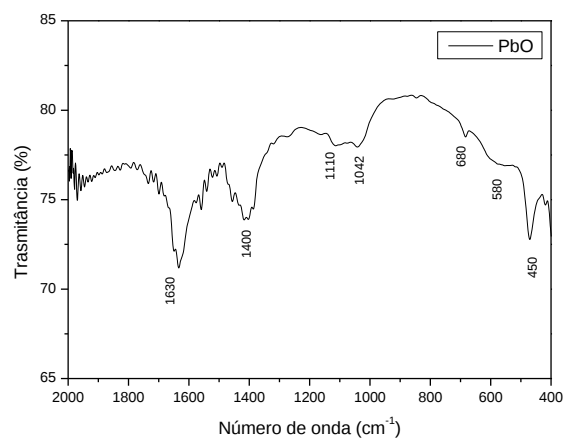
As bandas observadas em 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} , são associadas ao modo ν_4 - PO_4 , enquanto que as bandas centradas em 1030 cm^{-1} e 970 cm^{-1} ao modo ν_3 - PO_4 . A presença de piromorfita em um espectro de amostra analisada no infravermelho pode ser restrita a coexistência das bandas centradas em 543 cm^{-1} e 573 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional ν_4 - PO_4 , e ao fato de que as vibrações da ligação Pb-O estão presentes na região 600-500 cm^{-1} (SAMUSKEVICH, 1997).

Desta forma, podemos dizer que na pedra encontrada em amostra de solo de tratamento P12, há formação de piromorfita, mas há presença de Pb na forma de óxido e fosfato na forma de adubo (fosfato monoamônico). Como podemos verificar na Figura 9 onde os picos característicos de FTIR são indicados.

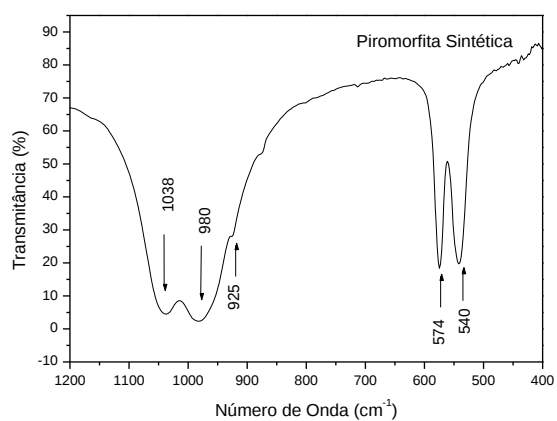
Figura 9: (a) FTIR do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (b) do PbO (c) Piromorfita sintética



(a)



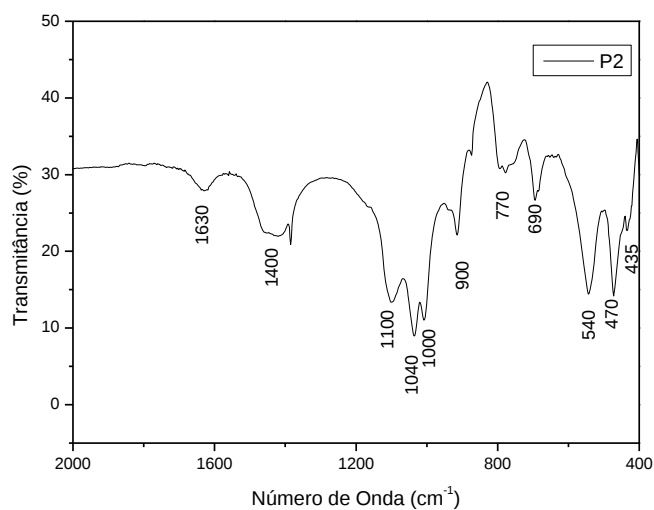
(b)



(c)

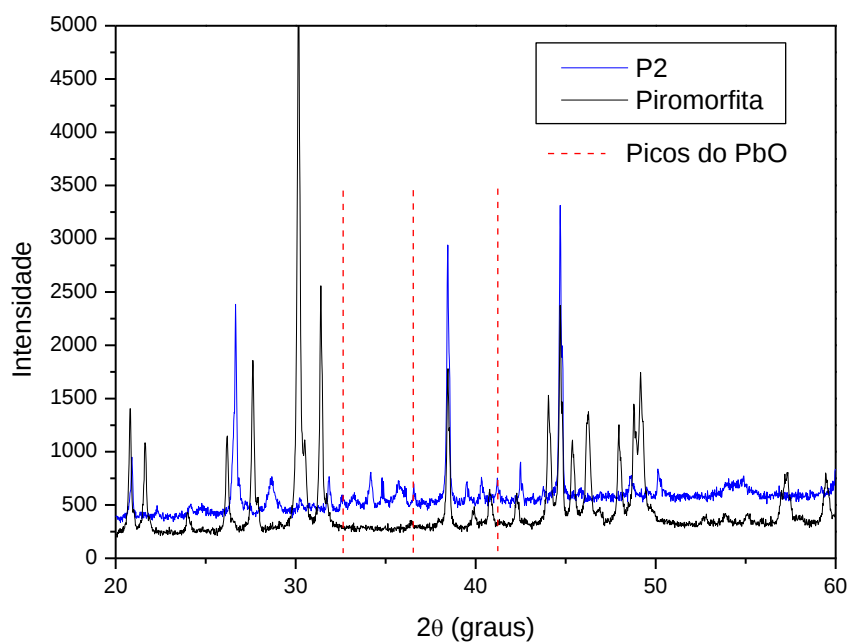
Fonte: Elaboração da autora.

Figura 10: FTIR de amostra de tratamento P2.

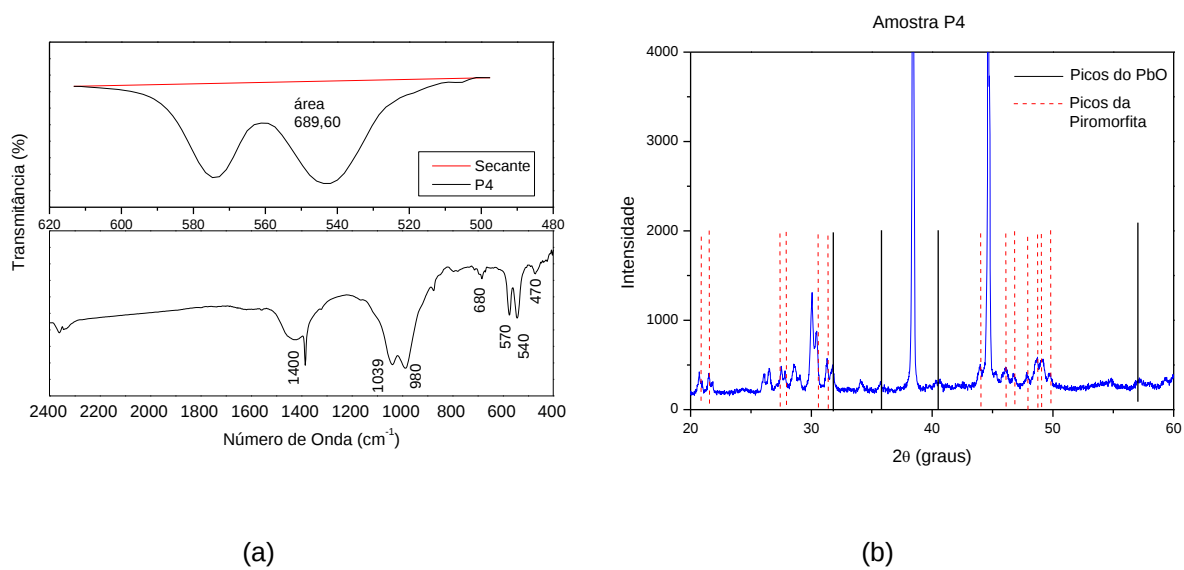


Fonte: Elaboração da autora.

A Figura 10 apresenta espectros de FTIR de amostras de tratamento P2, no qual não houve adição do agente remediador ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), isto é, os picos característicos de piromorfita não aparecem no espectro, mas sim de PbO como pode ser comparado pela Figura 9b, indicando que em solo sem adição de fonte de fosfato não houve formação do fosfato de chumbo (piromorfita), o que pode ser confirmado com os resultados de DRX, conforme apresenta a Figura 11, onde temos a linha tracejada indicando os picos característicos de PbO.

Figura 11: DRX de amostra de tratamento P2

Fonte: Elaboração da autora.

Figura 12: Amostra de tratamento P4 (a) FTIR e (b) DRX

Fonte: Elaboração da autora.

As amostras foram avaliadas por DRX em suporte de alumínio. O suporte tinha diâmetro de aproximadamente 7 mm por 1mm de profundidade. Os picos mais intensos (em 37° e 45°) são, provavelmente, da interação da radiação com o suporte.

A Figura 12a apresenta o espectro de infravermelho da amostra P4 e indica que houve formação da piromorfita pela presença dos picos característicos, conforme a Figura 10c, porém há presença dos picos do PbO (conforme Figura 10b), na Figura 12b o difratograma de Raio -X confirma estas informações.

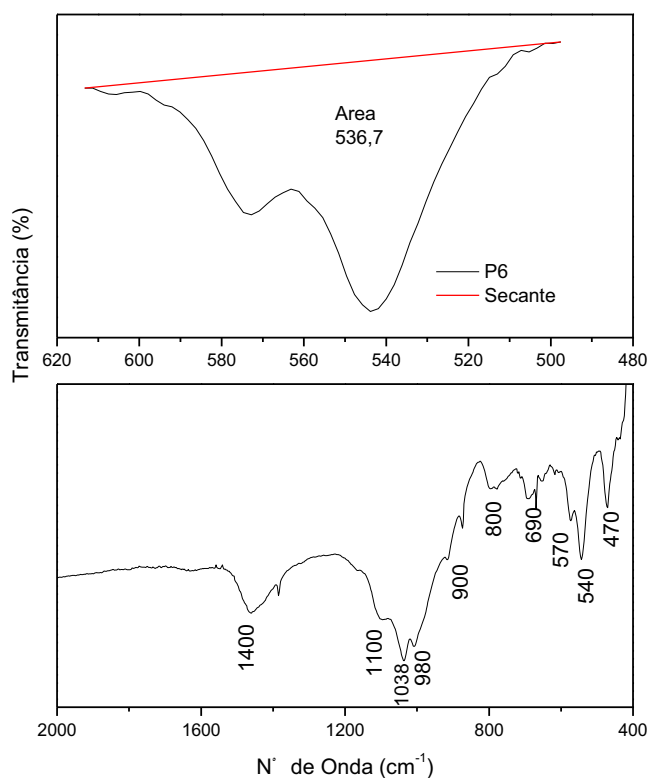
Além de identificar os picos e bandas característicos para FTIR, para os dados obtidos por esta técnica foi calculada a área compreendida entre os picos característicos da Piromorfita em 573 e 543 cm^{-1} . Usando a função determinada por Souza (2010), podemos determinar a quantidade de piromorfita presente no espectro.

O cálculo da área entre os picos foi realizado selecionando a região de interesse no espectro ($\sim 600\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$), esboçando um gráfico com estes dados, em seguida a linha de base (reta secante aos pontos extremos da curva), calculada a diferença entre as integrais da reta secante e a curva que descreve os picos temos a área compreendida entre os picos característicos da piromorfita. Esse espectro foi realizado com 150g de KBr e 1mg de amostra. A função utilizada foi obtida por uma curva de calibração e é dada por:

$$Y = -\left(\ln \left(\frac{3470,66 - X}{3224,69} \right) * 1,8 \right)$$

onde X é a área (em unidades de área - u.a.) e Y é a massa em mg, como a $X=689,60$, temos que $Y= 0,26 \text{ mg}$.

Desta forma temos que, em 1mg de amostra obtida por separações magnéticas e por densidade pelo menos 0,26 mg corresponde a piromorfita. Podemos afirmar também que há presença de PbO na amostra, nesta porção da amostra, uma vez que alguns picos e bandas característicos a esse composto estão presentes no espectro (picos em 670 e banda em 1400).

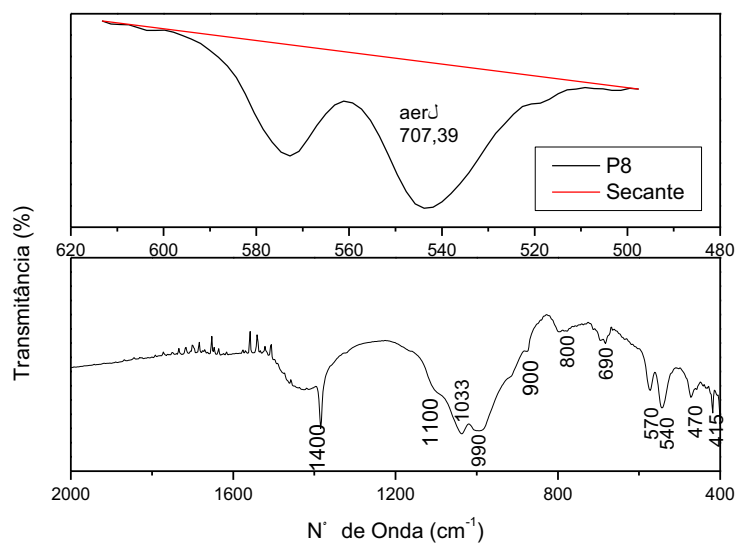
Figura 13: FTIR da amostra de tratamento P6

Fonte: Elaboração da autora.

A Figura 13 apresenta resultados obtidos para o tratamento P6, isto é, uma aplicação do agente remediador e dois meses de tempo de reação, são bem parecidos com os dados obtidos para o tratamento P4, isso indica que o tempo não influenciou no processo de reação. O espectro de FTIR foi realizado com 1mg, com área 536,7u.a. pela função equivalem 0,17 mg.

Para a amostra de tratamento P8, isto é, uma aplicação do agente remediador e período de 4 meses de reação os resultados de FTIR (Figura 14) indicam crescimento de piromorfita, a área entre as curvas é de 707,39 u.a. que equivale a 0,30 mg em uma pastilha de 150 mg KBr com 1,0 mg.

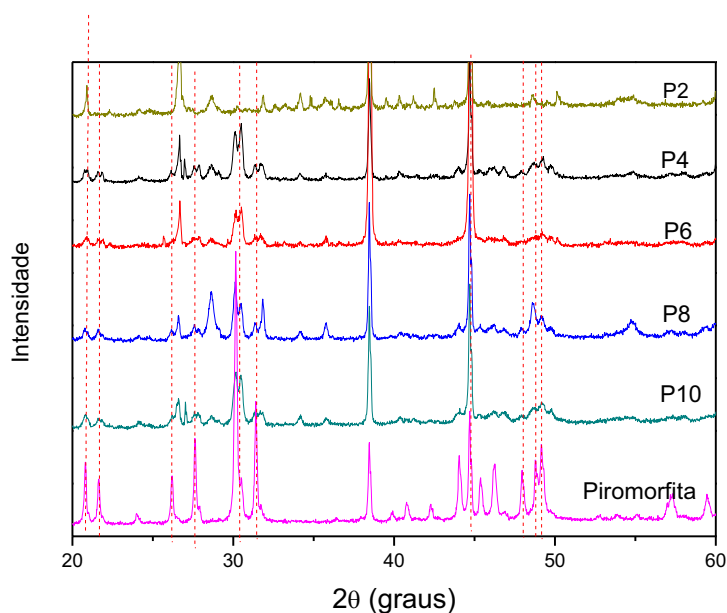
Uma consideração a ser feita é que a densidade da porção de amostra, obtida nos processos de separação, é alta e isso dificultava a medição da massa para realização de FTIR (~1mg), e como a balança disponível para realização das medidas era de quatro casas decimais, sendo a ultima casa de baixa precisão.

Figura 14: FTIR de amostra de tratamento P8

Fonte: Elaboração da autora.

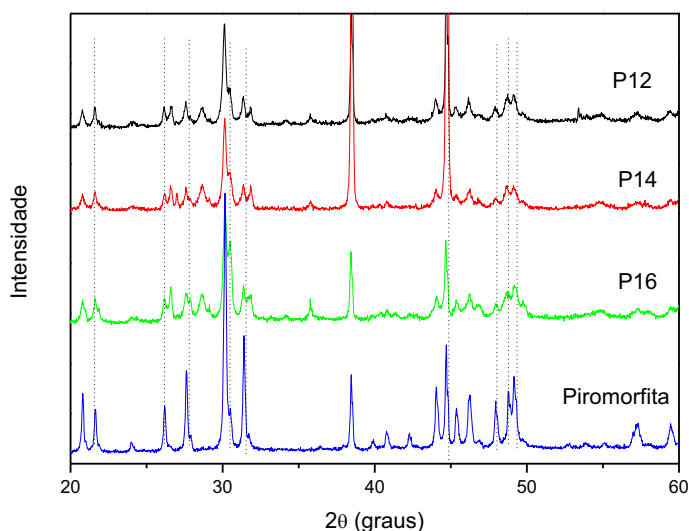
As amostras de tratamento P10 são semelhantes as anteriores, como pode ser observado no difratograma apresentado na Figura 15, onde os picos da piromorfita estão indicados. Com isso temos que, para amostras com uma aplicação do agente remediador, sendo analisadas em períodos diferentes, os resultados indicam que não há diferença significativa no processo de remediação. As concentrações do agente remediador foram suficientes para proporcionar a reação de formação de piromorfita, porém não suficiente para imobilizar todo PbO, pois nos espectros e difratômetros há picos e bandas que indicam a presença do Pb na forma de óxido.

Figura 15: Difratoograma das amostras com uma aplicação do agente remediador.



Fonte: Elaboração da autora.

Figura 16: DRX para amostras com duas aplicações do agente remediador

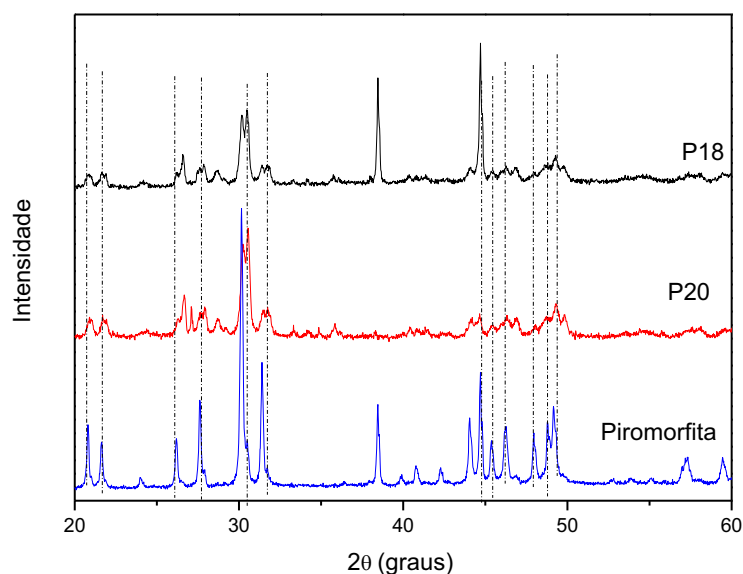


Fonte: Elaboração da autora.

Para as amostras apresentadas no difratograma da Figura 16 temos melhores definições para os picos característicos da piromorfita e mais intensos também comparados com os apresentados na Figura 15, isso indicam que a segunda aplicação do agente remediador proporcionou formação de novas fases de piromorfita. As amostras de tratamento P12 foram analisadas após 30 dias da segunda aplicação e 60 dias do início do procedimento. A P14 foi após 2 meses da

2ª aplicação e 4 meses do início do processo, P16 foi 5 meses após a 2ª aplicação e 6 meses do início do processo. Neste caso o fator tempo também não influenciou de forma significativa no aumento da concentração de piromorfita.

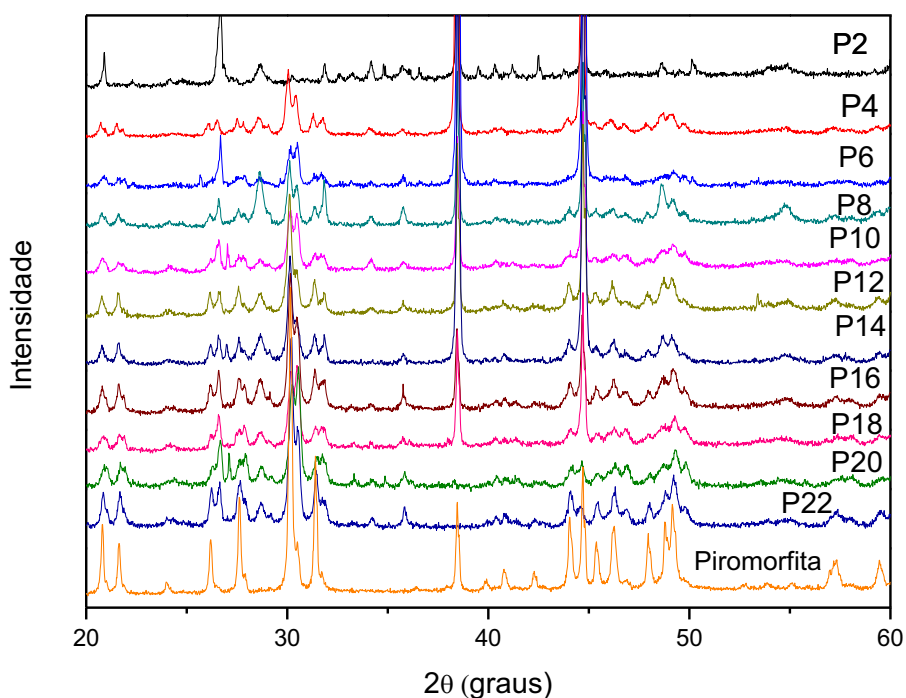
Figura 17: DRX para amostras com 3 aplicações do agente remediador.



Fonte: Elaboração da autora.

As amostras de tratamento P18 e P20 receberam a 3ª aplicação do agente remediador. A Figura 17 apresenta o difratograma destas amostras.

A Figura 18 apresenta uma comparação entre todas as amostras com diferentes tratamentos.

Figura 18: DRX de todas as amostras

Fonte: Elaboração da autora.

Os resultados anteriores indicaram que para tratamentos em que a variável era o tempo não houve variação significativa no aumento da concentração de piromorfita, esse resultado corrobora com os resultados apresentados por Ruby (1994) que registrou que a formação da piromorfita tem cinética rápida, neste estudo um mês é suficiente, portanto o tempo, superior a um mês, não influenciou na dinâmica de formação do mineral fosfato de Pb. Quando se analisa amostras obtidas por uma aplicação ou mais aplicação do agente remediador é verificado que há uma diferença significativa na altura dos picos da amostra de tratamento P22 que obteve 4 aplicações do agente remediador e a intensidade dos picos no difratograma apresentam uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente e refletem a proporção das fases na amostra.

3.4.2 Interação metal/espécie vegetal

Foi realizada a caracterização do solo utilizado neste experimento, antes do procedimento adotado, a qual é apresentada na Tabela 11. Os resultados analíticos

do solo utilizado nesta etapa do trabalho foram obtidos pelo Laboratório de Fertilidade de Solo, do departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos da FEIS/UNESP, antes de iniciar o processo de contaminação e plantio. Os resultados apresentados foram analisados segundo as normas do IAC - Instituto Agrônomo de Campinas, utilizando o método de resina.

Tabela 11: Dados de caracterização do solo

P- resina mg/dm ³	MO g/dm ³	pH CaCl ₂	K mmolc/dm ³	Ca mmolc/dm ³	Mg mmolc/dm ³
153	44	6.7	8,0	197	31

H+Al mmolc/dm ³	Al mmolc/dm ³	SB mmolc/dm ³	CTC mmolc/dm ³	V %	Ca/CTC %
11	0	236	247	96	80

Mg/CTC %	m Sat. Alumínio %	Argila g/Kg	Sete g/Kg	Areia Total g/Kg
13	0	84	134	786

Fonte: Elaboração da autora.

Os resultados de análise do solo indicam que o solo do cultivo apresenta altas concentrações de Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Porcentagem de Saturação de Bases (V) e pH neutro. Os valores de Matéria orgânica (MO), Acidez Potencial (H+Al), Soma de bases (SB), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Ca na CTC, MG na CTC Saturação de Alumínio considerados médios. Com baixa concentração de argila. Solos argilosos e com mais matéria orgânica tem maior CTC. SB é a soma dos principais cátions trocáveis, dá uma ideia de quanto a CTC esta ocupada por nutrientes. A CTC pode reter não só nutrientes como também elementos que deprimem o crescimento do vegetal, os principais cátions são H⁺ e Al³⁺.

Após o procedimento experimental de adição dos compostos PbO e $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (pH 6), foi realizada a verificação do pH do solo, os dados obtidos estão apresentados na Tabela 12. Os resultados indicam que houve uma pequena variação da acidez do solo, inicialmente o pH era de 6,7. A alface prefere solo fresco, fofo, rico em material orgânico e com pH 6 a 6,8 (pouco ácido, quase neutro), de esterco bem curtido.

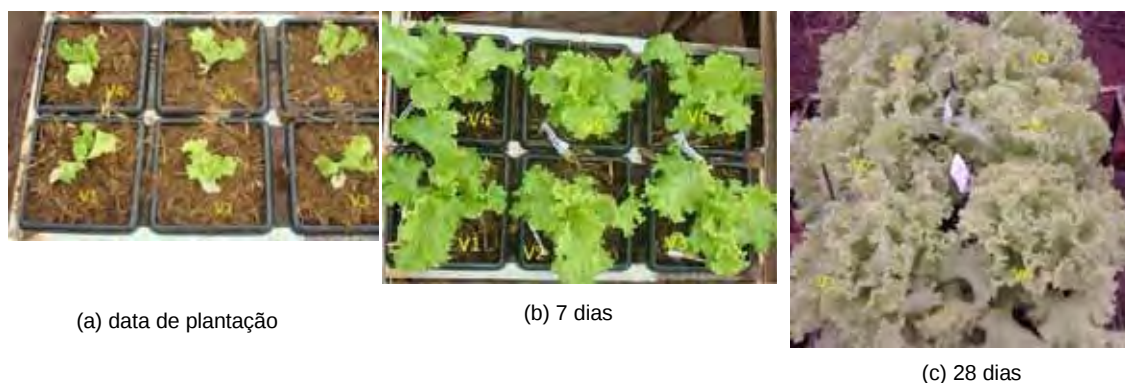
Tabela 12: Medida de pH de amostra de solo do cultivo

<i>Amostras</i>	<i>V1</i>	<i>V2</i>	<i>V3</i>	<i>V4</i>	<i>V5</i>	<i>V6</i>
pH	7,2	7,2	7,2	7,3	7,02	7,1

Fonte: Elaboração da autora.

O desenvolvimento da planta não foi prejudicado pela contaminação, uma vez que as amostras cultivadas em solos contaminados e não contaminados não apresentaram expressivas diferenças em seus crescimentos. A Figura19 apresenta etapas do desenvolvimento.

Figura 19: Crescimento das plantas.



Fonte: Elaboração da autora.

Depois de 35 dias as plantas sofreram ataque de algum tipo de praga que consumiu parte das folhas, o que diminuiu o volume final para análise, esse ataque se deu pelo fato de não ter sido usado pesticida durante o processo. Dados sobre a massa das amostras são apresentados na Tabela 13.

Em média a massa do caule seco representa cerca de 10% da massa do caule fresco para as folhas a porcentagem é mais baixa (exceto para V1), isso porque a alface é composta por mais água que fibra, e a raiz com porcentagem média de 11%.

Tabela 13: Relação da massa fresca com a massa seca.

		Caule (g)			Folhas (g)			Raiz (g)		
		Massa fresca	Massa Seca	%	Massa fresca	Massa Seca	%	Massa fresca	Massa Seca	%
Contendo PbO	V 1	33,60	4,0	11,9	11,26	1,24	11,0	9,54	1,19	12,5
	V4	38,46	4,2	10,9	16,7	0,82	4,9	13,27	1,6	12,1
Contendo Pb5 (PO4)3O H	V 2	33,3	3,6	10,8	15,10	0,73	4,8	8,26	0,95	11,5
	V 5	31,99	2,52	7,9	20,85	0,9	4,3	6,68	0,71	10,6
Sem adição de composto de Pb	V 3	34,31	3,4	9,9	16,93	1,13	6,7	10,36	1,3	12,5
	V 6	35,60	3,24	9,1	12,28	0,93	7,6	9,58	1,08	11,3

Fonte: Elaboração da autora.

Os resultados de Espectroscopia de Absorção Atômica são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Relação de concentrações de Pb nas amostras cultivadas.

		Caule Pb/solo(mg/kg)	Folhas Pb/solo(mg/kg)	Raiz Pb/solo(mg/kg)
Contendo PbO	Vaso 1	5,9	5,0	226,2
	Vaso 4	40,1	28,6	404,4
Contendo Pb5 (PO4)3OH	Vaso 2	11,4	19,4	420,4
	Vaso 5	10,9	14,2	519,2
Sem adição de composto de Pb	Vaso 3	8,3	17,4	0
	Vaso 6	8,5	82,9	5,4

Fonte: Elaboração da autora.

Segundo Pereira (2006) as concentrações de Pb no solo podem ser diferentes da concentração na planta, dependendo da composição do solo e a afinidade em absorver os metais pesados. Para os resultados obtidos em solos contendo Pb, seja na forma de óxido ou fosfato, a hortaliça *Lactuca sativa* apresenta a propriedade de absorver o metal. Parte dessa quantidade absorvida pela raiz é transferida para a região aérea da planta, porém em concentrações diminutas. Para o resultado apresentado para amostra V6, acredita-se que seja devida alguma

contaminação de fonte externa, uma vez que a raiz não apresenta valores expressos de contaminante.

A concentração de Pb nas raízes foi significativamente maior do que nas folhas e caules. Este fato pode indicar que as raízes podem funcionar como uma barreira parcial para o transporte do Pb aos tecidos da parte aérea. Apesar disso, pode-se verificar que ocorreu translocação deste metal para a parte aérea, o que a torna imprópria para o consumo. Segundo Costa (2008), é comum o Pb precipitar-se nas paredes celulares das raízes como compostos poucos solúveis, sendo então pouco transportados para a parte aérea e que a absorção e a translocação do Pb para a parte aérea pode variar também em razão da estação do ano.

Paiva (2002) apresenta resultados de estudo de influência da aplicação de doses crescentes de chumbo sobre o teor e o conteúdo de nutrientes em mudas de cedro, onde concluiu que a aplicação de Pb provoca aumento no teor de P, principalmente na raiz. A alta concentração de Pb nas raízes das plantas para o solo contendo fosfato de Pb se dá devido à necessidade da planta absorver o P.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Com a execução da pesquisa é possível afirmar que a formação do mineral piromorfita solo contaminado por chumbo, a partir da reação do Pb com o fósforo liberado pela adição do mineral $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ acontece. A cinética de formação é rápida, ocorre no intervalo de um mês, pois não houve diferenças significativas para tratamentos que se distinguiram pelo tempo de reação.

Em um processo de remediação *in situ* alguns cuidados devem ser tomados, primeiro deve-se manter o ambiente de reação com boa umidade, pois neste caso a reação acontece em meio aquoso. Deve-se considerar também que o agente remediador deve ser aplicado em excesso, pois o solo é um ambiente muito dinâmico e muitas reações simultâneas ocorrem, além disso, os processos de lixiviação podem provocar a perda de parte desse material antes ou durante a reação.

Há também a necessidade de monitorar o procedimento verificando a concentração de Pb transformado em fosfato, esse procedimento pode ser realizado por DRX em combinação com FTIR.

Os dados obtidos por este trabalho indicam que a aplicação do agente remediador pode ser mensal, e que, a cada mês ocorrerá aumento da concentração de piromorfita formada, porém um estudo de impacto ambiental, causado pela adição desse adubo ao solo, também deve ser realizado.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, ao avaliar a interação entre Pb presente no solo com espécie vegetal, mesmo que o solo contaminado com Pb esteja remediado, o cultivo da hortalica *Lactuca sativa* para consumo deve ser descartado. Por outro lado, a planta apresentou um eficaz efeito fitorremediativo (a raiz é bioacumuladora), o que instiga investigar a possibilidade de efetivar a remediação do solo associando os dois métodos, considerando que a absorção do metal contaminante pela raiz da planta foi mais significativa para a fase fosfato.

Conhecer as características físico-químicas do solo é importante para melhor determinar as condições ideais não só para a formação da piromorfita, mas também da disponibilidade do Pb na interação com espécies vegetais. Considerando que os

valores de pH, matéria orgânica e natureza argilosa influenciam na disponibilidade dos metais pesados.

4.1 SUGESTÕES FUTURAS

O projeto do qual este trabalho faz parte, necessita de outros estudos, como já foi sugerido, sobre o impacto ambiental causado por várias aplicações do agente remediador.

Há necessidade de um estudo mais detalhado da quantificação da formação de piromorfita para se obter resultados sobre a quantidade final de Pb remediado.

Realizar a avaliação da interação do Pb presente no solo com outras espécies vegetais, como arroz, feijão, outras verduras ou até mesmo árvores de folhagem.

Entre as técnicas de remediação de solo apresentadas pela CETESB (2011), a remediação por adição de fonte de fósforo não está relacionada, portanto deve-se investir na pesquisa para viabilização da aplicação desta técnica para ajudar a resolver problemas de contaminação.

A formação de um grupo de pesquisa interdisciplinar se faz necessária, pois o assunto aborda conhecimentos da área da química, agronomia, biologia, física e matemática. Um estudo interdisciplinar pode promover resultados no que viabilizam a aplicação da remediação a base de fosfato em grande escala.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Distribuição no perfil de solo avaliada pelas soluções de DTPA e MEHLICH-3. *Revista Bragantina*, Campinas, v. 57, n. 1, 1998.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCY AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological profile for lead. Atlanta: ATSDR, 1993.306p
- ATKINS, P. & JONES, L. *Principio de Quimica: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. New York: W. H. Freeman and Company, 1999. cap. 2. p. 216
- BERTI, W. R.; CUNNINGHAM, S. D. In –Place Inactivation of Pb in Pb–Contaminated Soils. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 1359-1364, 1997.
- BORGES, F. S. *Elementos de Cristalografia*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.
- BOSSO, S. T. Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização como fosfatos. Campinas, 2007. 103p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- BOTTO, I.L.; ET AL. Characterization of a natural substituted pyromorphite. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 6549-6553, 1997.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 420/2009. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, Publicação DOU nº 249, 30 dez. 2009, p. 81-84. Disponível em < www.mma.gov.br/port/conama >. Acesso em 01 de set. 2010.
- CAO, R.X., MA, L.Q., CHEN, M., SINGH, S. P., HARRIS, W. G., Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution*, v. 122, p. 19-28, 2003.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relação das áreas Contaminadas E Reabilitadas No Estado De São Paulo. Relatório 2011. p. 1-11. Disponível em < <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2011/texto-explicativo.pdf> >. Acesso em 01 ago. 2012.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. O Gerenciamento De Áreas Contaminadas No Estado De São Paulo : Cadastro De Áreas Contaminadas E Reabilitadas No Estado De São Paulo. Relatório 2009. p. 1-9. Disponível em < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp >. Acesso em 01 set. 2010.
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. p. 1-9. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf >. Acesso em 01 set. 2010.
- CHANEY, R.L.; OLIVER, D.P. Sources, potential adverse effects and remediation of agriculture soil contaminants. In: NAIDU, R. (Ed.). *Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific region*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. p.323-359.
- CHEN, M., MA L.Q., SINGH, S. P., CAO, R. X., MELAMED, R., Field demonstrations of in-situ immobilization of soil Pb using P amendments, *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 93-102, 2003.
- COSTA, C.N., Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005. 126p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

COSTA, M.C.R. DAMILANO, C.R. VASCONCESLOS, A. COSTA. R. C. Diagnóstico ambiental de área industrial contaminada por metais pesados. *Revista Biociências*, v.14, p. 51-61, 2008

COTTER-HOWELLS, J., Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry*, v. 11, p. 335-342, 1995.

DUARTE, R.P.S. PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, v. 15, n.1, p. 46-58, 2000.

EWING, G. W. Métodos instrumentais de análise química. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. v.1, p.150 – 164.

FERREIRA, G. Aplicação de sílica organicamente modificada em sistema de extração em fase sólida de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso. Ilha Solteira, 2009. 64p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

FISPQ: Ficha de informação de segurança de produtos químicos – Companhia Eletroquímica Jaguará Agrícola, 2004.

FREITAS, E.V.S. ET AL. Indução da fitoextração de chumbo por ácido cítrico em solo contaminado por baterias automotivas. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, v. 33, p. 467-473, 2009.

GAUTO, M.A. Poluição Industrial. In< <http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br>>. Acesso em: 23 jun. 2005.

GEE, C., RAMSEY, M. H., MASKALL, J., THORNTON, I., Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilization of lead. *Journal of Geochemical Exploration*, London, v. 58, p.249-257, 1997.

GIL, F. T. **Espectros**. 2008. Disponível em: <<http://www.filipe-teixeira.com/espectros.html>>. Acesso em: 15 jul. 2011.

GREENPEACE – Relatório: Crimes Ambientais Corporativos no Brasil, 2002. Disponível: <www.greenpeace.org.br>. Acesso em: 11 abr. 2003.

PAIVA, H. N. CARVALHO, J.G. SIQUEIRA, J. O.. Influence of the increasing levels of lead on the nutrients content and accumulation in cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) seedlings. *Scientia Forestalis*. V. 61, p. 40-48, jun. 2002.

HENRY, J. R., An overview of the phytoremediation of lead and mercury. National Network of Environmental Management Studies (NNEMS) Fellow, 2000.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. Nova tecnologia remove metais pesados de solo contaminado, 2003. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br>>. Acesso em: 15 set. 2003.

KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. Trace elements in Soil and Plants. CRC Press. 2nd Edition. USA. 1992.

LAPERCHE, V., TRAINA, S. J., GADDAM, P., LOGAN, T. J., Chemical and Mineralogical Characterization of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 3321-3326, 1996.

LUDWIG, V. S. Protocolo de Kyoto: compromissos incumplidos e instrumentos emergentes. *Boletín económico de ICE, Información Comercial Española*, ISSN 0214-8307, Nº 2815, p. 45-60, 2004.

MA, Q.Y.; LOGAN, T. J.; TRAINA, S. J., Lead Immobilization from Aqueous Solutions and soils Using Phosphate Rock. FIPR Publication, nº 01-101-106, 1994.

MAVROPOULOS, E. ET AL. Characterization of the phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxiapatite. *Materials Characterization*, 53, 71-78, 2004.

MOORE, M. M. e R. C. REYNOLDS Jr. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, Oxford, 1997

NAVARRO, S., CARVALHO, W.A. Remediação de Solos Contaminados por metais pesados. ANAIS I Semana Científica e Tecnológica, PUC CAMPINAS, 2003.

NRIAGU, J.O., Lead orthophosphates-II. Stability of Chloropyromorphite at 25°C. Geochemical and Cosmochimical Acta, v. 37, p. 367-377, 1973.

NRIAGU, J.O., Formation and Stability of base metal and Stability in the enviroment. In: Nriagu, J.O. Moore, P.B. Phosphate Minerals. London: Springer-Verlang, 1974. cap. 10, p. 318-329.

NYQUIST, R.A. and Kagel, R.O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. v.4. Adademic Press, Inc. San Diego, USA. 1997.

OLIVEIRA, F.C., MATTIAZZO, M. E. MARCIANO, C. R., ABREU, C. H. Jr. Movimentação de metais pesados em Latossolo adubado com composto de lixo urbano. Pesq. Agropec. Bras., Brasília, v. 37, n. 12, p. 1787-1793, 2002.

ONU - Organização das Nações Unidas. Declaração de Estocolmo. Declaração da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano – 1972. p. 1-13. Disponível em <<http://www.onu.org.br/rio20/img/2012/01/estocolmo1972.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2005.

PEREIRA, J. M. N. Doses de Cd, Pb, Cu, Zn e Ni, em Latossolos: Efeitos no solo e em plantas de alface e feijão. . Ilha Solteira, 2006. 143p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.

PIERANGELI, M. A. P., ET AL. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de latossolos Pré-tratadas com fósforo. 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala, Sweden, 15-19 June, 2003.

PIRES, F. R. Et Al. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. Planta daninha. vol.21. no.2. Viçosa May/Aug. 2003.

QUENTAL, N.; A Biorremediação de solos Contaminados. Disponível em <<http://naturlink.sapo.pt>>. Acesso em: 25 set. 2002.

RIBEIRO, A. S. ARRUDA, M.A.Z. CADORE, S. Espectrometria De Absorção Atômica Com Atomização Eletrotérmica Em Filamento De Tungstênio. Uma Re-Visão Crítica. Quim. Nova, Vol. 25, No. 3, 396-405, 2002.

RUBY, M.V., DAVIS, A., NICHOLSON, A., In-Situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize Lead. Environmental Science and Technology, v. 28, p. 646-654, 1994.

SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996. Cap. 2, p. 22-27.

SAMUSKEVICH, V.V.; ET AL. Thermal transformations of $Pb_2PO_4NO_3 \cdot H_2O$. Thermochimica Acta, v. 297, p. 57-62, 1997.

SÃO PAULO. Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre as diretrizes e procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. SP. Assembléia Legislativa, 2009. Disponível em <www.legislacao.sp.gov.br>. Acesso em 01 set. 2010.

SCHWANZ, M. ET AL. Análise de metais pesados em amostras de *Peumus boldus* Mol.(Monimiaceae), Brazilian Journal of Pharmacognosy. V. 18, p. 98-101. 2008.

SCHECKEL, K. G.; RYAN, J.A. Spectroscopy Speciation and Qualification of Lead in Phosphate-Amended Soils. Journal of Environment Quality, v. 33, p. 1288-1295, 2004.

SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H., Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. Soil science society of America journal, Madison. v. 56, n. 2, 1992.

SHI, Z.; ERICKSON, L. E., Mathematical model development and simulation of in situ stabilization in lead contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, v B87, p. 99-116, 2001.

SIMON, F.G., MEGGYES, T., Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers, Land Contamination & Reclamation, Berlin, v. 8, p. 103-116, 2000.

SIQUEIRA, J.O., Recuperação de solos contaminados com metais pesados. Revista Fapemig, v.9,2001.

SOARES, C. R. F. S. ET AL. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de Zinco. Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal., v 13. p. 302-315, 2001.

SOUZA, A.E. Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral–DNPM, 2001. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/fosfato.pdf>>. Acesso em: 16 abril 2004.

SOUZA, N.R., Avaliação Da Formação De Piromorfita Em Solos Contaminados Com Pb Através De Espectroscopia De Infravermelho. Ilha Solteira, 2005. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

SOUZA, N.R. Et AL. Evaluación de formación de piromorfita en suelos contaminados con plomo mediante espectroscopia de infrarrojos. Contaminación, Desccontaminación y Restauración Ambiental em Iberoamérica. Coord. Juan F. Gallardo Lancho. SIAFyQA. Salamanca, España, p. 237-24, .2010.

SILVA, B.C.E.; Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2001. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/dnpm_legis/bmb2001.html>. Acesso em: 16 de abril de 2004.

SILVA. M. L. S., VITTI, G. C. TREVIZAM, A. R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. Pesq. Agropec. Bras., Brasília, v.42, n.4, p.527-535, 2007

TADIN, F. Estudo Da Eficiência Do Fosfato Monoamônico Na Formação Da Piromorfita. Ilha Solteira, 2005. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

T ANG, X.Y., Assessment of the effectiveness of different phosphorus fertilizers to remediate Pb-contaminated soil using in vitru test. Environment International, v.30, p. 531-537, 2004.

TRAINA, S. J., LAPERCHE, V., Contaminant bioavailability in soils, sediments and aquatic environments. Proceeding of National Academy of Science of the United States of America, Washington, v. 96, p. 3365-3371,1999.

STUART, B.;GEORGE, B.; McIntYRE, P. Modern infrared spsctroscopy. New York: CRC Press LLC, 1998. cap. 1, p. 1-17.

VIEIRA, L. S. Caracteres Morfológicos do Perfil do Solo. In: Manual de Ciência do Solo. Cap 9. Ed. Agronômica Ceres, São Paulo, p. 251-260, 1975.

ZHU, Y.G., CHEN, S.B., YANG, J.C., Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui, China. Environment International, v.30, p. 351-356, 2004.

WU Yao-guo, XU You-ning, ZHANG Jiang-hua, HU Si-hai. Evaluation of ecological risk and primary empirical research on heavy metals in polluted soil over Xiaoqinling gold mining region, Shaanxi, China. China, Trans. Nonferrous Met. Soc. China v.20, p. 688–694, 2010.

APÊNDICE A - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Difractometria de raios-x é a técnica que por si só fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação de minerais presentes no solo. Além disso, a DRX é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil. Ela apresenta uma restrição com relação aos materiais analisados, não pode ser aplicada á minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente (BORGES, 1980; MOORE, 1997).

Os materiais cristalinos são constituídos de átomos que estão organizados de acordo com certa periodicidade espacial, sobre modelos estruturais tridimensionais. Portanto, um cristal pode ser definido como sendo um sólido composto de átomos arranjados em um modelo periódico tridimensional. Nem todos os sólidos são cristalinos. Para definir a estrutura de um cristal foi criada uma série de pontos imaginários que apresentam uma relação espacial fixa, para os átomos que o compõem e que podem ser considerados como sendo uma estrutura ou esqueleto sobre o qual o cristal é construído.

Este esqueleto é formado por uma sequência tridimensional de planos paralelos igualmente espaçados, que formam células idênticas em tamanho, forma e orientação. Cada célula é um paralelepípedo cujos vértices definem pontos de intersecção dos planos (x,y,z). O conjunto de células definirá uma rede de pontos que apresentam uma importante propriedade: este arranjo de pontos no espaço está organizado de modo que cada ponto tenha uma vizinhança idêntica. Isto significa que, a rede de pontos terá a mesma aparência quando olhado na mesma direção de qualquer ponto da rede.

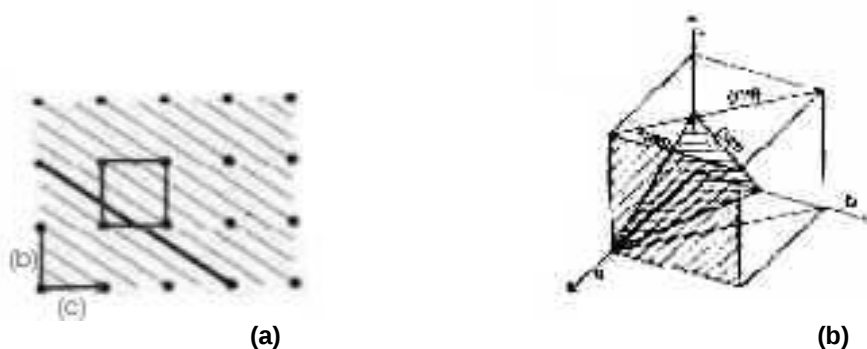
Figura 20: Uma rede espacial mostrando várias celas unitárias diferentes



Fonte: Adaptado de Moore (1997)

Como todas as células são idênticas (Figura 20), pode-se escolher uma delas para definir a “cela unitária”. A forma e o tamanho da cela unitária podem ser descritos por três vetores **a**, **b**, e **c** desenhados a partir de um dos vértices da cela, tomado com referência (Figura 21). Estes vetores definem a cela unitária e são chamados de eixos cristalográficos da cela. Eles também podem ser descritos em termos de seus módulos (a, b, c) e dos ângulos entre eles (α, β, γ). Estes comprimentos e ângulos são as constantes ou parâmetros de rede da cela unitária.

Figura 21: (a) Planos de átomos (230) e (b) vários planos com diferentes orientações (hkl).



Fonte: Adaptado de Moore (1997)

Os vetores (**a**, **b**, **c**) definem, não só a cela unitária, mas também todos os pontos da rede através de translações destes vetores. Em outras palavras, toda a série de pontos na rede pode ser produzida por repetidas ações dos vetores **a**, **b**, e **c** sobre um ponto da rede localizado na origem, ou ainda, qualquer ponto da rede tem coordenada $P\mathbf{a}$, $Q\mathbf{b}$ e $R\mathbf{c}$, onde P , Q e R são números inteiros.

Variando os valores de a , b , c , α , β e γ , pode-se produzir um conjunto de sete celas unitárias diferentes, que definem os sete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, romboédrico (ou trigonal), hexagonal, monoclinico e triclinico. Todos os cristais podem ser classificados num destes sete sistemas. Se pontos forem colocados no centro ou nas faces da cela unitária, serão geradas quatorze diferentes redes de pontos, chamadas de Redes de Bravais.

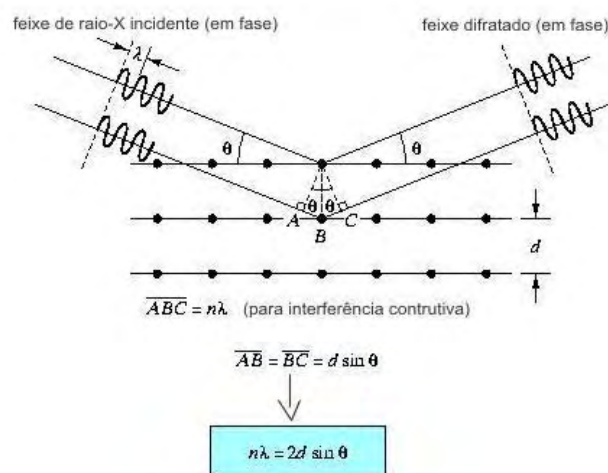
Resumindo, um cristal consiste da repetição, nas três dimensões de um determinado grupo de átomos. Geralmente, é mais conveniente representar a estrutura cristalina por meio de um grupo cristalino, isto é, um grupo espacial de

pontos que podem ser produzidos pelo movimento de um único ponto, por deslocamentos fixos e determinados ao longo dos três eixos do cristal. Esses deslocamentos são escolhidos com base na simetria translacional, isto é, de forma que o sistema de pontos, que envolve cada ponto tenha propriedades iguais, qualquer que seja o ponto escolhido.

Pelos pontos da cela unitária pode passar vários planos que são separados por uma distância d , chamada de distância interplanar. Estes planos são definidos por três números (h,k,l) chamados de índices de Miller, que estão associados ao ponto onde o plano intercepta cada um dos três vetores da cela unitária. A Figura 21 mostra como são estes planos em duas dimensões.

Cada material cristalino tem sua estrutura característica, como se fosse sua impressão digital, que permite a identificação dos diferentes materiais. A técnica que permite esta identificação é a difração de raios-x, como esta apresentada na Figura 22, através da Lei de Bragg, onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda dos raios-x usado, d é a distância entre os planos de átomos (planos da rede) e θ é ângulo difratado medido com o difratômetro.

Figura 22: Incidência do raio-X e a fórmula de Lei de Bragg.



Fonte: Adaptado de Moore (1997)

Existe uma considerável variação nas propriedades físicas e químicas dentro da família de minerais, mas a maioria tem em comum uma morfologia de placas (estrutura planar). As amostras analisadas por esta técnica são orientadas sobre

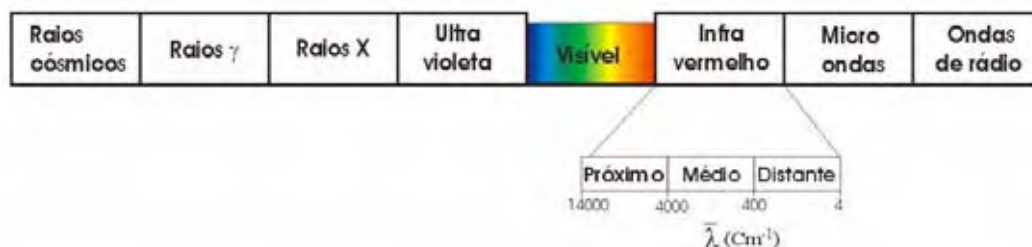
lâminas de modo que os planos fiquem paralelos à superfície da lâmina e, com isto, as intensidades dos picos difratados por estes planos serão maximizadas.

APÊNDICE B - ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

B.1 A TÉCNICA

A parte visível do espectro eletromagnético é a radiação visível ao olho humano, que é contínua e policromática. Outros sistemas de detecção podem revelar radiações mais distantes que a região visível, estas radiações são classificadas como: raios- γ (10^{-11} m), raios-x (10^{-9} m), raios ultravioleta (UV- 10^{-7} m) e infravermelho - IR (próximo- 10^{-4} , médio- 10^{-3} e distante- 10^{-2} m), microondas (10^{-1} m) e ondas de rádio (10^3 m), como mostra a Figura 23. A região visível tem comprimentos de onda de ordem 10^{-5} m (STUART, 1998).

Figura 23: Espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptado de Atkins (1999)

A natureza das radiações é interpretada em termos de radiação eletromagnética. De acordo com a teoria de radiação são considerados dois campos mutuamente perpendiculares: um elétrico e um magnético oscilantes em um plano simples. Estes campos estão em fase e são propagados como uma onda senoidal. A velocidade de propagação no vácuo é constante em todas as regiões do espectro eletromagnético, e é conhecida por $c = 2,997925 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$. Esta velocidade está relacionada com o comprimento de onda (λ) e a frequência (ν), definida pela equação A.1:

$$c = \lambda \nu \Leftrightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{A.1})$$

A apresentação da região do espectro pode ser em termos de comprimento de onda. Em espectroscopia de infravermelho é comumente usado o número de onda (cm^{-1}), que é dado pela relação definida pela equação A.2:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{A.2})$$

A radiação no infravermelho foi descoberta por Sir William Herschel em 1800, que inicialmente a designou como “the invisible rays”. O termo infravermelho só aparece na literatura por volta de 1880. Em 1900 Coblentz obteve espectros de absorção no infravermelho em grande número de compostos orgânicos em estados sólidos, líquido e vapor. Somente na década de 60 a espectroscopia teve um avanço significativo com o desenvolvimento de instrumentos interferométrico utilizando Transformada de Fourier.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas, baseando-se nas vibrações das moléculas.

Quando uma radiação incide sobre um material os campos elétricos e magnéticos da radiação interagem com os elétrons dos átomos ou com as moléculas do sistema produzindo uma perturbação por certo tempo. A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, considerando a absorção da radiação incidente por um átomo e/ou moléculas. Os espectros no infravermelho são obtidos incidindo uma radiação sobre a amostra e determinando a fração de radiação incidente absorvida (STUART, 1998).

Para que haja absorção ou emissão de radiação de um sistema no infravermelho é necessário que aconteça uma variação periódica do dipolo elétrico. Durante o movimento vibracional de uma molécula essa variação pode ocorrer. Quando essa oscilação entra em ressonância com a radiação incidente acontece a absorção (ou emissão) no infravermelho (SALA, 1996).

As frequências em que as moléculas vibram estão associadas intimamente aos movimentos dos átomos na molécula. Os átomos na molécula podem mover-se em relação aos demais átomos variando os comprimentos das ligações ou movendo-se em relação ao plano. As frequências em que as moléculas vibram são

denominadas frequências normais de vibração. As frequências ativas no infravermelho são as frequências normais de vibração associadas a mudança do momento dipolo da molécula.

Os movimentos de vibrações e rotações associados à espectroscopia infravermelha, que ocorrem nas moléculas são processos que podem ser representados em termos de quantidade discreta de níveis de energia. Quando uma molécula interage com a radiação, um fóton pode ser absorvido. Neste caso a energia do fóton absorvida corresponde à diferença de energia entre o nível anterior e o atual. A energia do fóton é dada pela equação A.3:

$$\Delta E = h\nu \Leftrightarrow \nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (\text{A.3})$$

Uma forma de entender as vibrações das moléculas é através de um modelo simples de massas pontuais ligadas por uma mola com massa desprezível (correspondendo as ligações químicas). Considerando uma partícula de massa m ligada a uma parede por uma molécula constante de força é k . Pela lei de Hooke a força de restauração, para um pequeno deslocamento é definida pela equação A.4:

$$F = -k\Delta x \quad (\text{A.4})$$

onde, Δx é o deslocamento sofrido e o sinal negativo indica que a força é sempre oposta ao deslocamento. Aplicando a lei de Newton temos a equação do movimento, na equação A.5:

$$F = -k\Delta x = m \Delta \ddot{x} \Leftrightarrow \Delta \ddot{x} + \frac{k}{m\Delta x} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Note que $\Delta \ddot{x}$ na equação A.5 é a segunda derivada de x em função do tempo. A equação A.6 é uma solução de um oscilador harmônico simples, do tipo:

$$\Delta x = x_0 \cos(2\pi\nu t + \theta) \quad (\text{A.6})$$

De acordo com a solução dada pela equação A.7 temos que:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{A.7})$$

que é a frequência de oscilação da partícula.

Quando é considerado um modelo de molécula diatômico, constituído por duas massas pontuais m_1 e m_2 , ligadas por uma mola de constante k , a massa m na equação A.7 é substituída pela massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \quad (\text{A.8})$$

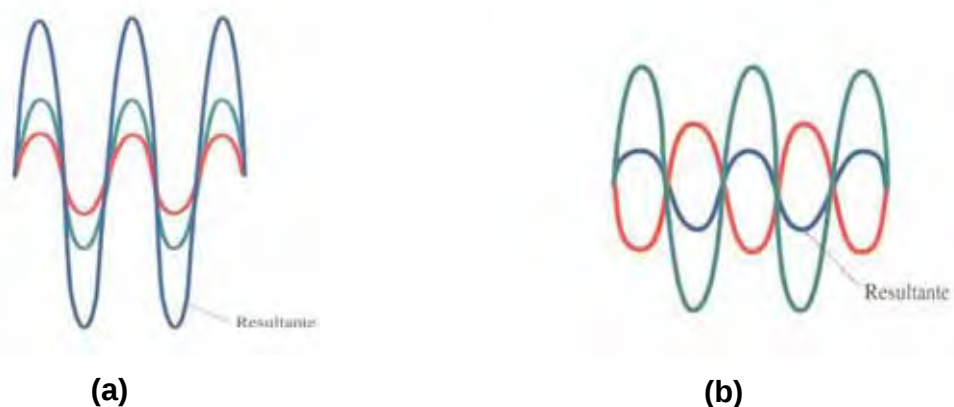
Dois átomos de uma ligação podem vibrar movendo-se na intenção de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de vibração axial ou stretching, estes movimentos causam absorção no infravermelho em altas frequências. Moléculas poliatômicas podem também realizar vibrações angulares ou bending, nas quais, os ângulos de ligação aumentam e diminuem periodicamente, neste caso absorve baixas frequências.

A frequência em que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações; uma molécula constituída de átomos leves unidos por ligações fortes tem frequência vibracional mais alto que uma constituída de átomos pesados unidos por ligações mais fracas. A primeira deverá absorver radiação de frequência mais alta que a última.

Na prática, o espectro de absorção vibracional de uma molécula é medido usando-se um *espectrômetro de infravermelho*. A fonte da radiação infravermelha é um filamento quente, e o comprimento de onda é selecionado pela difração de radiação em uma rede de difração de interferência construtiva: o fenômeno chamado de *interferência* ocorre quando duas ou mais ondas passam através da mesma região do espaço; a interferência é observada como um aumento ou uma diminuição na amplitude total da onda, como mostra a Figura 24. A *interferência construtiva* ocorre quando as ondas estão em fase, resultando no aumento da amplitude total da onda resultante. A interferência destrutiva ocorre quando as ondas estão fora de fase, ocorrendo a interferência total quando essa diferença for igual a $\pi/2$ (ATKINS, 1999). O espectrômetro é constituído de um interferômetro de Michelson e um conjunto de espelhos responsáveis pela divisão dos feixes produzidos pela fonte. O interferômetro é responsável por separar os comprimentos de onda presente na radiação infravermelha em duas partes. Uma parte do feixe incide pelo espelho fixo e outra no espelho móvel. Quando estes feixes se recombina uma diferença de fase ocorrerá, devido a diferença de caminhos óticos percorridos, gerando

interferência construtiva ou destrutiva. Para cada comprimento de onda haverá uma única posição do espelho move que produzirá na recombinação dos feixes a interferência construtiva. O conjunto de dados de cada comprimento de onda é registrado e aplicado a Transformada de Fourier nesses resultados e assim obtidos os espectros.

Figura 24: (a) Interferência construtiva, (b) Interferência destrutiva.



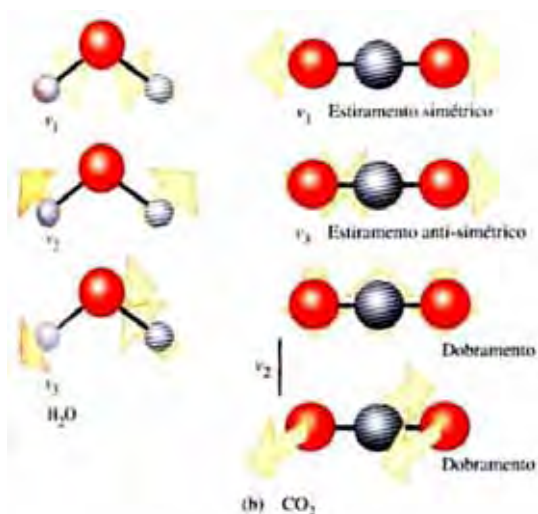
Fonte: Adaptada de Atkins (1999)

B.2 MODOS NORMAIS E MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

Cada maneira na qual a molécula pode vibrar é chamada de modo normal de vibração. Um átomo tem 3 graus de liberdade (movimentos nas direções x, y, e z), desta forma uma molécula com N átomos tem 3N graus de liberdade. Mas considerando que os movimentos em fase de todos os átomos da molécula nas direções x, y, e z – movimentos translacionais do centro de massa podem ser descartados 3 graus de liberdade. Nos movimentos rotacionais temos que para molécula não-linear descarta-se 3 graus de liberdade e para linear descarta-se 2. Assim uma molécula tem 3N-6 e 3N-5 graus de liberdade (não-linear e linear respectivamente) ou modos vibracionais fundamentais-movimentos vibracionais (SALA, 1996).

Cada modo normal corresponde a uma característica, movimento coletivo dos átomos, e cada movimento têm uma frequência que depende de como os átomos se movem durante a vibração.

Figura 25: Movimentos Vibracionais.



Fonte: Adaptada de Atkins (1999).

A Figura 25 apresenta alguns movimentos vibracionais para as moléculas de H_2O e CO_2 . O movimento ν_1 , ν_2 e ν_3 da molécula H_2O , são stretching simétrica, bending, e stretching anti-simétrico, respectivamente. Para a molécula CO_2 , ν_1 , ν_2 e ν_3 são stretching simétrico, bending e stretching anti-simétrico.

Exceto nos casos simples, é muito difícil prever o espectro de absorção no infravermelho de moléculas poliatômicas, porque cada um dos modos tem uma frequência de absorção característica. Um espectro infravermelho pode ser usado para identificar as espécies presentes em uma amostra pelo exame de suas bandas de absorção características associadas a cada molécula.

APÊNDICE C - ABSORÇÃO ATÔMICA

C.1 Os Princípios da absorção atômica, de acordo com Ewing (1972).

Espectroscopia de absorção atômica, também chamada de espectrofotometria de absorção atômica, é o método de análise usado para determinar qualitativa e quantitativamente elementos traço nas mais diversas amostras. A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral, em outras palavras, na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso; a quantificação obedece desta forma, os princípios da lei de Beer:

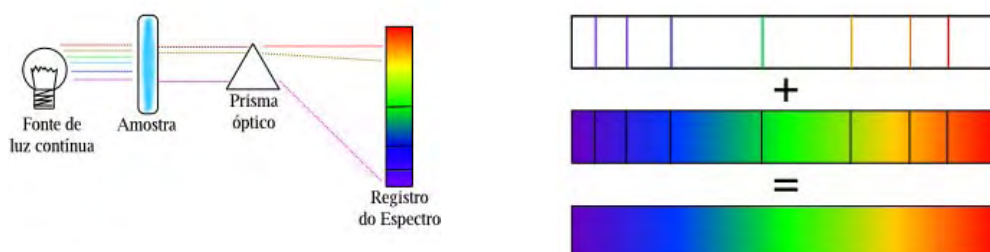
$$A = \epsilon bc$$

onde **A** é a absorbância (sem unidades, pois $A = \log \frac{P_0}{P}$), **ϵ** é a absorbitividade molar em unidades de $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, **b** é o comprimento do caminho da amostra, isto é, o comprimento do caminho que a luz tem que atravessar na cuba ou qualquer recipiente onde esteja a solução (grandeza: unidade de comprimento), **c** é a concentração do elemento que absorve, na solução, expressado em mol L^{-1} .

Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos.

Os espectros de absorção atômica são espectros descontínuos. O que se vê ao olhar para um espectro desses são riscas negras num espectro contínuo, conforme ilustra a Figura 26. A posição dessas riscas é a mesma que a posição ocupada pelas riscas luminosas do mesmo elemento num espectro de emissão atômica. Por exemplo, se um elemento emite radiação em 320nm, 460nm e 740nm, no seu espectro de absorção atômica aparecem riscas negras aos 320nm, 460nm e 740nm.

Figura 26: Ilustração da obtenção do espectro de absorção atômica.



Fonte: Gil (2008)

Para que ocorra a absorção atômica, o elemento que se deseja determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra em um nebulizador, em uma chama apropriada. A extensão da absorção, que se processa por transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra. A quantidade de radiação absorvida é proporcional a quantidade de átomos no estado fundamental presente na chama.

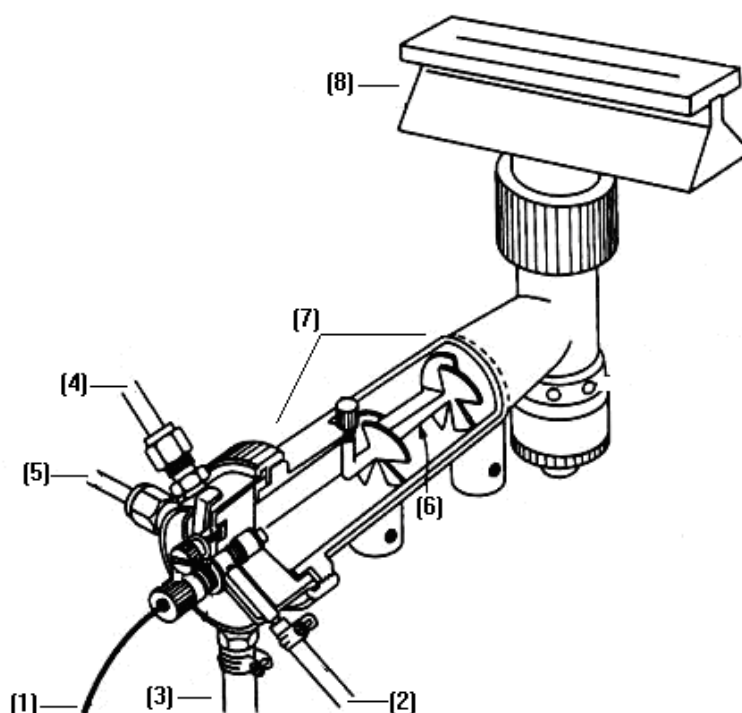
C.2 Montagem do espectrômetro de absorção atômica

A montagem do espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama pode ser dividido em três partes (FERREIRA, 2009).

Na primeira encontra-se o sistema atomizador/queimador que é que faz com que a solução da amostra contendo as espécies metálicas seja transformada em uma nuvem de átomos no estado fundamental, no caminho da radiação. A Figura 27 apresenta o esquema do sistema atomizador/queimador. Neste sistema, a solução a ser analisada é aspirada por um tubo capilar (1) devido a uma zona de baixa pressão criada na saída do tubo pela introdução dos gases oxidante (2) e combustível (5), convertendo a solução em aerossol, que chega até a câmara de nebulização (7) onde as gotas maiores são eliminadas por obstáculos (6) e ocorre a

mistura do aerossol (amostra) e do oxidante com o gás combustível, que chega até o queimador (8) onde ocorre a evaporação do solvente e a dissociação das moléculas em seus átomos. Ainda o sistema queimador/atomizador conta com uma entrada de gás oxidante auxiliar (4) e um dreno (3) por onde é eliminada a amostra que não foi convertida em aerossol.

Figura 27. Sistema atomizador/queimador.

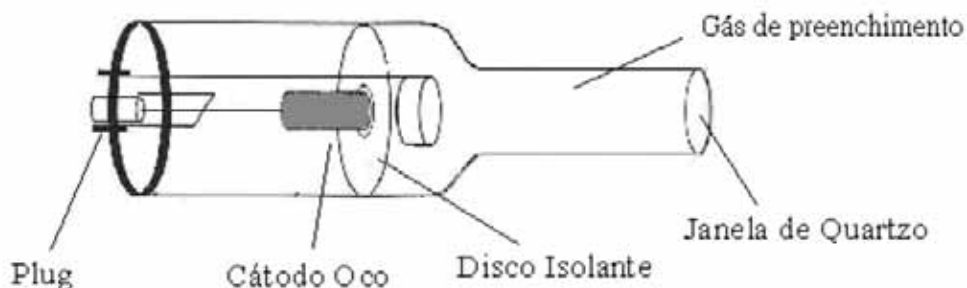


Fonte: Adaptada de Ferreira (2009)

Na segunda parte são encontradas as fontes de radiação, que podem ser de dois tipos: lâmpadas de descarga de eletrodos (EDL) e lâmpadas de cátodo oco (HCL). Essas de fontes são seletivas por apresentarem cátodos feitos dos elementos a serem quantificados. Seu funcionamento é baseado na aplicação de um potencial elétrico (300 a 500 V) entre o cátodo e o anodo, gerando uma descarga elétrica que ioniza os átomos do gás de preenchimento (neônio ou argônio), formando íons positivos que são acelerados contra o cátodo, deslocando alguns átomos. Os átomos deslocados são excitados pelas colisões com os átomos acelerados do gás de preenchimento. Ao retornarem ao seu estado fundamental, estes átomos emitem

radiação na forma de luz, resultando em um espectro de emissão de linhas. A Figura 28 apresenta o esquema de uma lâmpada de cátodo oco.

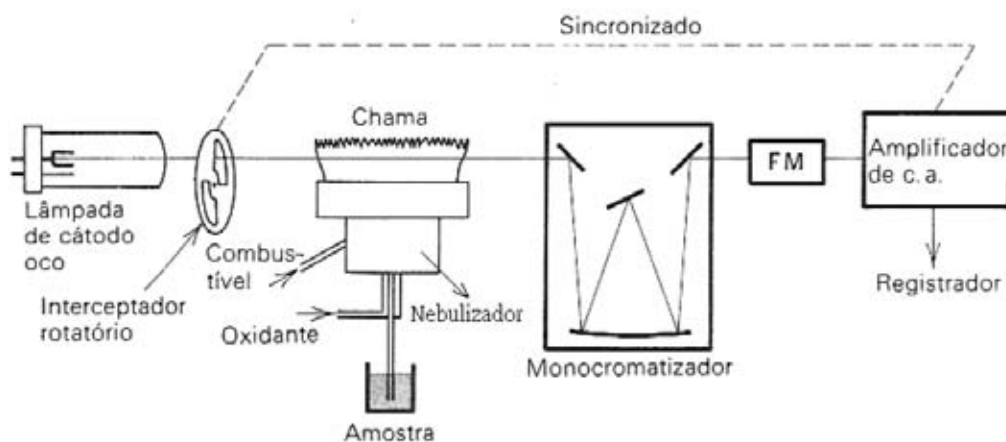
Figura 28. Lâmpada de cátodo oco.



Fonte: Adaptada de Ferreira (2009)

A terceira parte é composta pelo sistema óptico que consiste em espelhos que direcionam a radiação eletromagnética a um monocromador responsável por separar o comprimento de onda de interesse à ser transformado em sinal elétrico por dispositivos fotomultiplicadores que geram o sinal analisado por microcomputadores. A Figura 29 esquematiza a montagem experimental realizada para espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.

Figura 29. Esquema de um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama.



Fonte: Adaptada de Ferreira (2009).

ANEXO A - TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

20. CBCIMAT, Florianópolis/2012



Study of the formation of pyromorphite Pb in soils contaminated with XRD

Nair Rodrigues de Souza and Keizo Yukimitu

Industrial development, which is the major cause of problems related to pollution and environmental contamination, occurred accelerated since the industrial revolution, the middle-nineteenth century. From this, the environmental pollution, caused by humans, has expanded dramatically and in uncontrolled manner. Specifically, if treating of São Paulo, the strategic deficient planning together with the rapid growth in recent decades caused the existence of industrial establishments placed in areas that have become highly urbanized and densely populated. According to data presented by CETESB - Environmental Company of São Paulo, the number of contaminated areas identified in the State of São Paulo increased from 255 in May 2002 to 2,904 in November 2009. Heavy metals appear as the fourth most significant group among the contaminants.

This work is part of a project to the immobilization of lead (Pb), in contaminated soils by addition of phosphorus. Some data from a study of viability of remediation of soils are presented. Soil samples were contaminated with predetermined concentration of Pb $\sim 5000\text{mgkg}^{-1}$. After was added monoammonium phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). The samples were contaminated with PbO. The P2 sample not received $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, the samples others were remedied. The Samples P2, P4, P6, P8 and P10 were analyzed after 1, 2, 4 and 6 (months), respectively, these samples received an application of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. The samples P12, P14, P16 receiving two application $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ were analyzed, respectively, 1, 2 and 4 months after the last application. For analysis, the samples, were subjected to separation by density, after magnetic separation, and then macerated and analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results indicate the efficiency of remediation of soil contaminated with Pb, with the formation of Pb phosphate - pyromorphite. The pyromorphite is more stable in ambient conditions, among the compounds of Pb. It was found also that there is a need to manage the remediation process, since the process is influenced for remedial agent concentration. However time does not interfere with the rapid kinetics of the formation of mineral.

Keywords: remediation, contamination, lead, pyromorphite, XRD

X Brazilian MRS Meeting, Gramado/2011

FORMATION OF PIROMORPHITE IN CONTAMINATED SOILS WITH Pb AND REUSE OF SOIL.

N. R. de Souza, K. Yukimitu

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS/ UNESP – Universidade Estadual Paulista

This work assess the remediation of contaminated soils by lead (Pb) adding mineral phosphate. When Phosphorous is presente, the Pb available in contaminated soils oxide as pyromorphite that is the most stable environmental soil lead form. Aiming to verify the interaction between pyromorphite and vegetable species, ie, if a remedied soil is likely to be used for agricultural activities. To verify this hypothesis the vegetable species *Lactuca Sativa* was grew in three types of soil: without contamination, contaminated with lead oxide and with pyromorphite. After 50 days of cultivation the samples was collected and shoots and roots was separated. These parts were dried and ground undergoing analysis atomic absorption spectroscopy (AAS). Results indicate that high metal absorption occurs on roots, principally for Pb in phosphate form. So, is not viable to use again this remedied soil for cultivation. Furthermore, the results stimulate the remediation technique involving the addition of phosphate with the phytoremediation using *Lactuca Sativa* that have a high power to absorb lead which is mainly concentrated in the root.

Keys works: remediation, lead, heavy metal in plants, contaminated soils, pyromorphite

Work supported by CAPES.

- [1] COSTA, M.C.R. DAMILANO, C.R. VASCONCESLOS, A. COSTA. R. C. Revista Biociências, v.14, p. 51-61, (2008).
- [2] COTTER-HOWELLS, J.: Environmental Pollution, v. 93, (1996).
- [3] KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. CRC Press. 2nd Edition. USA. (1992).
- [4] NRIAGU, J.O. In: Nriagu, J.O. Moore, P.B. Phosphate Minerals. London: Springer-Verlang., cap. 10, p. 318-329, 1974.
- [5] PEREIRA, J. M. N.. Thesis – Universidade Federal de Viçosa, (2006)
- [6] SOUZA, N.R. Dissertation- FEIS/UNESP, (2005).

nair@mat.feis.unesp.br

Nair Rodrigues de Souza

Avenida Brasil, 56.

Ilha Solteira – SP - CEP 15385-000

Departamento de Física e Química

Caixa Postal 31

VI Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental, Cancún/ 2011.

ESTUDO DA INTERAÇÃO DE ESPÉCIES VEGETAIS COM PIROMORFITA FORMADA EM SOLOS CONTAMINADOS COM PB

Nair Rodrigues de Souza, Keizo Yukimitu, Alexandre de Oliveira Jorgetto y Gustavo Rocha de Castro

Direcciones : Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS/ UNESP – Universidade Estadual Paulista

nair@mat.feis.unesp.br

keizo@dfq.feis.unesp.br

Este trabalho faz parte de um projeto que visa a remediação de solos contaminados com chumbo (Pb) através da adição de mineral fosfatado. O Pb disponível em solos contaminados forma, na presença de Fósforo, o composto fosfato de Pb - Piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), que é a forma mais estável em condições ambientais. Nesta etapa do trabalho pretende-se verificar se há interação entre a Piromorfita com espécie vegetal, isto é, se um solo remediado com essa natureza é passível ao cultivo de hortaliça. O procedimento adotado foi cultivar uma espécie vegetal - *Lactuca sativa*- em três tipos de solo – sem contaminação; contaminado com PbO e adicionado Piromorfita. Após 50 dias do cultivo foi realizada a colheita e separadas as partes aéreas e raízes. Essas partes foram secadas em estufa, moídas e submetidas à análise espectroscopia de absorção atômica (AAS). Os resultados indicam que ocorre alta absorção do metal pela raiz da planta, principalmente para o Pb na forma de fosfato. Com isso, conclui-se que não é viável reutilizar o solo remediado para cultivo destinado ao consumo. Por outro lado, os resultados estimulam associar a técnica de remediação por adição de mineral fosfato com a fitorremediação utilizando o vegetal *Lactuca sativa* que apresenta alto poder de absorção do metal, o qual fica concentrado na raiz.

Palavras Chaves: remediação, chumbo, metais pesados em plantas, solos contaminados, piromorfita

STUDY OF INTERACTION OF PLANT SPECIES WITH PYROMORPHITE FORMED IN SOILS CONTAMINATED WITH Pb.

This work assess the remediation of contaminated soils by lead (Pb) adding mineral phosphate. When Phosphorous is presente, the Pb available in contaminated soils oxide as pyromorphite that is the most stable environmental soil lead form. Aiming to verify the interaction between pyromorphite and vegetable species, ie, if a remedied soil is likely to be used for agricultural activities. To verify this hypothesis the vegetable species *Lactuca Sativa* was grew in three types of soil: without contamination, contaminated with lead oxide and with pyromorphite. After 50 days of cultivation the samples was collected and shoots and roots was separated. These parts were dried and ground undergoing analysis atomic absorption spectroscopy (AAS). Results indicate that high metal absorption occurs on roots, principally for Pb in phosphate form. So, is not viable to use again this remedied soil for cultivation. Furthermore, the results stimulate the remediation technique involving the addition of phosphate with the phytoremediation using *Lactuca Sativa* that have a high power to absorb lead which is mainly concentrated in the root.

Keys works: remediation, lead, heavy metal in plants, contaminated soils, pyromorphite

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, que é o maior causador dos problemas relacionados à poluição e contaminação ambiental, ocorreu de forma extremamente acelerada a partir da revolução industrial, em meados do século XIX. Com isso, a poluição ambiental causada pelo homem aumentou consideravelmente e de modo descontrolado. Atualmente é difícil estimar a enorme quantidade de produtos e substâncias produzidas industrialmente, sendo que os dejetos e emissões poluentes são igualmente diversos.

Especificadamente, se tratando do Estado de São Paulo - Brasil, a falta de planejamento estratégico acompanhado com o crescimento acelerado, nas últimas décadas, proporcionou a existência de estabelecimentos industriais inseridos em áreas que passaram a ser altamente urbanizadas e densamente povoadas. Paralelamente, houve negligência na política de gerenciamento ambiental, principalmente, nas décadas de 60 a 90, dando origem a áreas contaminadas por substâncias tóxicas, muitas vezes colocando em risco a saúde da comunidade próxima a estes locais (COSTA, 2008).

Os metais pesados aparecem como o quarto grupo mais expressivo, entre os contaminantes. Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas foram solventes aromáticos, combustíveis líquidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), metais e solventes halogenados, entre outros (CETESB, 2009).

O enriquecimento do solo com elementos traço (metal pesado) se relaciona com as atividades industriais e mineradoras. No entanto, vários trabalhos têm destacado a presença de alguns destes elementos, dentre eles Cd, Cu e Pb, em alguns materiais usados para melhoria das condições químicas e físicas dos solos (GEE, 1997, OLIVEIRA, 2002). Assim, a aplicação de calcário, lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, resíduos industriais, pesticidas e aterros sanitários são exemplos de práticas que podem, eventualmente, elevar a concentração de elementos-traço nos solos. Nos solos, a mobilidade destes elementos depende, fundamentalmente, das reações de adsorção e dessorção que ocorrem entre eles e os componentes sólidos do sistema (PIERANGELI, 2003, KABATA-PENDIAS, 1992).

O gerenciamento das áreas contaminadas, principalmente, quando se trata de metais pesados, se dá devido ao fato destes serem bastante estáveis na natureza e, conseqüentemente, passíveis de serem acumulados no solo, nas plantas, nos sedimentos e em sistemas biológicos. A prevenção da poluição, a limpeza e/ou remediação de áreas contaminadas tornou-se, nos últimos anos, uma prioridade ambiental. As indústrias estão sendo pressionadas a introduzirem novas técnicas ou tecnologias de purificação e reciclagem a fim de reduzir, consideravelmente, a contaminação no ecossistema (CETESB, 2009).

O presente trabalho faz parte de um projeto que visa a remediação de solos contaminados com Pb através de adição de mineral fosfatado, em particular o Fosfato Monoamônico - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (SOUZA, 2005). A adição de adubos, como fontes de Fósforo (P), para remediar solos contaminados com Pb já é conhecida na literatura (NRIAGRU, 1974; COTTER –HOWELLS, 1996^a, TRAINA, 1996).

A piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) é um mineral que pode ser formado em solos contendo (Pb^{2+}) na presença de radicais (H_2PO_4^-) disponíveis. Esta é a forma mais estável dentre os compostos de Pb, sendo insolúvel em água e estável termodinamicamente nas condições ambientais mais adversas, reduzindo a disponibilidade do Pb, (NRIAGRU, 1974; COTTER – HOWELLS, 1996b). A remediação de solos através de adubos fosfatados é uma técnica com resultados promissores e comprovados cientificamente e a relação custo-benefício contribui de forma muito efetiva a amenizar um grave problema ambiental (SOUZA, 2005).

Apresentaremos aqui os resultados do trabalho realizado na verificação da interação do metal Pb na forma de óxido (PbO) e na forma de fosfato ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) presentes em solos nos quais foi cultivada de uma espécie vegetal - *Lactuca sativa*.

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento adotado para essa análise foi realizado em estufa. A princípio foi produzido piromorfita sintética através da mistura, em solução aquosa: $\text{PbO} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, mantido em pH 6, por 90 dias, condições indicadas por Tadin (2005). O produto da reação foi secado em estufa durante 5 horas em temperatura de 70°C , depois macerado em almofariz. Foram, então preparados seis vasos contendo 2,5kg de terra úmida. Em dois dos vasos não foi adicionado nenhum composto de Pb, em dois foi adicionado PbO e em dois $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, em cada vaso foi plantado uma muda da hortalíça - *Lactuca sativa*, de 17 dias, conforme informações da Tabela 1.

Tabela 1: Relação de concentrações de Pb no solo a ser cultivado.

PbO		Pb (em PbO)	Solo	Pb/solo(mg/kg)
Vaso 1	2,958g	2,958x0,928 = 2,745g	2,5kg	2745mg/2,5kg =1098
Vaso 4	2,953g	2,953 x0,928 = 2,74g	2,5kg	2740mg/2,5kg =1096
Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH		Pb (em Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH)	Solo	Pb/solo(mg/kg)
Vaso 2	3,127g	3,127x0,774 = 2,31g	2,5kg	2310mg/2,5kg = 924
Vaso 5	3.153g	3.153 x0.774 = 2.44g	2.5kg	2440mg/2.5kg = 976

De acordo com os dados da CETESB (2005), um solo com a concentração acima de 900 ppm do metal Pb é considerado contaminado e o índice apresenta necessidade de intervenção.

Após um período de 50 dias as plantas foram colhidas e separadas partes aéreas e raízes, secada em estufa a 65°C até peso constante e submetidas a digestão para análise de espectroscopia de absorção atômica (AAS). A digestão foi realizada em duplicata para cada amostra. As amostras depois de pesadas foram digeridas em bloco digestor (sistema aberto) com 15 mL de água régia (ácido clorídrico:ácido nítrico, 3:1, v/v) a 100°C por 2 horas. A amostra ficou em contato com a mistura digestora (água régia) por 24 horas antes do início do aquecimento (etapa de pré-digestão).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento da planta não foi prejudicado pela contaminação, uma vez que as amostras cultivadas em solos contaminados e não contaminados não apresentaram expressivas diferenças em seus crescimentos. A Figura 1 apresenta etapas do desenvolvimento.

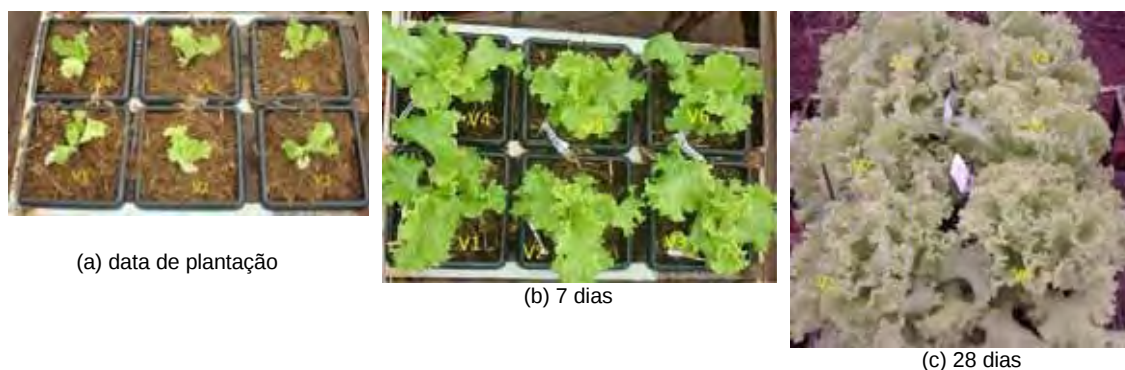


Figura 1: Crescimento das plantas.

Os resultados de Espectroscopia de Absorção Atômica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Relação de concentrações de Pb na amostras cultivadas.

		Caule Pb/solo(mg/kg)	Folhas Pb/solo(mg/kg)	Raiz Pb/solo(mg/kg)
Contendo PbO	Vaso 1	5,9	5,0	226,2
	Vaso 4	40,1	28,6	404,4
Contendo Pb5 (PO4)3OH	Vaso 2	11,4	19,4	420,4
	Vaso 5	10,9	14,2	519,2
Sem adição de composto de Pb	Vaso 3	8,3	17,4	-7,2
	Vaso 6	8,5	82,9	5,4

Segundo Pereira (2006) as concentrações de Pb no solo pode ser diferente da concentração na planta, dependendo da composição do solo e a afinidade em absorver os metais pesados. Para os resultados obtidos em solos contendo Pb, seja na forma de óxido ou fostato, a hortaliça *Lactuca sativa* apresenta a propriedade de absorver o metal. Parte dessa quantidade absorvida pela raiz é transferida para a região aérea da planta, porém em concentrações diminutas.

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que mesmo que o solo contaminado com Pb esteja remediado, o cultivo da hortaliça *Lactuca sativa* para consumo deve ser descartado. Por outro lado, a planta apresentou um eficaz efeito fitorremediativo, o que instiga investigar a possibilidade de efetivar a remediação do solo associando os dois métodos, considerando que a absorção do metal contaminante pela raiz da planta foi mais significativa para a fase fostato.

REFERENCIAS

1. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. O Gerenciamento De Áreas Contaminadas No Estado De São Paulo : Cadastro De Áreas Contaminadas E Reabilitadas No Estado De São Paulo. Relatório 2009. p. 1-9. Disponível em < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em 01 set. 2010.
2. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. DECISÃO DE DIRETORIA Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. p. 1-9. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 01 set. 2010.
3. COSTA, M.C.R. DAMILANO, C.R. VASCONCESLOS, A. COSTA. R. C. Diagnóstico ambiental de área industrial contaminada por metais pesados. Revista Biociências, v.14, p. 51-61, 2008
4. COTTER-HOWELLS, J.; Lead Phosphate formation in soils. Environmental Pollution, v. 93, 1996a.
5. COTTER-HOWELLS, J.; Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. Applied Geochemistry, v. 11, 1996b.

6. GEE, C., RAMSEY, M. H., MASKALL, J., THORNTON, I., Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilization of lead. *Journal of Geochemical Exploration*, London, v. 58, p.249-257, 1997.
7. KABATA-PENDIAS, A. PENDIAS, H. Trace elements in Soil and Plants. CRC Press. 2nd Edition. USA. 1992.
8. NRIAGU, J.O., Formation and Stability of base metal and Stability in the enviroment. In: Nriagu, J.O. Moore, P.B. Phosphate Minerals. London: Springer-Verlang, 1974. cap. 10, p. 318-329.
9. OLIVEIRA, R.C., Avaliação do Movimento de Cádmio, Chumbo e Zinco em Solo Tratado com Resíduo -Calcário. Lavras, 2002. 84p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e nutrição mineral de plantas) - Universidade Federal de Lavras.
10. PEREIRA, J. M. N. Doses de Cd, Pb, Cu, Zn e Ni, em Latossolos: Efeitos no solo e em plantas de alface e feijão. . Ilha Solteira, 2006. 143p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.
11. PIERANGELI, M. A. P., ET AL. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de latossolos Pré-tratadas com fósforo. 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala, Sweden, 15-19 June, 2003.
12. SOUZA, N.R., Avaliação Da Formação De Piromorfita Em Solos Contaminados Com Pb Através De Espectroscopia De Infravermelho. Ilha Solteira, 2005. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)- Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.
13. TADIN, F. Estudo Da Eficiência Do Fosfato Monoamônico Na Formação Da Piromorfita. Ilha Solteira, 2005. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.
14. TRAINA, S. J., LAPERCHE, V., Contaminant bioavailability in soils, sediments and aquatic environments. *Proceeding of National Academy of Science of the United States of America*, Washington, v. 96, p. 3365-3371, 1999.