

AValiação DO TEOR PSEUDO-TOTAL DE CHUMBO EM DOIS LATOSSOLOS CONTAMINADOS ARTIFICIALMENTE E SUBMETIDOS A DIFERENTES TRATAMENTOS COM FOSFATOS.

SHIRLEI APARECIDA DE OLIVEIRA¹, SÍLVIO ROBERTO DE LUCENA TAVARES², DANIEL VIDAL PÉREZ,² MARIA LUIZA FÉLIX MARQUES KEDE³, LUIZ CARLOS BERTOLINO³.

RESUMO - A preocupação com o desenvolvimento de estudos na área ambiental está crescendo a cada dia. Metais pesados são elementos que quando disponíveis em grandes quantidades na natureza podem causar danos irreversíveis. Portanto, foi desenvolvido estudo em casa-de-vegetação da Embrapa Solos-RJ, como o objetivo de avaliar o teor de chumbo presente em dois latossolos (Latossoilo Vermelho Escuro- LE e Latossoilo Amarelo- LA) submetidos a diferentes tratamentos com fontes de fósforo. Uma contaminação foi induzida nos solos com a adição de solução de nitrato de chumbo [Pb (NO₃)₂] obtendo-se uma concentração final de 7.000 mg.kg⁻¹. Em seguida, foram realizados os seguintes tratamentos nos solos com a adição de fosfatos: (T0) contaminado somente com chumbo; (T1) ácido fosfórico; (T2) rocha fosfatada; (T3) ácido fosfórico e rocha fosfatada. Amostras de solos foram coletadas após o período de 1.000 da concretização dos tratamentos, de forma a avaliar o comportamento do Pb presente nos solos. A metodologia utilizada para a determinação do teor pseudo-total do metal nos solos foi à digestão por água régia (HCL 37% + HNO₃ 65%) em forno microondas. Os resultados indicaram que o Latossoilo Vermelho Escuro (LE), rico em matéria orgânica, apresentou maiores concentrações de Pb que o Latossoilo Amarelo (LA). O tratamento (T1) obteve as maiores concentrações do metal. O extrator água régia mostrou-se adequado para a avaliação da contaminação do chumbo nos solos. Sendo assim, o uso de testes rápidos e de baixo custo para a quantificação do teor pseudo-total de metais pesados torna-se recomendável, principalmente na avaliação de técnicas de remediação.

Palavras-Chave: (Chumbo, Fosfato, Extrator Químico).

Introdução

O problema da contaminação dos solos por metais pesados tem merecido atenção especial nos últimos anos. No Brasil, diversas áreas contaminadas por chumbo têm sido descobertas. O Chumbo é um metal tóxico que apresenta um tempo de permanência no solo bastante longo, pois esse elemento apresenta uma baixa solubilidade, podendo persistir relativamente

imóvel. Assim, o uso de fontes de fósforo para a remediação ambiental é apontado em alguns estudos como uma técnica promissora, devido a sua capacidade de reduzir a disponibilidade e toxidez de metais pesados em solos, principalmente nos tratamentos por contaminação de chumbo [1] [2][3]. A combinação de diferentes técnicas de remediação deverá ser um ponto chave na investigação futura, de forma a otimizar as eficiências dos diferentes processos.

A análise química do teor pseudo-total de metais pesados no solo constitui um parâmetro importante para a obtenção de dados sobre o acúmulo destes elementos ao longo do tempo e, conseqüentemente, na avaliação da contaminação do solo.

Dessa forma, desenvolveu-se estudo em casa-de-vegetação da Embrapa Solos como objetivo de avaliar o teor de chumbo presente em dois latossolos (Latossoilo Vermelho Escuro- LE e Latossoilo Amarelo- LA) e submetidos a diferentes tratamentos com fosfatos.

Material e Métodos

Para a realização do experimento foram coletados, até uma profundidade de 10 cm, dois tipos de solo: um Latossoilo Amarelo (Rio de Janeiro - RJ) predominantemente caulínítico e um Latossoilo Vermelho-escuro (Lavras-MG) oxidíco e rico em matéria orgânica. As propriedades químicas dos solos foram caracterizadas segundo a metodologia EMBRAPA (1997) [4].

Uma contaminação foi induzida nos solos com a adição de solução de nitrato de chumbo [Pb (NO₃)₂], obtendo-se uma concentração final de 7.000 mg.kg⁻¹. Os solos contaminados foram acondicionados em vasos com capacidade para 2 kg e mantidos em casa-de-vegetação da Embrapa Solos - RJ. Posteriormente, submeteram-se os seguintes tratamentos: (T0) contaminado somente com chumbo; (T1) ácido fosfórico (28,5 ml); (T2) rocha fosfatada (207 g); (T3) ácido fosfórico (14,25 ml) e rocha fosfatada (104 g). Após o período de 1.000 dias da efetivação dos tratamentos, foram coletadas alíquotas dos solos para análise do teor pseudo-total do elemento [5]. Para isso, foi utilizada a técnica de digestão por água régia em forno de microondas, modelo Anton Paar – Multiwave 3000 da Embrapa Solos. Esse método consistiu no emprego de mistura ácida 3:1 (ácido clorídrico/ácido nítrico). A determinação do teor de chumbo nos solos foi

⁽¹⁾ Mestranda do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 21945-970, shirlei@coc.ufrj.br

⁽²⁾ Pesquisador da Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1.024, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 22460-000,

⁽³⁾ Professor da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Francisco Portela, 794, Rio de Janeiro, RJ, CEP 24435-000.

avaliada a partir de Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-OES), modelo PERKIN ELMER pertencente ao LASP da Embrapa Solos.

Como parte dos protocolos analíticos, foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados: MRC 2709 – San Joaquin Soil (metais em solos) e MRC 2710 – Montana Soil (teor elevado de traços de metais).

A quantificação do pH e da matéria orgânica presente nos solos torna-se imprescindível para o estudo em questão, pois são variáveis que interferem na disponibilidade e retenção de metais pesados nos solos. Sendo assim, essas análises foram obtidas com base no método EMBRAPA (1997) [4].

Para aquisição dos dados estatísticos foram realizadas análises de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias Tukey por meio do programa estatístico SISVAR. Devido o experimento ser em vasos o delineamento foi inteiramente casualizado.

Resultados

Após o período de 1000 dias da concretização dos tratamentos nos solos, nota-se que os valores de pHs mantiveram-se em faixas próximas, com relação ao tipo de tratamento submetido, apresentando o mesmo comportamento em ambos os solos (Figura 1). O tratamento (T1) que utilizou somente o ácido fosfórico (H_3PO_4) foi o que favoreceu a maior redução do pH nos dois solos, cujo valor encontrado foi de 3,4 e 3,9 no Latossolo Amarelo (LA) e Latossolo Vermelho Escuro (LE), respectivamente.

Com base nos resultados do teor de matéria orgânica (Figura 2), observa-se uma disparidade na concentração existente nos solos. O Latossolo Vermelho Escuro (LE) apresenta concentrações elevadas se comparado ao Latossolo Amarelo (LA). No LE os teores de matéria orgânica variaram em torno de 53,4% a 57,9% g/kg e no LA entre 5,9% a 7,8% g/kg.

Com base na análise de significância e variância certificou-se que os valores absolutos e percentuais (mg de Pb /kg se solo) foram significativos para: Solo, tratamento e as interações solo x tratamento (Tabela 1).

Na avaliação do teor pseudo-total do chumbo nos solos (Tabela 2), verifica-se que o Latossolo Vermelho Escuro (LE) apresentou uma maior significância em extrair o chumbo do que o Latossolo Amarelo (LA).

Considerando os tratamentos como fonte de variação (Tabela 2), constatou-se que o tratamento (T1) foi o mais eficiente na recuperação do metal presente nos solos. O tratamento (T3) apresentou uma significância em extrair o chumbo menor apenas que o T1. Os tratamentos T0 e T2 obtiveram a mesma significância na recuperação do chumbo.

Ao avaliar a relação solo x tratamento os resultados se mostraram significativos (Figura 3). O tratamento

(T1), em ambos os solos, contribuiu para uma maior concentração total do Pb. No T0 observa-se uma discrepância entre os solos em recuperar o metal, sendo o LE mais expressivo que o LA. No T2, o LE também foi mais eficaz na recuperação. No T3, a significância foi similar nos dois solos.

No Latossolo Vermelho Escuro (LE) os tratamentos T0 e T1 apresentaram a mesma expressão na concentração total de Pb no solo. Os tratamentos T2 e T3 alcançaram a mesma significância. Dessa forma, os tratamentos conseguiram a seguinte extração total de Pb na ordem decrescente: $T1=T0>T3=T2$.

No Latossolo Amarelo (LE) os tratamentos demonstraram um comportamento diferenciado, sendo o T1 o mais eficiente na recuperação do Pb. Nos tratamentos T0 e T2 a concentração do metal alcançou a mesma significância. Assim, a concentração total de Pb nesse solo seguiu a seguinte ordem decrescente: $T1>T3>T0=T2$.

Deste modo, foi possível visualizar que nos dois solos, os tratamentos T1 e T3 mostraram o mesmo comportamento, atingindo a mesma significância. Contudo, no LA, a recuperação do Pb foi maior do que no LE em ambos os tratamentos, obtendo as respectivas médias: 29,7% e 26,5% no T1 e 26,9% e 24% no T3.

Discussão

A maior recuperação do Pb no LE pode ser imputado ao alto teor de matéria orgânica e de óxidos de ferro nesse solo. Cabe ressaltar, que na formação de complexos organo-metálicos insolúveis os metais são imobilizados, da mesma forma que os óxidos de ferro apresentam elevada capacidade adsorptiva de elementos traços regulando a sua mobilidade no solo. Logo, essas variantes podem contribuir para uma maior retenção do metal no solo.

Os baixos valores de pHs nos dois solos, e em todos os tratamentos, pode ser um indicativo que essa acidez propicia uma maior mobilidade do Pb nos solos.

O tratamento (T1) por ser composto somente de ácido fosfórico (H_3PO_4) possui uma cinética de reação mais rápida, que colabora para a imobilização do Pb no solo.

O tratamento (T3) apresentou uma significância em extrair o chumbo menor apenas que o T1. Convém destacar, que nesse tratamento há a presença de fosfato na fase líquida e sólida, logo as reações ocorrem de forma mais lenta do que no T1 onde os fosfatos encontram-se somente na fase líquida.

A maior eficiência do LA em recuperar o metal nos tratamentos T1 e T3 pode estar associado as características desse solo em relação ao LE, como já mencionado. No LE a matéria orgânica e os óxidos de ferro competem com os fosfatos na retenção do metal, o que não ocorre no LA, onde a rocha fosfatada e o ácido fosfórico podem agir mais livremente.

Conclusões

A extração por água régia empregando o método de preparação da amostra com o uso do microondas, além ser mais rápida, se mostrou adequada para a determinação da

concentração pseudo-total do metal, podendo ser indicada para o monitoramento ambiental. A partir dos resultados foi observado concentrações elevadas do teor pseudo-total do Pb em ambos os solos.

A remediação de solos contaminados por chumbo utilizando fontes de fosfatos é comprovadamente eficaz no que diz respeito à imobilização de íons metálicos, além de ser uma técnica de baixo custo e de fácil implementação.

AGRADECIMENTOS

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (CNPS – RJ) e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Referências

- [1] KEDE, M.L.F.M. Comportamento do chumbo em latossolos após aplicação de rocha fosfatada brasileira:

subsídio para remediação ambiental de áreas contaminadas. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro. Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca. 68p. 2006.

- [2] CAO X.R.; MA, L.Q.; CHEN, M.; SINGH S.P.; HARRIS, W.G. Phosphate-induced Metal Immobilization in a Contaminated Site. *Environmental Pollution*, 2003; 122:19-28.
- [3] YANG, J.; MOSBY, D.E.; CASTEEL, S.W. Lead immobilization using phosphoric acid in smelter contaminated Urban Soil. *Environ.Sci.* 2000.
- [4] EMBRAPA; Manual de Métodos de Análise de Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 2ª ed., 1997. 212p.]
- [5] BERROW, M.L., STEIN, W. Extraction of metals from soils and sewage sludges by reflux with aqua regia. *Analyst*, v.108, p.227-285, 1983

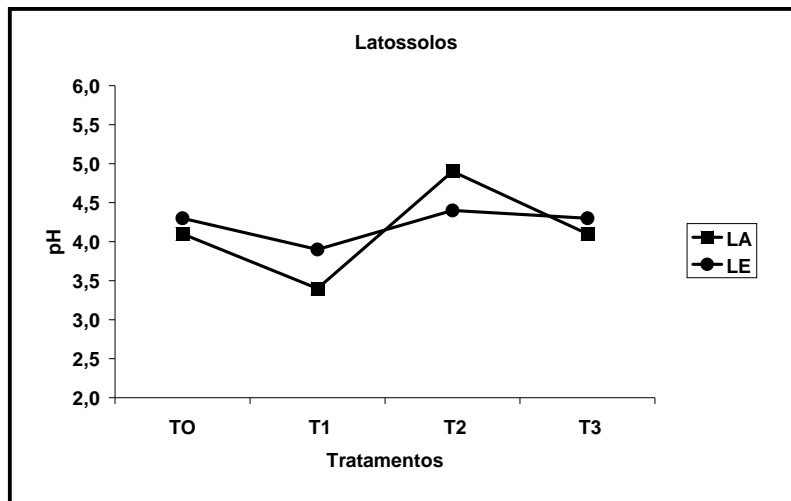


Figura 1: Valores de pH do Latossolo Amarelo-LA e Latossolo Vermelho Escuro-LE após 1.000 dias da realização dos tratamentos.

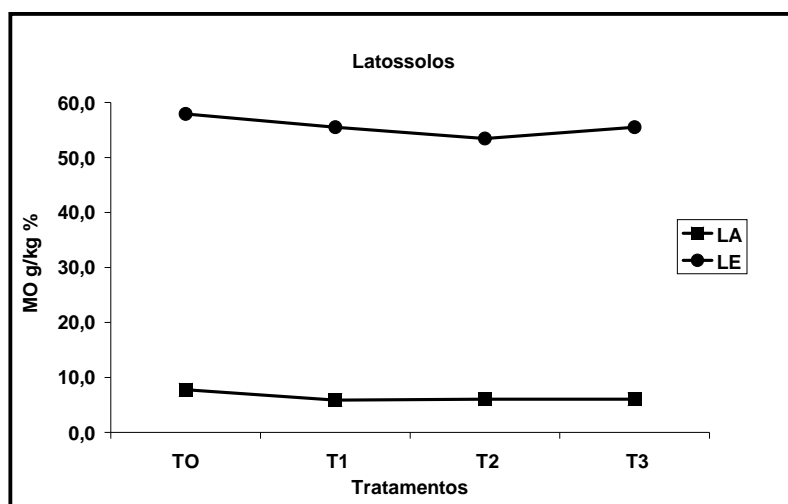


Figura 2: Valores da concentração de matéria orgânica (g/kg) no Latossolo Amarelo-LA e no Latossolo Vermelho Escuro-LE após 1.000 dias da realização dos tratamentos.

Tabela 1: Significâncias entre os solos, tratamentos e interação solo x tratamento 1.000 dias após a aplicação dos fosfatos.

Fatores de variação	Extração com Água
	Régia
	Pb (mg.kg ⁻¹)
Solo	**
Tratamento	**
Solo x Tratamento	**
C.V.	5,65

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

Tabela 2. Médias das concentrações de Pb nos solos após 1.000 dias da aplicação dos fosfatos.

Solos	Extração com Água
	Régia
	Pb (mg.kg ⁻¹)
LA	4557,5 B
LE	4933,3 A
C.V	5,65

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

Tabela 3: Média das concentrações de Pb nos tratamentos 1.000 dias após aplicação dos fosfatos.

Tratamento	Extração com Água Régia
	Pb (mg.kg ⁻¹)
T0- Controle	4519,8 C
T1- H ₃ PO ₄	5316,1 A
T2- Rocha	4327,1C
T3 - Misto	4818,3 B
C.V.	5,65

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

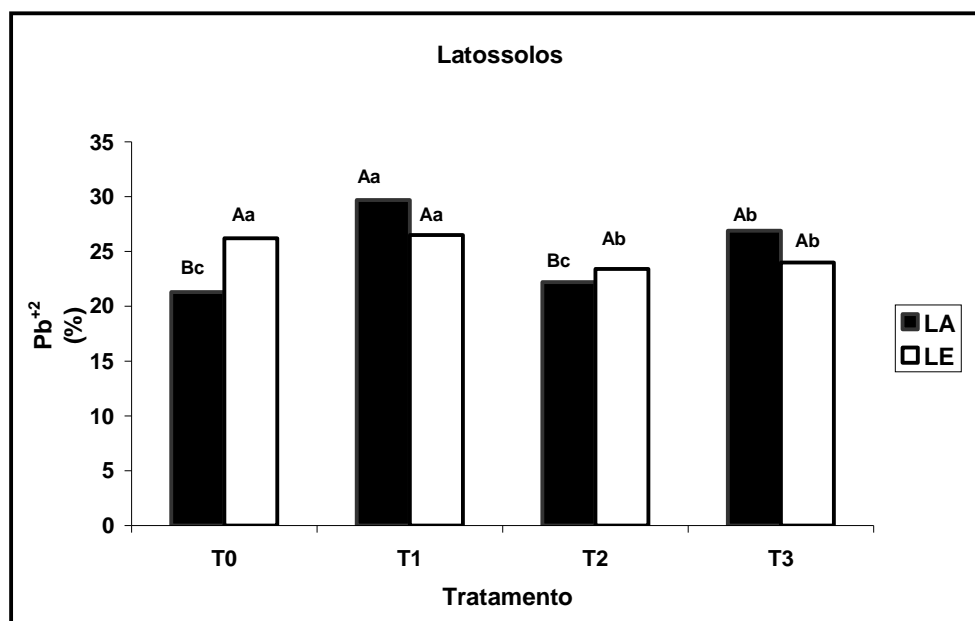


Figura 3: Média das Concentrações de Pb (%) nos solos após 1.000 dias da aplicação dos tratamentos.

Letras maiúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre os solo. (P< 0,05) pelo teste de Tukey.

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre os tratamentos para cada solo. (P< 0,05) pelo teste de Tukey.