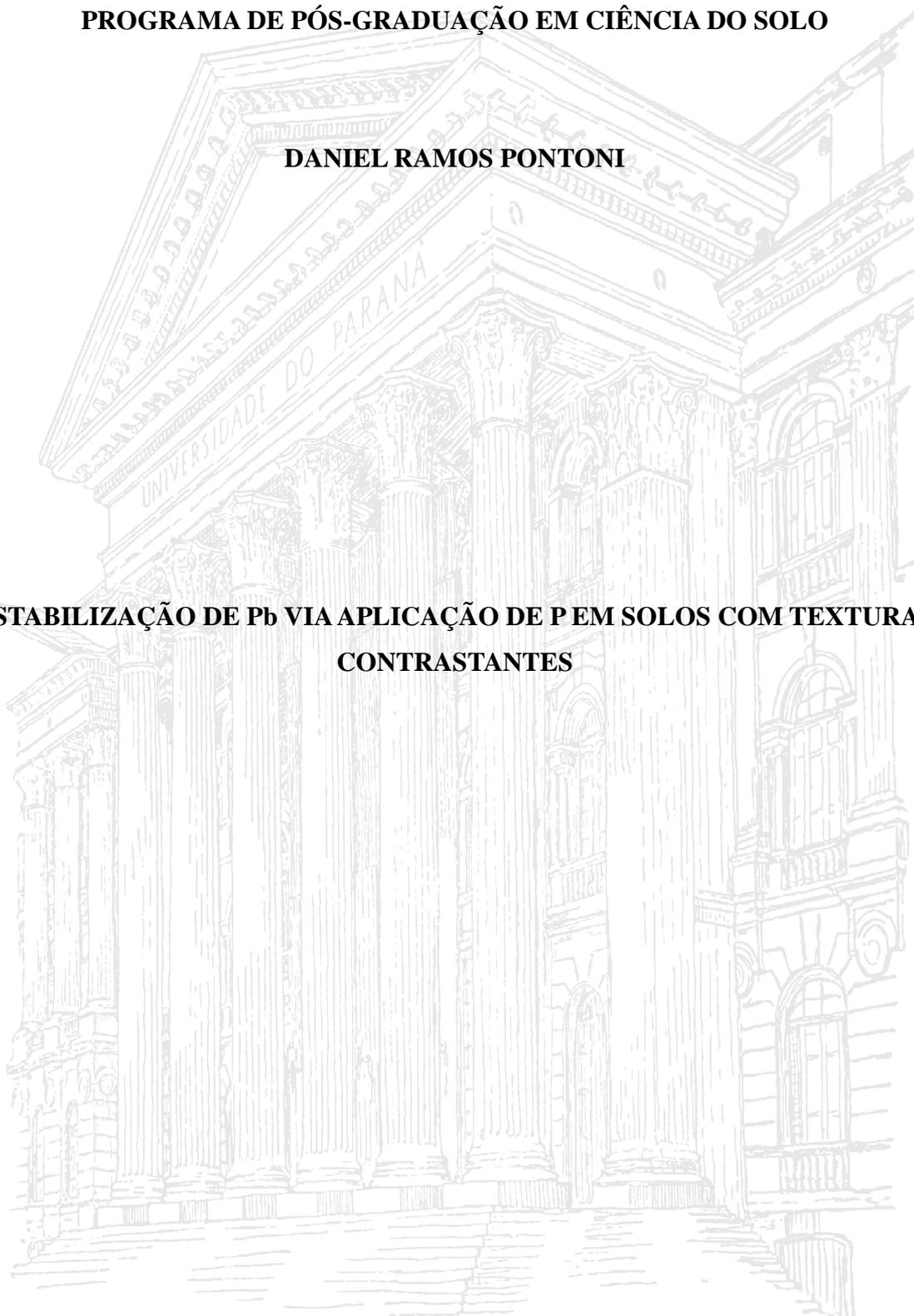


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

DANIEL RAMOS PONTONI

**ESTABILIZAÇÃO DE Pb VIA APLICAÇÃO DE P EM SOLOS COM TEXTURAS
CONTRASTANTES**



CURITIBA

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

DANIEL RAMOS PONTONI

**ESTABILIZAÇÃO DE Pb VIA APLICAÇÃO DE P EM SOLOS COM TEXTURAS
CONTRASTANTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2016

P818 Pontoni, Daniel Ramos

Estabilização de Pb via aplicação de P em solos com texturas contrastantes. Daniel Ramos Pontoni. / Curitiba: 2016.
xiii, 100 f. il.

Orientador: Vander de Freitas Melo

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná.

Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo.

1. Solos – Teor de chumbo. 2. Solos - Remediação. 3. Equilíbrio químico. I. Melo, Vander de Freitas. II. Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. III. Título.

CDU 631.431.7



PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Tese de Doutorado de **Daniel Ramos Pontoni**, intitulada: **“Estabilização de Pb via aplicação de P em solos com textura contrastante”**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição do candidato, emitem parecer pela **“APROVAÇÃO”** da referida Tese. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Doutor em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 14 de março de 2016.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Prof. Dr. Daniel Vidal Pérez, Iº. Examinador

Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt, IIº. Examinador

Prof. Dra. Nerilde Favaretto, IIIº. Examinador

Prof. Dra. Eloana Janice Bonfleur, IVº. Examinador

À Deus, e Seu Filho Jesus, que têm me levado a lugares que nunca imaginei chegar.
Aos meus pais, Marcos e Rosa, maiores incentivadores da minha caminhada, pelo
carinho, compreensão, educação, incentivo e apoio.
À minha noiva Jana Daisy, pelo carinho, companhia, incentivo, amizade e valiosa
ajuda no decorrer de cada etapa do doutorado.
DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, Jesus Cristo, pela oportunidade aberta, sustento nas horas difíceis, dando força, inteligência e capacidade quando não havia de onde tirar.

Cabe ao meu pai Marcos W. Pontoni um agradecimento especial, pelo valioso auxílio nas árduas atividades laboratoriais, sem o qual possivelmente não teria sido possível a realização e conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Vander de Freitas Melo, pela amizade, orientação, ensinamentos, confiança, paciência e fundamental colaboração para o término desta tese.

Ao estagiário Rubens D. Stipp que muito ajudou nas diversas etapas do trabalho especialmente na árdua rotina de laboratório.

Aos colegas de trabalho, especialmente ao Sidney R. Gonzalez, Virlei Álvaro de Oliveira, Paula S. C. de Medeiros e demais colegas da Supervisão de Pedologia do IBGE, pelo apoio e compreensão nas muitas vezes que precisei me ausentar para concluir diversas etapas do curso de doutorado.

Aos professores do Programa, principalmente ao Prof. Antônio Carlos Vargas Motta, à Prof.^a Nerilde Favaretto e ao Prof. Marcelo Ricardo de Lima, pelo conhecimento repassado, exemplos de profissionais, sempre prestativos com palavras de incentivo.

Aos funcionários do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Denise, Marla, Aldair, Roberto, Eveline, Fabiana e sobretudo à Maria Aparecida.

Ao Programa de Pós-Graduação e ao colegiado, representados na pessoa do Prof. Volnei Pauletti, não apenas pelas assertivas decisões e apoio quando fui aprovado e assumi o cargo de Pesquisador em Pedologia no Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, mas também por todo o apoio no decorrer do curso.

Aos colegas da Pós-Graduação pelo convívio, amizade e parceria nos estudos, sobretudo das turmas de mestrado e doutorado de 2012.

À Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de realizar este trabalho, à CAPES, pela concessão da bolsa de estudos durante parte do doutorado.

Aos meus amigos e familiares, pelo suporte, força, incentivo e compreensão durante os momentos que estive ausente para concluir etapas do doutorado; e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para sua conclusão, **MUITO OBRIGADO!**

*“Embora ninguém possa voltar e começar do zero outra vez, qualquer um pode
começar agora e ter um final inédito”.*

Carl Bard

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	x
<i>GENERAL ABSTRACT</i>	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1. RETENÇÃO E FRACIONAMENTO DE Pb EM SOLOS CONTAMINADOS E REMEDIADOS COM FOSFATOS	6
RESUMO	6
<i>ABSTRACT</i>	7
1.1. INTRODUÇÃO	8
1.2. MATERIAL E MÉTODOS	10
1.2.1. Caracterização dos Solos	10
1.2.2. Caracterização Física (granulometria), Química e Mineralógica dos Solos.....	11
1.2.3. Determinação da Capacidade Máxima de Adsorção de Pb (CMAPb) dos Solos	13
1.2.4. Experimento de Contaminação dos Solos com Pb e Remediação Através da Estabilização Química com Fosfato	13
1.2.5. Instalação do Experimento, Tratamentos e Delineamento Experimental	13
1.2.6. Teor Total e Fracionamento Sequencial de Pb nos Solos	15
1.2.7. Análises Estatísticas	17
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
1.3.1. Capacidade Máxima de Adsorção de Pb (CMAPb).....	18
1.3.2. Fracionamento Sequencial de Pb nas Amostras do Experimento de Estabilização Química com P.....	21
1.4. CONCLUSÕES	30
CAPÍTULO 2. ESPECIAÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO E EQUILÍBRIO QUÍMICO DA CLOROPIROMORFITA EM SOLOS CONTAMINADOS COM Pb E REMEDIADOS COM FOSFATOS	36
RESUMO	36
<i>ABSTRACT</i>	37
2.1. INTRODUÇÃO	38

2.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
2.2.1. Coleta, Preparo e Caracterização Granulométrica, Química e Mineralógica das Amostras de Solo	39
2.2.2. Instalação do Experimento em Laboratório.....	40
2.2.3. Extração e Análise da Solução do Solo	41
2.2.4. Avaliação do pH da Solução de Equilíbrio	41
2.2.5. Especificação Química da Solução do Solo e Constante de Equilíbrio.....	41
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
2.3.1. Especificação Química de Pb e P na Solução de Equilíbrio do Solo.....	42
2.3.2. Efeito da Remediação dos Solos Sobre o pH da Solução de Equilíbrio.....	47
2.3.3. Efeito e Eficiência das Doses de P na Redução dos Teores de Pb.....	50
2.3.4. Equilíbrio Químico e Termodinâmica da Cloropiomorfita	53
2.4. CONCLUSÕES	59
CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE DE CLOROPIOMORFITA NEOFORMADA EM SOLOS COM TEXTURA CONTRASTANTE CONTAMINADOS COM Pb E REMEDIADOS COM FOSFATOS	63
RESUMO.....	63
<i>ABSTRACT</i>	64
3.1. INTRODUÇÃO	65
3.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	67
3.2.1. Coleta, Preparo e Caracterização Granulométrica, Química e Mineralógica das Amostras de Solo	67
3.2.2. Instalação do Experimento em Laboratório.....	67
3.2.3. Identificação e Cristalografia da Cloropiomorfita por Difratoimetria de Raios X (DRX)	68
3.2.4. Identificação da Piromorfita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
3.2.5. Cinética de Dissolução da Cloropiomorfita e Liberação de Pb e P.....	70
3.2.6. Análises Estatísticas	71
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71

3.3.1. Difractometria de Raios-X (DRX).....	71
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva	77
3.3.3. Cinética de Liberação de Pb e Dissolução da Cloropiromorfita.....	83
3.4. CONCLUSÕES	95
CONCLUSÕES GERAIS	100

ESTABILIZAÇÃO DE Pb VIA APLICAÇÃO DE P EM SOLOS COM TEXTURAS CONTRASTANTES¹

Autor: Daniel Ramos Pontoni

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

RESUMO GERAL

O Pb é um dos principais contaminantes do solo em todo o mundo. Apesar de apresentar elevada afinidade e reatividade com os oxihidróxidos e minerais filossilicatados da fração argila do solo, quando em níveis elevados, faz-se necessária a remediação do solo contaminado. A adição de fosfatos em solos contaminados por Pb promove sua imobilização através da formação de cloropiromorfita, um fosfato de chumbo de elevada estabilidade no solo. O presente estudo teve o objetivo de avaliar a estabilização química do Pb, pela aplicação de fosfato e cloreto, e formação de cloropiromorfita em solos com mineralogias e texturas contrastantes. Foi avaliada a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) dos horizontes superficiais, transicionais e subsuperficiais de dois solos de regiões geologicamente distintas no Paraná: Latossolo Vermelho (LV) (arenito) e Nitossolo Vermelho (NV) (basalto). Posteriormente, foi conduzido um experimento com o horizonte A destes solos, em esquema fatorial 2x2x2x4 com três repetições, sendo 2 solos, 2 níveis de contaminação de Pb, a partir dos dados obtidos da CMAPb para cada solo (1 e 5 x a CMAPb), 2 pH (pH natural e pH ajustado para 7,0) e 4 doses de P seguindo as relações molares de P:Pb de 3:5, 4,5:5, 6:5 e 12:5, com avaliações aos 30, 60 e 311 dias de incubação com Pb. Nas três avaliações foram determinados o Pb total e seu fracionamento, por meio de extrações sucessivas em sete etapas. Foram ainda realizadas extrações da solução de equilíbrio dos solos para determinação das principais espécies de Pb e P (especiaçãoção iônica) pelo software Visual MINTEQ, bem como avaliação da formação da cloropiromorfita por meio de predições em gráficos de equilíbrio e campo de estabilidade do mineral. Alguns tratamentos foram selecionados para estudo por difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise de energia dispersiva (MEV/EDS) para certificar a formação e determinar algumas características cristalográficas da cloropiromorfita. A estabilidade do Pb foi avaliada em estudo de cinética de dissolução com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em nove

¹ Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (113 p.) Março, 2016.

etapas, num tempo total acumulado de 1.382 h. A CMAPb foi maior no NV, com elevada correlação com teor de argila e Fe extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato. A máxima retenção decresceu em profundidade em ambos os solos. Quanto maior o pH de incubação, menores os teores de formas de Pb biodisponíveis aos 30 dias. Ao longo do tempo, verificou-se a migração das formas mais lábeis para as frações mais estáveis após a adição de doses de P, comprovando a eficácia da estabilização de Pb com P. Na solução de equilíbrio houve o predomínio da forma livre Pb^{2+} , variando de 70 a 99 %, enquanto para o P predominou a forma $H_2PO_4^-$, variando de 42 a 93 %. A aplicação de doses crescentes de P e o pH elevado a 7,0 promoveram a redução do teor de Pb^{2+} na solução do solo. A aplicação de P também alterou o pH da solução de equilíbrio, possivelmente pelas reações de formação da cloropiromorfita (liberação de 2 mols de H^+ para cada mol de piromorfita formada), com efeito mais pronunciado nos maiores níveis de contaminação de Pb (5 x CMAPb). Nesta condição de maior disponibilidade de Pb houve maior formação de cloropiromorfita. Todos os tratamentos ficaram supersaturados em relação à superfície de resposta da cloropiromorfita (condição favorável à formação do mineral). A formação desse mineral resultou em baixos teores de Pb na solução de equilíbrio. A formação da cloropiromorfita foi confirmada por meio do surgimento de reflexões em 0,296 nm em todos os tratamentos avaliados, nos dois solos. Foram identificados cristais de cloropiromorfita nas frações areia, silte e argila dos dois solos por meio do MEV/EDS, com morfologia do mineral predominantemente globular. Ambos os solos avaliados promoveram elevada estabilização do Pb frente a adição de ácido cítrico, sobretudo no NV em função do teor de argila e mineralogia oxídica. A adição de fosfato mostrou-se mais eficiente sobre a estabilização do Pb do que a capacidade do solo em imobilizá-lo, sobretudo no maior nível de contaminação, demonstrando que esta metodologia pode servir para realização de um protocolo de remediação em áreas de risco potencial de toxidez por Pb, ao menos nos grupamentos texturais muito argilosa e média. Ao final constatou-se que a aplicação de P foi eficiente na estabilização do Pb e houve a formação da cloropiromorfita em todos os tratamentos, independentemente do solo, nível de contaminação, pH inicial do solo e dose de P.

Palavras-chave: Cloropiromorfita. Equilíbrio químico. Remediação do solo.

STABILIZATION Pb BY WAY OF P APPLICATION ON SOILS WITH CONTRASTING TEXTURES²

Author: Daniel Ramos Pontoni

Advisor: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

GENERAL ABSTRACT

Pb is a major contaminant from the soil worldwide. Despite having high affinity and reactivity with the oxyhydroxides and clay minerals in the ground when in high levels is necessary remediation of contaminated soil. The addition of phosphates in contaminated soils by Pb promote their immobilization by the formation of chloropyromorphite, a high stability in the ground lead phosphate. This study aimed to evaluate the chemical stabilization of Pb, by the application of phosphate and chloride, and chloropyromorphite formation in soils with contrasting mineralogy and texture. The maximum capacity Pb adsorption was evaluated (MACPb) of the surface, transitional and subsurface horizons two geologically distinct areas of soil LV (sandstone) and NV (basalt). Subsequently, an experiment was conducted with the horizon of these soils, factorial 2x2x2x4 with three replications, and 2 soils, 2 Pb contamination levels, from the data obtained from MACPb for each soil (1 and 5 x MACPb) 2 pH (natural pH and pH adjusted to 7.0) and 4 rates of P following molar ratios P:Pb 3:5; 4.5:5; 6:5; 12:5, with assessments at 30, 60 and 311 days of incubation with Pb. All three evaluations were determined total Pb and its fractionation, by successive extractions in seven steps. They were also carried out extractions of soil equilibrium solution for determination of the major species of Pb, and P (ionic speciation) by Visual MINTEQ software, and evaluating the formation of chloropyromorphite using predictions in equilibrium chart and mineral stability field. Later we selected some treatments and made determinations by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with energy dispersive microanalysis (SEM/EDS) to certify the formation and determine some crystallographic characteristics of chloropyromorphite. The stability of Pb was evaluated in dissolution kinetics study with 0.1 mol L⁻¹ citric acid in nine steps, a total accumulated time of 1382 h. MACPb was higher in NV, with high correlation with clay content and FeDCB. The maximum retention decreased in depth in both soils. An effect of pH on the reduction of the Pb forms more bioavailable after 30 days. Over time, it has been found migration of labile forms to more stable fractions with

² *Doctoral Thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (113 p.) March, 2016.*

the addition of rates of P. At the end it was found that the Pb stabilization with P was effective. In equilibrium solution was the predominance of the free form Pb^{2+} , ranging from 70 to 99%, while P predominant $H_2PO_4^-$ form, ranging from 42 to 93%. Was no effect of applied P rates and initial pH (natural and 7.0) in reducing Pb^{2+} content in the soil solution. The application of P also changed the pH of the equilibrium solution, possibly by forming reactions chloropyromorphite (release 2 moles of H^+ for each mole of formed pyromorphite), with more pronounced effect in the highest levels of contamination (5 x MACPb). In this condition of greater availability of Pb was greater formation chloropyromorphite. All treatments were supersaturated with respect to the response surface chloropyromorphite (favorable condition for the formation of the mineral). The formation of this mineral resulted in low Pb content in the equilibrium solution. The formation of chloropyromorphite was confirmed by the appearance of reflections in 0.296 nm in all the treatments, in both soils. Chloropyromorphite crystals were identified in the sand, silt and clay soils of the two through SEM/EDS, with predominantly globular morphology. Both this soil stabilization promoted high lead ahead the addition of citric acid, especially in the NV a function of clay content and oxidic mineralogy. The phosphate addition was more effective on the stabilization of the soils ability Pb immobilizes it, especially at the highest level of contamination, demonstrating that this methodology can be used to perform a remediation protocol potential areas toxicity of Pb, at least in very clayey textural groups and medium. At the end it was found that application of P was effective in stabilizing Pb, thus forming the chloropyromorphite in all treatments, irrespective of ground contamination level, initial soil pH and P rates.

Keywords: Chloropyromorphite. Chemical equilibria. Soil remediation.

INTRODUÇÃO GERAL

O Pb é um dos elementos mais utilizados pelo homem ao longo do tempo, principalmente em função da sua maleabilidade e resistência à corrosão (Alloway, 2013). Juntamente com o Cd, Hg e As é considerado um dos metais tóxicos mais nocivos a diversos organismos vivos, inclusive ao homem. A utilização do Pb pelo homem provavelmente tenha tido início há aproximadamente 4.000 anos, quando este era obtido com a atividade de mineração, como subproduto da fusão da prata (Souza, 2012).

Entretanto, o aumento considerável da exposição ambiental deste metal pesado ocorreu após o processo de industrialização e intensificação da mineração, sobretudo no século XX, em função do seu uso junto ao petróleo nos automóveis (Paoliello & Chasin, 2001). Atualmente o Pb é considerado um dos principais contaminantes do solo em todo o mundo (Xie & Giammar, 2007a). No Brasil, há diversos sítios de contaminação, sobretudo em áreas de mineração e metalurgia de Pb, como em Santo Amaro na Bahia (Rabelo, 2010), e em Adrianópolis no Paraná, sendo este último considerado o maior passivo ambiental deste estado, além de constituir um grande problema de saúde pública devido à contaminação da população local (Melo *et al.*, 2012).

No solo o Pb ocorre naturalmente em teores baixos, variando em função do material de origem. Teores elevados normalmente estão associados a atividades antrópicas (Kabata Pendias & Pendias, 2001; Alloway, 2013). A importância do solo, no contexto da contaminação por Pb, reside na elevada afinidade deste metal aos colóides do solo, sua baixa mobilidade favorece o acúmulo em superfície (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009), o que faz do solo um importante reservatório de Pb.

Dentre os mecanismos de sorção do Pb ocorre a adsorção não específica (trocável), com o metal hidratado atraído eletrostaticamente às superfícies reativas, e a forma específica, com a troca de ligantes com os H⁺ dos grupamentos ferrol (Fe-OH) nos óxidos de Fe, silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) nos aluminossilicatos e óxidos de Al, tanto na forma monodentada como bidentada (Bargar *et al.*, 1997; Elzinga *et al.*, 2001). Quanto as formas de Pb adsorvidas, a adsorção de seus produtos de hidrólise, como o Pb(OH)⁺, formam complexos mais estáveis que na forma de íon livre Pb²⁺ (Alleoni *et al.*, 2009).

A estabilidade do Pb no solo é rígida pela mudança no pH, variação na força iônica do sistema, mudanças no potencial redox e pela formação de complexos. A sua mobilidade e biodisponibilidade no solo é ainda controlada por reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução (Kabata Pendias & Pendias, 2001; Alloway, 2013).

O efeito da elevação do pH do solo na redução do Pb em solução ocorre em função da redução de Pb na forma livre (Pb^{2+}) e formação de complexos com ânions OH^- (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009), sendo este o mecanismo primário de controle da solubilidade do Pb (Singh *et al.*, 2006). Além disso, promove a complexação com carbonatos e a adsorção não específica (Alloway, 2013), pois promove a desprotonação dos grupos funcionais pH dependentes gerando cargas negativas (aumento de CTC), reduzindo os teores solúveis.

Na solução do solo o chumbo pode estar predominantemente na forma iônica, Pb^{2+} , pouco móvel, podendo ser controlado por diversos compostos de diferentes estabilidades, tais como PbCO_3 (cerussita), $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxipiromorfita) e $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (cloropiromorfita). A cloropiromorfita é o mais estável no ambiente do solo (Lindsay, 1979). O conhecimento da elevada afinidade do Pb por fosfatos e a alta estabilidade dos complexos formados entre eles, propiciou o desenvolvimento de técnicas de imobilização química do Pb à base de fosfatos, que está sendo estudada como uma alternativa de baixo custo e alta eficácia frente a outras formas de remediação do solo (Xie & Giammar, 2007a), tais como a biorremediação, a fitorremediação ou mesmo a remoção do solo contaminado.

A formação da cloropiromorfita se dá pela precipitação do Pb e fosfato na presença de Cl. À exemplo de outros minerais, quando da supersaturação dos reagentes inicia-se a nucleação na fase líquida (homogênea), ou em superfície da fase sólida (heterogênea), como, por exemplo, na superfície de goethita (Xie & Giammar, 2007b), cristalizando com cinética extremamente rápida (Xie & Giammar, 2007a). Desta forma, após a adição de fosfato, parte do Pb biodisponível de um sítio contaminado é imobilizado na forma deste mineral (Cao *et al.*, 2003, Hashimoto *et al.*, 2009).

Atualmente diversos estudos vêm sendo conduzidos com a intenção de esclarecer a estabilização química do Pb pela adição de fosfatos (Ryan *et al.*, 2001; Cao *et al.*, 2003; Scheckel *et al.*, 2005; Bosso, 2007; Hashimoto *et al.*, 2009). Entretanto, a literatura é ainda incipiente quanto a estabilização química do Pb com adição de fosfatos, aliada ao potencial de cada solo na retenção de Pb, quando as taxas aplicadas superam a capacidade máxima de adsorção do metal, combinado ainda a mudanças de pH (ácido a neutro) e avaliações por técnicas de extrações sequenciais. Outros dados ainda pouco explorados na literatura são as relações entre a estabilidade dos fosfatos de Pb formados e a interação entre o Pb e o P na fase líquida do solo (predição da estabilidade dos fosfatos de Pb) sobretudo em solos tropicais.

Desta forma, foi conduzido um experimento em laboratório com o objetivo geral de avaliar a estabilização química do Pb pela aplicação de P e Cl e formação de cloropiromorfita em solos com texturas contrastantes. A hipótese geral deste estudo é a de que a estabilização

química de Pb, com adição de P como agente remediador, será efetiva independentemente da textura e mineralogia do solo, promovendo a formação do mineral cloropiromorfita de alta estabilidade no ambiente do solo.

Os resultados deste estudo estão apresentados e discutidos em três capítulos, contendo resumo, *abstract*, introdução, material e métodos, resultados e discussão, conclusão e literatura citada, visando responder a três principais objetivos específicos: 1) avaliar a dinâmica do Pb e suas interações com o P nas diversas frações da fase sólida do solo; 2) avaliar as mudanças ocorridas na solução do solo em função da aplicação de Pb e P; 3) comprovar a formação da cloropiromorfita e avaliar a estabilidade do mineral e sua taxa de solubilização.

LITERATURA CITADA

ALLEONI, L.R.F; MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo. Parte II, SBCS, 2009. p.70-129.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Springer Science & Business Media Dordrecht, 3.ed., 2013. 614 p.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Química de metais pesados no solo. In: MELLO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo, Parte II, SBCS, 2009. p.249-312.

BARGAR, J.R.; BROWN JR, G.E. & PARKS, G.A. Surface complexation of Pb (II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:2639-2652, 1997.

BOSSO, S.T. Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização como fosfatos. 2007. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 139p.

CAO, X.R.; MA, L.Q.; CHEN M.; SINGH S.P. & HARRIS, W.G. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution*, 122:19-28, 2003.

ELZINGA, E.J., PEAK, D. & SPARKS, D.L. Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interaction at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:2219-2230, 2001.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press., 2001. 413p.

LINDSAY, W.L. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

MELO, V.F.; ANDRADE, M.; GRASSI, M.T.; CAMPOS, M.S.; BATISTA, A.H. & FAVARETTO, N. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. *Quím. Nova*, 35:22-29, 2012.

PAOLIELLO, M.M.B. & CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. *Cadernos de Referência Ambiental*. Salvador: CRA, v. 3, n. 4, 2001.

RABELO, T.S. Estudo da contaminação remanescente de chumbo e cádmio no município de Santo Amaro – BA. 2010. Dissertação (mestrado), Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador. 128p.

RYAN, J.A.; ZHANG, P.; HESTERBERG, D.; CHOU, J. & SAYERS, D.E. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*. American Chemical Society, Washington, DC, 35:3798-3803, 2001.

SCHECKEL, K.G.; RYAN, J.A.; ALLEN, D. & LESCANO, N.V. Determining speciation of Pb in phosphate amended soils: method limitations. *Sci.Total Envir.*, 350:261-272, 2005.

SINGH, S.P.; MA, L.Q. & HENDRY, M.J. Characterization of aqueous lead removal by phosphatic clay: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 136:654-662, 2006.

SOUZA, N.R.de. Um estudo da formação e disponibilidade de piromorfita em solos contaminados com Pb e remediados com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. 2012. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalúrgica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira. 92p.

XIE, L. & GIAMMAR, D.E. Equilibrium solubility and dissolution rate of the lead phosphate chloropyromorphite. *Environmental Science & Technology*, 41:8050-8055, 2007a.

XIE, L. & GIAMMAR, D.E. Influence of phosphate on adsorption and surface precipitation of lead on iron oxide surfaces. In: BARNETT, M.O. & KENT, D.B., Editors. *Developments in Earth & Environmental Sciences*, 7, 2007b. p.349-374.

CAPÍTULO 1. RETENÇÃO E FRACIONAMENTO DE Pb EM SOLOS CONTAMINADOS E REMEDIADOS COM FOSFATOS

Autor: Daniel Ramos Pontoni

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

RESUMO

O Pb é um dos principais contaminante do solo em todo o mundo. Apesar de apresentar elevada afinidade e reatividade com os oxihidróxidos e argilominerais do solo, quando em níveis elevados faz-se necessária a remediação do solo contaminado. O presente estudo teve por objetivo avaliar a máxima retenção de Pb por dois solos com texturas contrastantes e, após serem remediados com fosfatos, verificar sua interação com o P nas diversas frações da fase sólida. Foi avaliada a capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) dos horizontes superficiais, transicionais e subsuperficiais de dois solos sobre litologias distintas: LV (arenito) e NV (basalto). Posteriormente, montou-se um experimento com o horizonte A destes solos, em esquema fatorial $2 \times 2 \times 2 \times 4$ com três repetições, sendo 2 solos, 2 níveis de contaminação de Pb, a partir dos dados obtidos da CMAPb para cada solo, 2 pH e 4 doses de P seguindo as relações molares de P:Pb de 3:5, 4,5:5, 6:5 e 12:5, com avaliações aos 30, 60 e 311 dias de incubação com Pb. Foram determinados o Pb total e seu fracionamento, por meio de extrações sucessivas em sete etapas. A CMAPb foi maior no NV, com elevada correlação com teor de argila e FeDCB. A máxima retenção decresceu em profundidade em ambos os solos. Houve efeito do pH na redução das formas de Pb mais biodisponíveis aos 30 dias. Ao longo do tempo, verificou-se a migração das formas mais lábeis para as frações mais estáveis com a adição de doses de P. Ao final constatou-se que a estabilização de Pb com P foi eficaz.

Palavras-chave: Estabilização química. CMAPb. Análise sequencial. Cloropiromorfita.

CHAPTER 1. RETENTION AND FRACTIONATION Pb IN CONTAMINATED SOIL AND REMEDIED BY PHOSPHATE

Author: Daniel Ramos Pontoni

Advisor: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

ABSTRACT

Pb is a major contaminant from the soil worldwide. Despite having high affinity and reactivity with oxyhydroxides and clay soil, when at high levels is necessary remediation of contaminated soil. This study aimed to evaluate the maximum retention of Pb by two contrasting textured soils and, after being remedied with phosphates, check your interaction with the P in the various fractions of the solid phase. It evaluated the capacity Pb adsorption (CMAPb) of the superficial, intermediate and subsurface horizons of two lithological distinct areas of soil: LV (sandstone) and NV (basalt). Later, he set up an experiment with the A horizon of these soils, factorial 2x2x2x4 with three replications and 2 soils, 2 Pb contamination levels, from the data obtained from CMAPb for each soil, 2 pH and 4 levels of P following molar ratios P: Pb 3:5, 4.5:5, 6:5 and 12:5, with assessments at 30, 60 and 311 days of incubation with Pb. The total Pb was determined and its fractionation, by successive extractions in seven steps. CMAPb was higher in NV, with high correlation with clay content and FeDCB. The maximum retention decreased in depth in both soils. An effect of pH on the reduction of Pb forms more bioavailable to 30 days. Over time, it has been found migration of labile forms to more stable fractions with the addition of doses of P. At the end it was found that the Pb stabilization with P was effective.

Keywords: *Chemical stabilization. CMAPb. Sequence analysis.; Chloropyromorphite.*

1.1. INTRODUÇÃO

O Pb é um dos principais contaminantes inorgânicos do solo, da água e de sedimentos em todo o mundo (Xie & Giammar, 2007), especialmente sob o aspecto de toxidez a saúde humana (Alloway, 2013). Diversos países, como é o caso do Brasil, têm adotado medidas de controle no uso do Pb a fim de estabelecer limites seguros no solo, acima dos quais faz-se necessário adotar medidas de intervenção para minimizar ou mesmo eliminar os riscos de toxidez ao homem (Brasil, 2009).

Embora ocorra naturalmente no solo por origem litogênica, de maneira geral em níveis muito baixos, também pode ter origem antropogênica, ou seja, resultante da deposição em solos direta ou indiretamente relacionada com atividades do homem (Nicholson *et al.*, 2003). O enriquecimento do solo com Pb vem sendo atribuído, não apenas a atividades industriais e mineradoras, mas também a aplicação de calcário, lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, resíduos industriais, pesticidas, a aterros sanitários e deposição atmosférica (Kabata Pendias & Pendias, 2001; Alloway, 2013).

A forte adsorção do Pb faz do solo um importante reservatório, atuando não apenas como dreno, mas também como fonte, uma vez que sua estabilidade é regida pela mudança no pH, variação na força iônica do sistema, mudanças no potencial redox e pela formação de complexos estáveis. A sua mobilidade e biodisponibilidade no solo é controlada por reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução e, por formação de complexos solúveis (Kabata Pendias & Pendias, 2001; Alloway, 2013).

O pH é um dos principais reguladores da retenção do Pb no solo. Quando é aumentado ocorre um incremento na capacidade do solo em reter o metal de forma não específica (aumento da CTC) (Jiang *et al.*, 2012). A adsorção por esfera externa depende mais dos minerais da fração argila com cargas estruturais (como as esmectitas) e dos colóides com cargas dependentes de pH com baixo ponto de carga zero (pHPCZ por volta de 4), como a matéria orgânica e filossilicatos 1:1. Já os óxidos de Fe e Al, que apresentam pHPCZ entre 7 e 9, para valores de pH inferiores a essa faixa apresentam predomínio de cargas positivas (CTA). A maior protonação dos grupos ferrol e aluminol ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ e $-\text{AlOH}_2^{+0,5}$) favorece a troca de ligantes (Pb^{2+} por H^{2+} ou $\text{Pb}(\text{OH})^+$ por H^+) e a adsorção por esfera interna nos óxidos de Fe e Al (Alleoni *et al.*, 2009). As ligações por esfera interna possuem forte caráter covalente e são mais estáveis ambientalmente que as ligações eletrostáticas na dupla camada difusa (esfera externa) (Ma *et al.*, 2010; Gu *et al.*, 2014; Bargar *et al.*, 1997; Elzinga *et al.*, 2001).

Portanto, o solo exerce uma importante função de filtro ambiental (Larson & Pierce, 1991; Karlen *et al.*, 1997), sobretudo devido a capacidade de retenção de poluentes e metais promovida pelas superfícies reativas (Bargar *et al.*, 1997; Ma *et al.*, 2010; Gu *et al.*, 2014), nos seus diferentes compartimentos (Cao *et al.*, 2003; Kummer *et al.*, 2011). Para cada solo há uma capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb). A CMAPb tem grande variabilidade em função da granulometria, de atributos químicos e mineralógicos de cada solo. Valores de CMAPb para solos altamente intemperizados em condições tropicais podem variar de 1.100 a 19.000 mg kg⁻¹ (Pierangeli *et al.*, 2001), até mais de 300.000 mg kg⁻¹ em Criosolos com influência ornitogênica na Antártica (Mendonça *et al.*, 2013).

Para imobilizar o Pb potencialmente disponível (principalmente as formas em solução e adsorvidos por esfera externa), estudos utilizando técnicas de estabilização química do Pb, através da adição de fosfatos, têm crescido nos últimos anos (Ryan *et al.*, 2001; Cao *et al.*, 2003; Scheckel *et al.*, 2005; Bosso, 2007). O Pb biodisponível, em contato com fosfatos e o íon cloreto, promovem a formação de um fosfato de elevada estabilidade no solo, a cloropiromorfita (Lindsay, 1979).

As diferentes frações em que o Pb se encontra, bem como sua biodisponibilidade em solos têm sido avaliadas por meio de seu fracionamento sequencial (Cao *et al.*, 2003). O uso de extrações seletivas sequenciais permite a quantificação do elemento ligado a formas de maior labilidade, como solúvel, trocável e precipitados como carbonatos. As formas de maior estabilidade podem ser divididas nos seguintes compartimentos: complexadas à matéria orgânica, formando complexos de esfera interna nos óxidos de Fe, Al e Mn e aluminossilicatos, e, por fim, as formas residuais, oclusas na estrutura cristalina (Cao *et al.*, 2003; Kummer *et al.*, 2011). O aumento da fração residual associado a redução das frações biodisponíveis, após a adição de fosfatos, têm sido atribuídos à formação de cloropiromorfita (Ryan *et al.*, 2001).

Entretanto, não há na literatura estudos que combinem o potencial de cada solo na retenção do Pb através da CMAPb, aliado a técnicas de estabilização química com adição de fosfatos, avaliando a retenção, imobilização e estabilização do Pb por meio de técnicas de extrações sequenciais. O presente estudo teve por objetivo avaliar a máxima retenção de Pb por dois solos com materiais de origem e textura contrastante, remediados pela adição de fosfatos e verificar a interação do Pb nas diversas frações da fase sólida dos solos por meio de extrações seletivas e sequenciais.

1.2. MATERIAL E MÉTODOS

1.2.1. Caracterização dos Solos

Foram coletadas 3 kg de amostras deformadas dos horizontes diagnósticos superficiais e subsuperficiais, além de um horizonte transicional, de dois solos de regiões geologicamente distintas do Terceiro Planalto Paranaense (Figura 1).

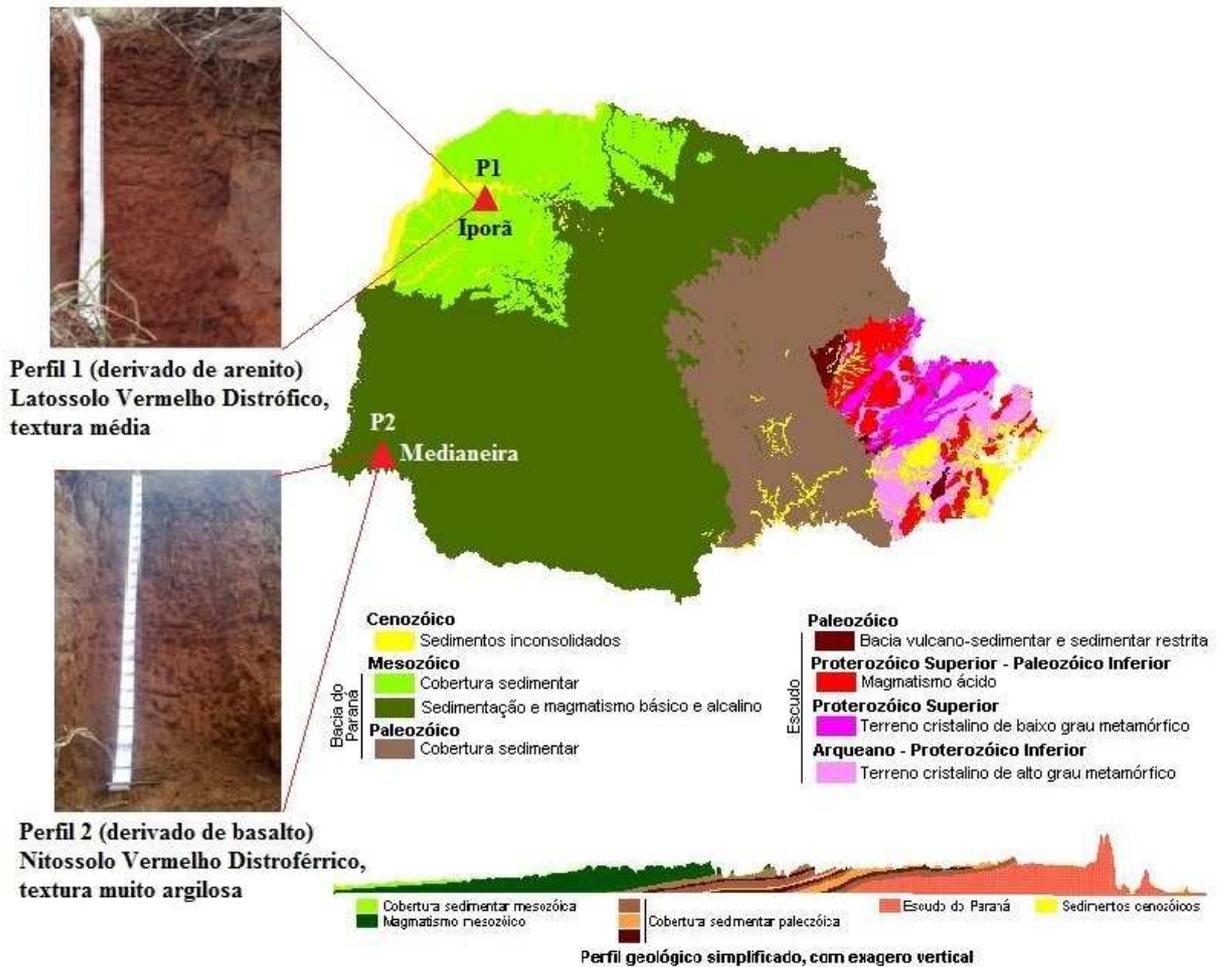


Figura 1. Localização esquemática do Latossolo Vermelho (LV) derivado de arenito da Formação Caiuá, localizado em Iporã-PR (P1), e do Nitossolo Vermelho (NV) derivado de basalto da Formação Serra Geral, localizado em Medianeira-PR (P2). Figura adaptada das principais unidades geológicas do Paraná (MINEROPAR, 2001).

Foram selecionados os horizontes Ap1 (0-15 cm), AB (30-55 cm) e Bw1 (70-90 cm) do Latossolo Vermelho Distrófico (LV) de textura média (desenvolvido de arenito, Formação Caiuá), localizado a 30 m da rodovia PR 272, coordenadas 22J 219631 m E 7338875 m N, no município de Iporã-PR. Do Nitossolo Vermelho Distroférico (NV), de textura muito argilosa (desenvolvido de basalto, Formação Serra Geral), localizado a 20 m da rodovia PR 495 entre Medianeira e Serranópolis do Iguaçu, coordenadas 22J 793971 m E 7197356 m N, no

município de Medianeira-PR, foram selecionados os horizontes A (0-30 cm), Bt1 (30-115 cm) e Bt2 (115-170 cm).

1.2.2. Caracterização Física (granulometria), Química e Mineralógica dos Solos

As amostras deformadas de cada solo foram secas ao ar e passada em peneira de 2 mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA). A análise textural foi realizada pelo método da pipeta, a densidade aparente foi determinada com anel de aço (Kopecky) e a umidade na capacidade de campo (CC) foi obtida através do aparelho mesa de tensão a 60 cm de altura (EMBRAPA, 2011). As análises químicas realizadas foram: pH em água, pH em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} e pH em KCl 1 mol L^{-1} relação 1:2,5 (solo:solução) determinado com pHgâmetro digital; pH SMP e $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ (obtido através da correlação com o índice de SMP) segundo Raij & Quaggio (1983); teores trocáveis de Ca^{2+} , Mg^{2+} extraídos com KCl 1 mol L^{-1} e determinação por espectrofotometria de absorção atômica (EAA); Al^{3+} extraído com KCl 1 mol L^{-1} e determinação por titulação com fenolftaleína e Na(OH) 0,1 mol L^{-1} ; teores disponíveis de P e trocáveis de K^+ extraídos com solução de H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} e HCl 0,025 mol L^{-1} (Mehlich-1), determinados por colorimetria e fotometria de chama, respectivamente. As análises do C-total foram efetuadas por digestão via seca, por meio do aparelho VARIO EL III - Elementar[®]. A partir dos resultados dos parâmetros físicos e químicos foram calculadas a CTC pH 7,0 (valor T), saturação por Al, saturação de bases (valor V), ΔpH (pH e atividade da fração argila (EMBRAPA, 2011; EMBRAPA, 2013). O Pb total foi obtido pelo método 3052 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1996) conforme detalhes apresentados no item 1.2.6., determinado por EAA (Tabela 1).

Após a dispersão das amostras de TFSA com NaOH 0,2 mol L^{-1} , oxidação da matéria orgânica (MO) em banho Maria a 70 °C com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 % (v/v), a fração areia foi retida em peneira de malha de 0,05 mm e as frações silte + argila foram coletadas e a fração mais fina separada por sedimentação com base na lei de Stocks (Jackson, 1979). Para determinar os teores e a composição química dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade e óxidos de Fe mais cristalinos na fração argila foram utilizadas uma extração com oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} , pH 3,0 (OA) (Mckeague, 1978) e quatro extrações com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), respectivamente, conforme detalhes apresentados por Melo *et al.* (2001). Os teores de Fe foram determinados por colorimetria pelo método da ortofenantrolina (Tabela 1).

Tabela 1. Atributos físicos, químicos e mineralógicos dos três horizontes nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Atributos		LV (derivado de arenito)			NV (derivado de basalto)		
		Ap1	AB	Bw1	A	B1	B2
pH	CaCl ₂	5,0	4,8	4,8	5,0	5,3	5,4
pH	H ₂ O	5,7	6,1	5,9	5,8	6,0	5,1
pH	KCl	4,9	4,8	4,9	4,9	4,8	4,3
ΔpH	KCl-H ₂ O	-0,8	-1,2	-1,0	-0,6	-1,0	-1,0
pH	SMP	6,1	6,0	7,0	6,6	6,7	6,6
Ca	(cmol _c dm ⁻³)	6,0	0,9	0,6	3,0	1,9	4,7
Mg	(cmol _c dm ⁻³)	2,1	0,5	0,1	0,6	1,0	1,5
K	(cmol _c dm ⁻³)	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4
Valor S	(cmol _c dm ⁻³)	8,5	1,6	0,8	3,7	3,0	6,6
Al	(cmol _c dm ⁻³)	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
H + Al	(cmol _c dm ⁻³)	4,6	3,0	2,4	3,2	3,0	3,2
CTC pH 7,0	(cmol _c dm ⁻³)	13,1	4,6	3,2	6,9	6,0	9,8
Valor V	(%)	64,8	34,4	23,8	53,4	49,7	67,2
Sat. Al	(%)	1,2	11,3	21,1	0,0	0,0	0,0
P	(mg kg ⁻¹)	7,0	2,3	0,3	2,4	1,5	1,0
C (total)	(g kg ⁻¹)	6,2	2,4	1,5	23,8	7,6	3,9
Pb (total)	(mg kg ⁻¹)	21,1	14,0	15,5	4,5	2,7	3,5
Areia	(g kg ⁻¹)	325,0	825,0	850,0	37,0	75,0	250,0
Silte	(g kg ⁻¹)	363,0	100,0	50,0	225,0	75,0	250,0
Argila	(g kg ⁻¹)	313,0	75,0	100,0	738,0	850,0	500,0
Umidade (cc)	(g g ⁻¹)	15,6	14,8	17,4	35,2	40,4	42,2
Densidade	(g cm ⁻³)	1,3	1,5	1,3	1,1	1,1	1,0
Ativ Argila	(cmol _c dm ⁻³)	41,7	60,9	31,5	9,3	7,0	19,5
Fe ₂ O ₃ OA	(g kg ⁻¹)	3,5	3,2	1,5	3,5	4,2	3,1
Fe ₂ O ₃ DCB	(g kg ⁻¹)	48,2	46,2	46,8	90,4	72,2	71,9
Feo/Fed	(g kg ⁻¹)	0,07	0,07	0,03	0,04	0,06	0,04
Fe ₂ O ₃ Cristalino	(g kg ⁻¹)	44,7	43,0	45,3	86,9	68,0	68,7
Fe ₂ O ₃ OA /Cristalino	(g kg ⁻¹)	0,08	0,07	0,03	0,04	0,06	0,05

C = carbono orgânico total; Valor V = saturação por bases; P = P extraído por Mehlich I; Fe₂O₃ OA = teor de óxidos de Fe amorfos extraídos com oxalato de amônio; Fe₂O₃ DCB = Teor total de óxidos de Fe extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato; Feo/Fed: relação entre Fe₂O₃ OA (Fe amorfo) pelo Fe₂O₃ DCB (Fe total); Fe₂O₃ Cristalino = teor de óxidos de Fe cristalinos; Fe₂O₃ OA/Cristalino = relação entre óxidos de Fe amorfos e cristalinos.

1.2.3. Determinação da Capacidade Máxima de Adsorção de Pb (CMAPb) dos Solos

Selecionou-se amostras dos horizontes diagnósticos dos dois solos em estudo (Tabela 1). Foram pesadas aproximadamente 0,3000 g de TFSA de cada horizonte, em triplicata, em tubos de polietileno de 100 mL. As amostras foram suspensas em 30 mL de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,45 mmol L⁻¹, preparada em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ pH 5,0. As amostras ficaram em contato com a solução por 72 horas (h), alternando-se 12 h de repouso e 12 h sob agitação (Pierangeli *et al.*, 2001; Poggere, 2014). Após este período, as soluções foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para leitura de Pb e o resíduo pesado para determinação da massa de solução retida. Posteriormente, foi adicionado ao resíduo 30 mL da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,45 mmol L⁻¹ em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5 mmol L⁻¹ pH 5,0, repetindo o processo de agitação e repouso, centrifugação e coleta do sobrenadante para leitura de Pb. Este procedimento foi repetido até que o incremento na adsorção fosse inferior a 2 %. A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre o Pb adicionado e o remanescente na solução de equilíbrio após cada série de reação, sendo a adsorção máxima (CMAPb) o resultado da soma das quantidades adsorvidas em cada série (Poggere, 2014).

1.2.4. Experimento de Contaminação dos Solos com Pb e Remediação Através da Estabilização Química com Fosfato

A partir dos dados da CMAPb foi montado um experimento utilizando o horizonte A dos dois solos. Foram coletados cerca de 50 kg de amostra deformada do horizonte A do LV (derivado de arenito) e do NV (derivado de basalto). As amostras deformadas de solo foram secas ao ar e passadas em peneira de nylon com malha de 2 mm para obter a TFSA.

1.2.5. Instalação do Experimento, Tratamentos e Delineamento Experimental

As amostras de TFSA (550 g) do horizonte A de cada solo foram acondicionados em sacos plásticos de 2,3 dm⁻³, que constituíram as unidades experimentais. O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições em esquema fatorial 2x2x2x4 sendo dois solos, dois níveis de pH (natural e 7,0) (Tabela 1), duas doses de Pb e quatro doses de P, avaliados aos 30, 60 e 311 dias de incubação, totalizando 96 unidades experimentais (Tabela 2).

Tabela 2. Tratamentos em função das doses de Pb (capacidade máxima dos solos de adsorção de Pb - CMAPb) e P e valores de pH nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Tratamento	Solo	Dose de Pb (x*CMAPb)	pH	Dose de P Relação molar (P:Pb)	Nº repetições
T1	LV (arenito)	Pb (1xCMAPb)	Natural	3:5	3
T2				4,5:5	3
T3				6:5	3
T4				12:5	3
T5			3:5	3	
T6			4,5:5	3	
T7			6:5	3	
T8			12:5	3	
T9		3:5	3		
T10		Natural	4,5:5	3	
T11		6:5	3		
T12		12:5	3		
T13		Pb (5xCMAPb)	3:5	3	
T14		4,5:5	3		
T15		6:5	3		
T16		12:5	3		
T17	3:5	3			
T18	Natural	4,5:5	3		
T19	6:5	3			
T20	12:5	3			
T21	Pb (1xCMAPb)	3:5	3		
T22	4,5:5	3			
T23	6:5	3			
T24	12:5	3			
T25	NV (basalto)	3:5	3		
T26	4,5:5	3			
T27	Natural	6:5	3		
T28	12:5	3			
T29	Pb (5xCMAPb)	3:5	3		
T30	4,5:5	3			
T31	6:5	3			
T32	12:5	3			

*CMAPb – capacidade máxima de adsorção de Pb.

Para cada solo (48 recipientes plásticos), 24 unidades experimentais receberam como fonte de corretivo calcário em dose necessária para elevar o pH em água para 7,0, obtida através da curva de elevação de pH para esses solos, por meio de ensaio de incubação com doses crescentes de CaCO_3 . O corretivo foi aplicado 30 dias antes da incubação com Pb. Durante todo o experimento a umidade do solo foi mantida à 90 % da capacidade de campo (CC) (Tabela 1) a fim de propiciar a continuidade das reações nos solos.

As duas doses de Pb, aplicadas na forma de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, foram definidas em função da determinação prévia da capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) das amostras (Item 1.2.3), a fim de promover níveis de contaminação equivalentes para cada solo, em função das particularidades inerentes a cada um deles, sendo: dose equivalente a CMAPb (1 x CMAPb)

obtida para cada solo, simulando um nível de contaminação que promove a saturação da sorção de Pb e, outra dose, equivalente a cinco vezes a CMAPb (5 x CMAPb), simulando a supersaturação da sorção de Pb (elevada contaminação dos solos) (Tabela 3).

Tabela 3. Doses aplicadas de Pb, P e Cl no horizonte A dos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Dose de Pb (1 x CMAPb) mg kg ⁻¹	Doses de P ⁽¹⁾				Dose de Cl (1 x CMAPb) mg kg ⁻¹	Dose de Pb (5 x CMAPb) mg kg ⁻¹	Doses de P ⁽¹⁾				Dose de Cl (5 x CMAPb) mg kg ⁻¹
	Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4			Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4	
Latossolo Vermelho Distrófico											
1.580,1	141,7	212,6	283,4	566,9	54,1	7.900,3	708,6	1.062,9	1.417,2	2.834,4	270,4
Nitossolo Vermelho Distroférrico											
9.429,5	845,8	1.268,6	1.691,5	3.383,0	322,7	47.147,3	4.228,8	6.343,1	8.457,5	16.915,0	1.613,4

⁽¹⁾ As doses de P seguiram a proporção molar de P:Pb de: Dose 1= 3:5; Dose 2= 4,5:5; Dose 3= 6:5; Dose 4= 12:5.

Após 30 dias de incubação com as doses de Pb foram retiradas 120 g de amostra para determinações e procedeu-se a aplicação de quatro doses de P e uma de Cl, respeitando minimamente a relação molar da cloropiromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl). Procurou-se a formação desse fosfato de chumbo de elevada estabilidade no solo (Lindsay, 1979), a fim de viabilizar e proporcionar a estabilização do Pb. As doses seguiram a relação molar de P:Pb:Cl de 3:5:1 (relação real da cloropiromorfita); 4,5:5:1; 6:5:1; e 12:5:1, na forma de KH₂PO₄ e NaCl dissolvidas em solução, respectivamente (Tabela 3). O aumento das doses de P visou favorecer a formação da cloropiromorfita.

Aos 60 e 311 dias após a adição de Pb (30 e 281 dias após a adição de P) foram realizadas novas retiradas de 120 g de solo de cada unidade experimental para avaliações químicas.

1.2.6. Teor Total e Fracionamento Sequencial de Pb nos Solos

Para a análise total de Pb utilizou-se o método 3052 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 1996). Ácidos com elevada pureza foram usadas nas extrações PA® (Merck) e todos os extratos foram filtrados com um filtro de papel lenta (Macherey Nagel®). Foram tomadas aproximadamente 0,3000 g de amostra de solo seco, colocadas em frascos de reação de 80 mL, com 4 mL de HNO₃ concentrado, 3 mL de HF concentrado e 1 mL de H₂O₂ 30% (v/v). Os tubos foram submetidos a irradiação de microondas (Mars Xpress 6, CEM) durante 5,5 min para atingir 180 ° C, obtendo-se uma pressão máxima de 16 atm durante 4,5 min (tempo total de 10 min = rampa + digestão), sob temperatura e pressão constantes. Após filtragem, determinou-se os teores de Pb em EAA. Este procedimento foi realizado aos 30, 60 e 311 dias de incubação com Pb (0, 30 e 281 dias de incubação com P).

A análise sequencial (fracionamento químico) de Pb dos solos foi realizado com base no método descrito por Mann & Ritchie (1993) e Gomes *et al.* (1997) com adaptações (Tabela 4).

Tabela 4. Fração, extrator, relação solo:solução e condições de extração do fracionamento sequencial de Pb das amostras de solo avaliadas aos 30, 60 e 311 dias de incubação com Pb (0, 30 e 281 dias de incubação com P).

Fração	Extrator	Solo:Solução (g:mL)	Condições de Extração
Solúvel	H ₂ O	2:10	Agitação por 30 min; centrifugação a 3500 rpm por 10 min; lavagem do resíduo.
Trocável ⁽¹⁾	Ca(NO ₃) ₂ 0,5 mol L ⁻¹	2:20	Agitação por 60 min; centrifugação a 3500 rpm por 10 min; lavagem do resíduo com 30 mL de (NH ₄) ₂ CO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ .
Precipitado ⁽²⁾	HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹	2:20	Agitação por 60 min; centrifugação a 3500 rpm por 10 min; lavagem do resíduo com 30 mL de (NH ₄) ₂ CO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ .
Matéria Orgânica ⁽³⁾	H ₂ O ₂ 30% (v/v) + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹	2:20	Repouso por 60 min; banho-maria a 80 °C por 120 min; centrifugação a 3500 rpm por 10 min; lavagem do resíduo com 30 mL de (NH ₄) ₂ CO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ .
Óxidos de Fe e Mn ⁽⁴⁾	oxalato de amônio 0,2 mol L ⁻¹ + ác. oxálico 0,2 mol L ⁻¹ + ác. ascórbico 0,1 mol L ⁻¹	2:40	Agitação por 240 min no escuro; centrifugação a 3500 rpm por 10 min; lavagem do resíduo com 30 mL de (NH ₄) ₂ CO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ .
Gibbsita e Caulinita (Gb + Ct) ⁽⁵⁾	NaOH 1,25 mol L ⁻¹	2:40	Banho-maria a 80 °C por 60 min; centrifugação a 3500 rpm por 10 min; lavagem do resíduo com 30 mL de (NH ₄) ₂ CO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ .
Residual	HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ + HF concentrado + H ₂ O ₂ 30% (v/v)	0,3:8	Digestão em forno microondas a 200 °C; filtração.

⁽¹⁾ Adsorção de esfera externa. ⁽²⁾ Precipitado na forma de carbonatos. ⁽³⁾ Ocluso ou adsorção de esfera interna nos colóides orgânicos. ⁽⁴⁾ Ocluso ou adsorção de esfera interna nos óxidos de Fe e Mn. ⁽⁵⁾ Ocluso ou adsorção de esfera interna nos óxidos de Al cristalinos e minerais secundários filossilicatados (1:1).

Todos os extratores foram feitos com água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25 °C - Millipore Direct-Q System). Foram tomados 2,000 g de amostra de solo seca em estufa (40 °C por 12 h) em tubos de centrifuga de 100 mL. Para controlar a redução de massa das amostras durante as extrações sequenciais os resíduos parciais foram lavados para remoção do excesso de sais

com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e água ultrapura e pesados após secagem em estufa ($40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h). Os dados do controle de massa foram utilizados para corrigir os teores obtidos em cada etapa, considerando-se a perda de massa de uma etapa para a outra. Os teores de Pb em todos os extratos foram determinados em EAA. Este procedimento foi realizado aos 30, 60 e 311 dias de incubação com Pb (0, 30 e 281 dias de incubação com P).

1.2.7. Análises Estatísticas

A CMAPb e os atributos químicos e físicos dos solos foram submetidos à análise multivariada, através da determinação dos componentes principais (ACP). Esta análise teve como objetivo explorar agrupamentos, fatores principais responsáveis pela variabilidade dos dados em cada solo. A análise multivariada foi realizada utilizando o programa CANOCO versão 4.5 (Ter Braak & Smilauer, 2002).

Os dados da análise de fracionamento sequencial e da análise total foram analisados estatisticamente pelo programa ASSISTAT Versão 7.5 beta (2010), fazendo-se a análise de homogeneidade através do teste de Bartlett, análise de variância e análise de regressão.

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1. Capacidade Máxima de Adsorção de Pb (CMAPb)

Os menores valores de CMAPb foram encontrados no LV, com menores variações entre os horizontes, de 1.115 a 1.580 mg kg⁻¹, enquanto para o NV os teores apresentaram maiores variações, de 1.743 a 9.429 (Tabela 5). Teores mais elevados foram observados no horizonte superficial, decrescendo em profundidade em ambos os solos. A diferença entre os teores dos solos avaliados está relacionada ao material de origem, uma vez que o LV foi desenvolvido sobre rocha sedimentar psamítica, enquanto o NV é derivado de basalto, rocha com predomínio de minerais ferro-magnesianos, refletindo em textura e mineralogia contrastante destes solos (Tabela 1). A sorção de metais, como o Pb²⁺, está associada não apenas à quantidade das frações colidais (Kabata Pendias & Pendias, 2001), mas também com a qualidade dos compostos húmicos e dos minerais da fração argila.

Tabela 5. Resultados da avaliação da capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb) em três horizontes dos solos LV (Latosolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Horizonte	CMAPb	
	mg kg ⁻¹	mmol kg ⁻¹
Perfil 1 - LV derivado de Arenito		
Ap1	1.580,06	7,6
AB	1.128,74	5,4
Bw1	1.115,87	5,4
Perfil 2 - NV derivado de Basalto		
A	9.429,47	45,4
B1	3.329,41	16,0
B2	1.743,72	8,4

Os resultados estão condizentes com os valores de CMAPb na TFSA obtidos por outros autores trabalhando em regiões tropicais e subtropicais. Valores entre 1.115 a 19.465 mg kg⁻¹ de CMAPb em horizontes superficiais de 19 Latossolos de grande representatividade das regiões do Brasil foram encontrados por Pierangeli *et al.* (2001). Menores variações, entre 1.431 a 1.659 mg kg⁻¹, foram observadas no horizonte A em quatro Latossolos em diferentes regiões do estado de Minas Gerais, avaliadas por meio de isothermas de Langmuir (Linhares *et al.*, 2009). Para Criossolos na Antártica valores muito superiores de CMAPb,

variando de 163.653 a 411.327 mg kg⁻¹, foram resultado da influência ornitogênica e principalmente da expressiva presença de minerais amorfos na fração argila (Poggere, 2014).

O decréscimo da CMAPb verificado em profundidade em ambos os solos está associado ao aumento do teor de areia e decréscimo de C e argila (Tabela 1). No perfil do LV a redução da CMAPb em profundidade acompanhou a redução no teor de carbono ao longo do perfil. O horizonte mais argiloso foi o Bt1 do NV, contudo a sua CMAPb foi quase três vezes inferior em relação ao horizonte A do mesmo solo. O horizonte Bt1 apresentou teores máximos de Fe₂O₃, o que indica maiores teores de óxidos de Fe e maior capacidade de adsorção específica de Pb. Redução na capacidade de adsorção de Pb em profundidades também foi observada em horizontes A e B de cinco solos de diferentes regiões de Minas Gerais, exceto para um Latossolo Vermelho Perférico, cujo teor elevado de óxidos cristalinos e amorfos de Fe e Al foi mais elevado no horizonte B (Linhares *et al.*, 2009).

A análise de componentes principais (ACP) com as características químicas e físicas dos horizontes dos solos demonstrou que os dois primeiros componentes principais explicaram 78 % da variabilidade dos dados (CP1 = 51 % e CP2 = 27 %) (Figura 2). O segundo eixo da componente principal mostrou a clara divisão das amostras dos horizontes Ap1, AB e Bw1 (LV) no quadrante negativo e as amostras dos horizontes A, B1 e B2 no quadrante positivo (NV). As amostras do NV apresentaram maiores teores de argila (vetor ascendente e mais próximo das amostras dos horizontes A e B1) e os horizontes do LV maiores teores de areia (vetor descendente e mais próximas das amostras AB e Bw1). Houve alta correlação positiva entre a CMAPb e os teores de argila e de óxidos de ferro cristalinos (FeC). A elevada correlação da CMAPb com o FeDCB é devida ao predomínio de óxidos cristalinos entre os minerais extraídos pelo DCB. Os maiores valores de CMAPb dos dois primeiros horizontes do NV foram determinados também pela natureza oxidica da fração argila. Correlação positiva significativa da CMAPb com a área superficial específica (ASE), teor de argila, FeDCB, FeOA e CTC a pH 7,0 ocorrem em Latossolos de diferentes regiões do Brasil (Pierangeli *et al.*, 2001).

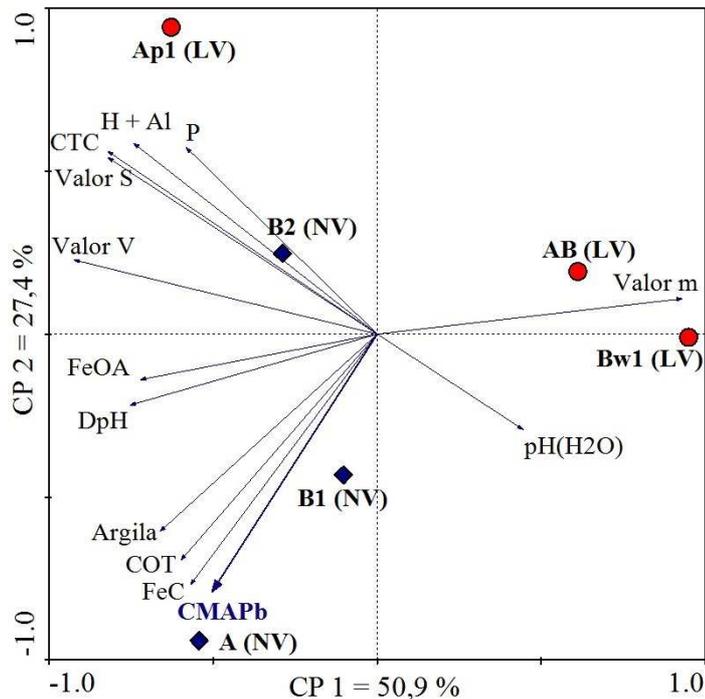


Figura 2. Análise de componentes principais (ACP) usando como variáveis de resposta (dependentes) os dados físico-químicos e CMAPb dos solos. CP: componente principal; (◆): amostras dos horizontes Ap1, AB e Bw1 do Latossolo Vermelho; (●): amostras dos horizontes A, B1 e B2 do Nitossolo Vermelho. COT: carbono orgânico total; Fe OA: ferro amorfo; Fe C: ferro cristalino; Valor m: saturação por alumínio; pH (H₂O): pH em água; Valor V: saturação por bases; CTC = capacidade de troca catiônica a pH 7,0.

A correlação negativa da CMAPb com os teores de areia no LV indica a menor capacidade deste solo em reter o Pb em função da menor quantidade de carga e ASE. A CTC é diretamente proporcional a ASE do solo (Alleoni *et al.*, 2009).

A elevada correlação entre CMAPb e o FeC refere-se a grande quantidade de óxidos de Fe (principalmente hematita) na fração argila deste solo derivado de rocha rica em minerais ferro-magnesianos. Os óxidos de Fe promovem a estabilização do Pb²⁺ por meio de ligações covalentes por troca de ligantes nos grupamentos ferrol (Bargar *et al.*, 1997). Devido à alta estabilidade destas ligações, solos com elevados teores de óxidos na fração argila apresentam uma condição favorável sob o ponto de vista ambiental de retenção de Pb.

A superfície dos óxidos de Fe e Al apresentam seletividade para metais, que aumenta quanto maior for a eletronegatividade e capacidade do metal em se hidrolisar. O Pb é o elemento de maior seletividade para óxidos de Fe amorfo e hematita (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009). No presente estudo, o Pb foi o único metal adicionado em grande quantidade, elevando a força iônica da solução e seletividade com a superfície dos óxidos.

Não foi observada correlação na ACP entre a CMAPb e a CTC a pH 7,0 (Valor T), à exemplo de outros estudos avaliando a CMAPb (Linhares *et al.*, 2009). A elevada correlação com FeDCB e ausência de correlação com a CTC pH 7,0 reflete a preferência do Pb em formar ligações covalentes de esfera interna, enquanto a CTC expressa apenas as cargas superficiais negativas, importantes para formar ligações eletrostáticas. Entretanto, o Pb, enquanto íon determinante de potencial (IDP), forma ligações de esfera interna independentemente das cargas do solo. O que significa que não está totalmente correto afirmar que quanto maior a CTC maior a capacidade de adsorção de Pb, pois a retenção máxima do metal só pode ser medida pela avaliação da CMAPb, na qual é considerada também a adsorção específica.

1.3.2. Fracionamento Sequencial de Pb nas Amostras do Experimento de Estabilização Química com P

A primeira avaliação, aos 30 dias, teve o objetivo de verificar o efeito do pH (natural e 7,0) sobre os atributos dos solos na dinâmica do Pb, sem aplicação de fosfatos, em dois cenários de elevada contaminação (1 e 5 x CMAPb) (Tabela 6 e Figura 3). Houve interação entre solos e doses de Pb em todas as frações, exceto na residual, indicando o comportamento diferenciado de cada solo em função dos diferentes níveis de contaminação.

Para o Pb ligado às formas mais lábeis e de maior mobilidade e reatividade ambiental (frações solúvel e trocável) houve acréscimo com o aumento dos níveis de contaminação (doses de Pb). Os teores das frações solúveis e trocáveis decresceram com o aumento do pH nos dois solos apenas nas menores doses de Pb (1 vez CMAPb), com efeito mais pronunciado no LV. A redução da participação destas frações indicam que a elevação do pH do solo fez com que o Pb migrasse para fases menos solúveis (tratamentos 5 a 8 e 17 a 24), por meio de reações de precipitação com fosfatos e OH⁻ e carbonatos (fração PRE) mas, principalmente, promovesse o aumento da adsorção em oxidróxidos e argilominerais que apresentam cargas pH-dependentes (Melo *et al.*, 2008; Alloway, 2013).

Em estudo avaliando o efeito da elevação do pH na disponibilidade de metais, Melo *et al.* (2008) verificaram a redução de 71 % dos teores trocáveis de Pb com a elevação do pH de 4,3 para 7,0. Conseqüentemente, os autores observaram o aumento do Pb nas frações mais estáveis, com elevação de até 40 % do Pb ligado a óxidos de Fe, dentre as frações mais estáveis.

Tabela 6. Teores médios de Pb total e teores médios obtidos nas extrações sequenciais dos 32 tratamentos aos 30 dias de incubação com Pb (sem adição de P) nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Solo	Tratamento	Pb Total	Solúvel	Trocável	Precipitado	Matéria orgânica	Óx. Fe	Gibbsita e caulinita	Residual
LV	1 (1xCMAPb; pH natural)	1.526,3	18,6	308,6	324,9	86,0	164,6	14,8	12,2
	2 (1xCMAPb; pH natural)	1.655,3	18,0	288,4	408,3	81,7	159,0	16,2	15,2
	3 (1xCMAPb; pH natural)	1.697,4	18,2	244,2	341,6	91,2	173,1	15,3	10,9
	4 (1xCMAPb; pH natural)	1.662,3	18,0	237,5	224,7	85,2	161,7	12,8	10,5
	5 (1xCMAPb; pH 7,0)	1.832,3	2,0	48,6	582,7	107,0	181,6	22,2	26,6
	6 (1xCMAPb; pH 7,0)	1.825,4	2,0	49,9	534,2	105,5	189,5	26,6	28,6
	7 (1xCMAPb; pH 7,0)	1.656,6	1,8	43,9	520,6	113,7	175,5	21,0	33,7
	8 (1xCMAPb; pH 7,0)	2.042,4	2,2	46,0	444,8	114,3	174,1	24,2	25,3
	9 (5xCMAPb; pH natural)	8.568,0	5.164,4	1.371,1	1.812,8	141,4	201,2	66,9	60,6
	10 (5xCMAPb; pH natural)	9.096,4	5.248,3	1.303,1	1.685,8	130,9	216,9	62,6	74,7
	11 (5xCMAPb; pH natural)	8.528,1	4.843,7	1.492,6	1.828,9	122,0	207,1	70,2	66,5
	12 (5xCMAPb; pH natural)	8.498,5	5.070,1	1.455,4	1.504,2	116,0	203,5	67,9	70,2
	13 (5xCMAPb; pH 7,0)	8.002,9	3.238,6	1.372,7	1.367,1	180,1	224,0	159,4	118,7
	14 (5xCMAPb; pH 7,0)	7.472,0	3.807,9	1.328,0	1.426,2	199,7	196,7	165,6	94,9
	15 (5xCMAPb; pH 7,0)	8.948,3	3.791,0	1.306,2	1.337,1	183,3	182,6	166,6	148,0
	16 (5xCMAPb; pH 7,0)	8.710,2	3.749,8	1.280,3	1.143,1	172,0	196,6	123,6	105,0
NV	17 (1xCMAPb; pH natural)	7.310,3	446,7	2.899,7	3,3	20,5	20,9	148,0	7.507,8
	18 (1xCMAPb; pH natural)	7.921,8	440,8	2.759,3	2,8	20,1	16,0	146,6	7.804,3
	19 (1xCMAPb; pH natural)	7.815,8	456,4	2.786,6	2,9	19,1	13,9	153,4	7.785,3
	20 (1xCMAPb; pH natural)	7.505,1	561,4	2.793,0	2,5	20,8	15,2	122,5	6.617,5
	21 (1xCMAPb; pH 7,0)	7.756,4	105,4	1.578,0	3,7	24,1	23,8	195,5	6.021,0
	22 (1xCMAPb; pH 7,0)	7.807,8	112,4	1.651,6	4,3	21,8	21,5	190,8	7.191,8
	23 (1xCMAPb; pH 7,0)	8.079,7	104,2	1.230,6	3,8	23,8	22,2	196,9	5.986,0
	24 (1xCMAPb; pH 7,0)	7.657,7	94,9	1.015,8	4,4	23,3	24,0	193,0	6.399,8
	25 (5xCMAPb; pH natural)	42.262,9	19.702,7	8.261,9	5,8	25,5	24,0	251,9	5.532,2
	26 (5xCMAPb; pH natural)	38.382,6	22.378,1	8.226,6	6,9	29,8	26,2	237,3	5.569,7
	27 (5xCMAPb; pH natural)	39.960,2	23.127,3	8.429,0	5,8	25,8	25,0	306,2	6.976,0
	28 (5xCMAPb; pH natural)	38.651,2	23.040,8	8.136,8	4,6	33,6	25,5	355,3	11.116,4
	29 (5xCMAPb; pH 7,0)	38.348,6	18.793,1	8.708,7	4,7	6,1	26,9	243,8	7.163,7
	30 (5xCMAPb; pH 7,0)	36.624,9	19.381,8	8.852,2	9,2	7,2	25,5	331,7	6.045,1
	31 (5xCMAPb; pH 7,0)	31.772,8	17.904,6	8.470,4	5,1	7,3	26,7	214,0	4.021,9
	32 (5xCMAPb; pH 7,0)	35.269,7	19.952,0	9.358,8	4,1	5,1	27,7	269,2	5.334,0
Solo		**	**	**	**	**	**	**	**
Doses de Pb (CMAPb)		**	**	**	**	**	**	**	ns
pH do solo		**	**	ns	**	*	ns	ns	ns
Interação Solo x Doses de Pb		**	**	**	**	**	**	*	ns
Interação Solo x pH do solo		**	ns	ns	**	ns	ns	ns	ns
Interação Doses de Pb x pH do solo		**	**	*	ns	**	ns	ns	ns
Interação Solo x Doses de Pb x pH do solo		*	**	*	*	*	**	**	ns

*Pvalor < 0,05; ** Pvalor < 0,01; ns = não significativo.

O maior efeito da elevação do pH observado no LV, com redução de aproximadamente 9 e 6 vezes o teor de Pb das frações solúvel (SOL) e trocável (TRO), respectivamente (Tabela 6), está associado ao menor teor e qualidade menos oxidada da argila deste solo (Tabela 1), e consequentemente menor tamponamento do pH (Almeida *et al.*, 1999; Austruy *et al.*, 2014). Com a elevação do nível de contaminação para 5 x CMAPb, aos 30 dias de incubação, houve aumento de cerca de 30 % das frações mais biodisponíveis (solúvel, trocável e precipitado) para o LV e de 50 % para o NV (Figura 3). Estes resultados indicam a supersaturação dos sítios de troca em consequência dos níveis de contaminação utilizados no experimento terem sido baseados na capacidade máxima de retenção de Pb para cada solo (Tabela 3). Nesta condição, a elevação do pH para 7,0 não promoveu efeito de

redução da disponibilidade de Pb, demonstrando que em cenário de elevada contaminação apenas a elevação do pH não é suficiente para reduzir o Pb mais biodisponível.

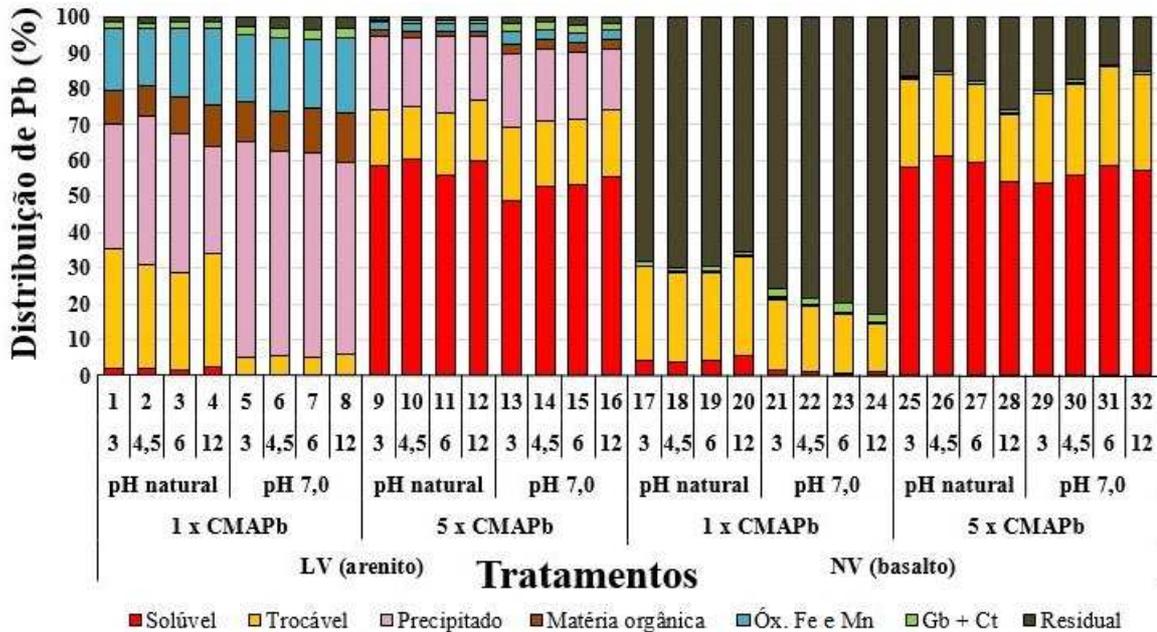


Figura 3. Distribuição percentual das frações da extração sequencial de Pb em relação ao teor total aos 30 dias de incubação com doses do metal (sem adição de P), nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

O elevado teor do Pb RES no NV, sobretudo no menor nível de contaminação (1 x CMAPb) (Tabela 6) e, conseqüentemente, a elevada participação percentual (68 a 82 %) desta fase (Figura 3), revelam que o Pb colocado sob forma de sal solúvel em laboratório foi retido com alta energia aos colóides orgânicos e inorgânicos deste solo argiloso e com maior teor de óxidos de Fe. A energia de adsorção no NV, possivelmente, foi maior que a energia de extração de Pb nas etapas prévias de extração de formas oclusas ou ligadas por complexos de esferas internas (fases matéria orgânica, óxidos de Fe e Mn e gibbsita e caulinita). Nestas condições, a fase residual foi superestimada, pois essa etapa da análise sequencial é mais usada para extração de Pb estrutural (entrada do metal na estrutura por substituição isomórfica). Esse comportamento reforça a forte ligação de esfera interna entre os íons Pb^{2+} e $Pb(OH)^+$ e os componentes minerais do NV e a elevada seletividade dos óxidos de Fe pelo Pb (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009).

Como os teores totais naturais são muito baixos (inferiores a $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$ - Tabela 1) descarta-se a possibilidade da ocorrência de formas estruturais de Pb^{2+} por substituição isomórfica na estrutura dos minerais da fração argila no NV.

Apesar do fracionamento químico ser extensivamente utilizado na avaliação da mobilidade e biodisponibilidade de metais em estudos de contaminação (Cao *et al.*, 2003), nem sempre o extrator apresenta a seletividade desejada (Bosso & Enzweiler, 2008), ou apresentam boa capacidade extratora (Amaral Sobrinho *et al.*, 2009), em função dos atributos dos solos. Nessas condições, outros métodos de maior poder de extração deveriam ser testados nas etapas não trocáveis e sequenciais em alternativa ao protocolo adaptado de Mann & Ritchie (1993) e Gomes *et al.* (1997), visando a extração total de cada fração e a transferência próxima a zero para a forma residual. Por outro lado, o uso de extratores para remoção total de cada fase mineral, como o DCB na fase óxidos de Fe e de Mn (Kummer *et al.*, 2013), resultaria na redução da capacidade preditiva da biodisponibilidade de Pb. Mesmo que conceitualmente e operacionalmente teve-se uma superestimativa da fase residual no presente estudo, os teores na última etapa estão coerentes com a baixa labilidade do metal nos tratamentos 1 x CMAPb no NV.

Quanto às demais frações avaliadas aos 30 dias, o efeito de interação entre as frações de Pb precipitado (PRE) matéria orgânica (MO), óxidos de Fe e Mn (Óx.Fe e Mn) e gibbsita + caulinita (Gb + Ct) ficou restrito ao LV no menor nível de contaminação (Tabela 6), com aumento percentual destas frações com o aumento do pH (Figura 3). Entretanto, houve interação significativa entre os solos, níveis de contaminação e pH.

Comparativamente aos 30 dias de incubação com Pb (sem adição de P), a adição de fosfato promoveu intensa redistribuição do Pb nas diversas frações do solo aos 60 dias de incubação com Pb (30 dias de incubação com P), em ambos os solos (Tabela 7). Houve efeito das doses crescentes de P na redução do Pb solúvel e trocável (mais biodisponível), e aumento da fração residual em ambos os solos, com efeito mais pronunciado das doses de P no maior nível de contaminação. Efeito da adição de fosfatos na redução de Pb solúvel e trocável têm sido verificados na literatura (Ryan *et al.*, 2001; Cao *et al.*, 2003; Scheckel *et al.*, 2005; Bosso, 2007; Hashimoto *et al.*, 2009).

Entretanto, nem todo o Pb das frações biodisponíveis migrou para a fração RES aos 60 dias de avaliação (Figura 4). Após a adição de fosfato, a redistribuição do Pb nas diferentes frações foi diferenciada em cada tipo de solo. Para o LV verificou-se redução drástica da distribuição das frações mais biodisponíveis, cerca de 50 %, migrando principalmente para o Pb-MO. No maior nível de contaminação (5 x CMAPb), houve redução de 70 % do Pb biodisponível, migrando principalmente para o Pb ligado a Gb + Ct neste solo. Somente aos 311 dias de incubação com Pb (281 dias de incubação com P) é que foi verificado aumento do Pb ligado a fração RES no LV, com redução das frações MO (1 x

CAMPb) e Gb + Ct (5 x CMAPb), indicando continuidade das reações ao longo do tempo (Tabela 8). Na menor dose de Pb e no menor valor de pH fica claro o aumento da participação da fração residual no teor total de Pb com o aumento das doses de P com o maior tempo de incubação (Figura 5).

Para o NV aos 60 dias de incubação com Pb houve redução de 15 e 60 % do Pb biodisponível no menor e maior nível de contaminação, respectivamente. Na maior dose de P a redução chegou a 80 % no maior nível de contaminação (5 x CMAPb) com aumento nas frações Gb + Ct e, principalmente, RES (Figura 4). Quando comparada a avaliação aos 311 dias, outra importante transferência de Pb em direção a formas mais estáveis com o tempo de incubação com P (30 x 281 dias) foi a redução expressiva das formas do metal associada Gb + Ct e consecutivo aumento da fração RES (Figura 5).

O decréscimo do Pb das frações mais biodisponíveis e aumento da residual indica a formação de precipitados de elevada estabilidade, como a cloropiromorfita (Cao *et al.*, 2003; Scheckel *et al.*, 2005). Isso porque o Pb prontamente disponível, na presença de fosfato e do íon cloreto (Nriagu, 1973; Lindsay, 1979), reagem com cinética muito rápida (Xie & Giammar, 2007), em função das condições termodinâmicas da reação (Shevade *et al.*, 2001), cristalizando na forma preferencial de cloropiromorfita (Nriagu, 1973; Lindsay, 1979).

Tabela 7. Teores médios de Pb total e teores médios obtidos nas extrações sequenciais dos 32 tratamentos aos 60 dias de incubação com Pb (30 dias de incubação com P) nos solos LV (Latosolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Solo	Tratamento	Pb Total	Solúvel	Trocável	Precipitado	Matéria orgânica	Óx. Fe	Gibbsita e caulinita	Residual
LV	1 (1xCMAPb; pH natural; P 3)	1.702,6	4,5	140,3	8,4	698,5	269,8	326,9	138,4
	2 (1xCMAPb; pH natural; P 4,5)	1.588,8	4,0	52,1	14,2	1.114,5	253,2	486,1	231,5
	3 (1xCMAPb; pH natural; P 6)	1.767,2	5,2	30,3	68,7	1.249,5	286,6	479,9	182,4
	4 (1xCMAPb; pH natural; P 12)	1.334,8	6,2	9,5	91,8	1.414,3	276,2	423,7	110,0
	5 (1xCMAPb; pH 7,0; P 3)	1.526,9	7,5	15,1	220,7	1.406,4	426,3	282,9	104,0
	6 (1xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	1.536,6	5,0	7,3	228,2	1.680,9	296,6	262,0	72,9
	7 (1xCMAPb; pH 7,0; P 6)	1.607,4	7,7	2,8	122,5	1.625,4	325,3	296,5	119,5
	8 (1xCMAPb; pH 7,0; P 12)	1.348,7	5,3	2,2	99,0	1.561,9	253,4	362,2	127,0
	9 (5xCMAPb; pH natural; P 3)	9.276,3	505,3	685,9	170,8	1.670,2	168,9	3.554,1	452,9
	10 (5xCMAPb; pH natural; P 4,5)	7.817,7	168,3	391,6	118,9	1.856,7	151,8	3.551,2	419,6
	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	7.762,6	50,5	200,5	95,1	1.408,6	246,7	4.486,5	409,8
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	6.972,8	5,0	19,2	22,2	1.565,3	277,7	4.565,9	392,4
	13 (5xCMAPb; pH 7,0; P 3)	6.616,4	257,2	625,3	177,6	1.591,6	241,0	3.882,9	264,4
	14 (5xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	7.221,7	42,1	203,7	230,4	1.467,9	246,2	4.155,8	330,5
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	6.779,5	21,8	73,3	68,9	1.350,1	248,4	3.941,6	359,5
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	6.829,3	12,0	11,8	51,0	1.346,6	303,7	4.034,2	506,3
NV	17 (1xCMAPb; pH natural; P 3)	9.355,3	16,1	176,0	1,6	0,0	270,4	3.254,7	5.339,9
	18 (1xCMAPb; pH natural; P 4,5)	9.292,9	0,3	76,3	1,2	0,0	241,0	3.284,0	5.796,5
	19 (1xCMAPb; pH natural; P 6)	7.922,2	0,2	61,0	0,8	0,0	237,9	3.316,5	5.856,9
	20 (1xCMAPb; pH natural; P 12)	8.681,1	0,1	31,0	0,4	2,1	270,9	3.330,4	6.563,0
	21 (1xCMAPb; pH 7,0; P 3)	6.912,0	0,3	46,7	0,7	0,0	261,0	3.236,5	5.725,0
	22 (1xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	6.938,9	0,4	41,3	1,2	0,0	270,9	3.609,5	6.423,3
	23 (1xCMAPb; pH 7,0; P 6)	6.617,7	0,4	36,0	4,2	0,0	428,5	3.455,0	5.197,9
	24 (1xCMAPb; pH 7,0; P 12)	5.167,6	0,4	26,7	4,7	1,3	271,4	3.037,0	5.548,9
	25 (5xCMAPb; pH natural; P 3)	32.832,8	3.123,6	3.940,5	3,4	8,3	154,2	12.661,6	11.780,3
	26 (5xCMAPb; pH natural; P 4,5)	33.910,3	2.069,4	2.603,6	1,2	10,6	151,3	14.658,2	9.655,4
	27 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	34.629,2	253,1	748,7	0,0	11,9	227,6	11.801,7	16.032,6
	28 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	22.409,0	9,3	53,0	0,0	14,2	240,8	9.914,7	21.925,9
	29 (5xCMAPb; pH 7,0; P 3)	34.239,9	3.497,0	2.467,3	1,8	6,1	173,5	11.159,9	30.198,3
	30 (5xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	34.839,4	2.515,0	1.619,9	1,0	9,5	202,5	11.262,4	38.249,9
	31 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	32.252,1	202,9	531,8	0,5	5,8	223,6	12.466,7	39.066,6
	32 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	35.514,9	17,3	86,6	0,2	29,1	284,3	12.289,3	34.146,3
Solo		**	**	**	**	*	**	**	
Doses de Pb (CMAPb)		**	**	ns	*	**	**	**	
pH do solo		ns	**	*	ns	**	ns	**	
Doses de P		**	**	ns	ns	**	ns	*	
Interação Solo x Doses de Pb		**	**	ns	*	ns	**	**	
Interação Solo x pH do solo		ns	**	*	ns	ns	ns	**	
Interação Solo x Doses de P		**	**	ns	ns	ns	ns	*	
Interação Doses de Pb x pH do solo		ns	**	ns	**	ns	ns	**	
Interação Doses de Pb x Doses de P		**	**	ns	*	**	ns	*	
Interação pH do solo x Doses de P		ns	**	ns	ns	ns	ns	*	
Interação Solo x Doses de Pb x pH do solo		ns	**	ns	**	ns	ns	**	
Interação Solo x Doses de Pb x doses de P		**	**	ns	*	ns	ns	*	

* Pvalor < 0,05; ** Pvalor < 0,01; ns = não significativo.

Em estudo realizado com solos contaminados por Pb Chen *et al.* (2003) verificaram a redução das frações solúvel, trocável e ligada a carbonatos, que somadas foram de 45 para 10 % após a adição de fosfatos. Neste mesmo trabalho houve redistribuição do Pb nas frações, com aumento de 50 % da fração residual no tratamento mais eficiente, que combinou fosfatos solúveis com adição de fosfatos de rocha. Cao *et al.* (2003) também verificaram a redução de Pb das frações trocável e ligada a carbonato, com incremento de 53 % na fração residual. Esses autores verificaram o surgimento de reflexões em análise de difratometria de raios-X

(DRX), atribuídas a cloropiromorfita neorformada. Da mesma forma, no presente estudo foi verificada a formação de cloropiromorfita após a adição de fosfatos por meio de difratometria de raios-X (Capítulo 3), sobretudo nos maiores níveis de contaminação nos dois solos, indicando que as frações mais biodisponíveis forneceram Pb para reagir com o fosfato e cloreto adicionados, formando o precipitado geoquimicamente estável.

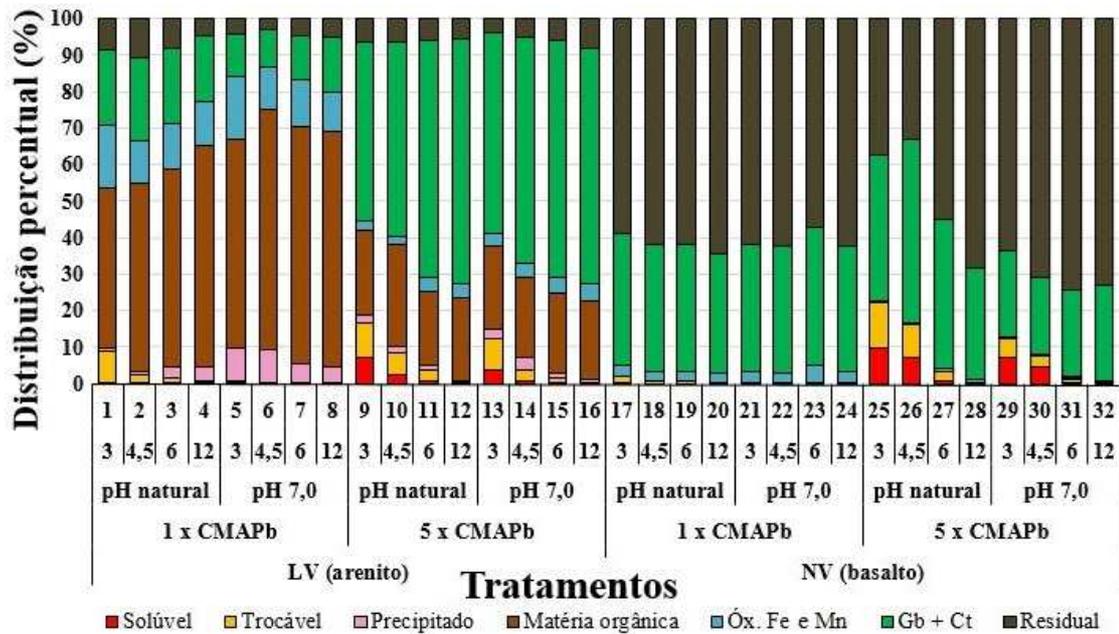


Figura 4. Distribuição percentual das frações da extração sequencial de Pb em relação ao teor total aos 60 dias de incubação com Pb (30 dias de incubação com P), nos solos LV (Latosolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

A migração do Pb da fração Gb + Ct para a fração RES, verificada pela diferença da distribuição do Pb aos 60 (Figura 4) e aos 311 dias no NV (Figura 5), demonstra a continuidade das reações de precipitação e formação da cloropiromorfita ao longo do tempo. Possivelmente houve a lenta liberação do Pb imobilizado na fração Gb + Ct ao longo do tempo em função da reestabilização do pH e equilíbrio químico. À medida que o Pb foi liberado paulatinamente das frações mais estáveis, ao entrar em contato com o P e Cl na solução, houve a precipitação da cloropiromorfita promovendo o acréscimo da fração RES ao longo do tempo. Ryan *et al.* (2001) também atribuíram a conversão do Pb das frações trocável e ligado a carbonatos, e em menor proporção do Pb ligado a óxidos de Fe e Mn e à MO, à formação de cloropiromorfita, representada pelo aumento de 35% da fração residual após 1 dia de incubação. Estes autores também verificaram continuidade das reações com maior transferência do Pb ligado a óxidos de Fe e Mn no aumento da fração residual aos 240 dias de incubação com P, com acréscimo de 35 para 45 % desta fração.

Tabela 8. Teores médios de Pb total e teores médios obtidos nas extrações sequenciais dos 32 tratamentos aos 311 dias de incubação com Pb (281 dias de incubação com P) nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Solo	Tratamento	Pb Total	Solúvel	Trocável	Precipitado	Matéria orgânica	Óx. Fe	Gibbsita e caulinita	Residual
LV	1 (1xCMAPb; pH natural; P 3)	1.081,7	2,3	156,0	nd	0,4	330,8	533,5	393,0
	2 (1xCMAPb; pH natural; P 4,5)	1.362,0	1,2	58,2	0,0	0,0	362,5	537,6	256,9
	3 (1xCMAPb; pH natural; P 6)	1.465,4	1,8	37,0	nd	0,0	369,2	460,1	525,7
	4 (1xCMAPb; pH natural; P 12)	1.408,3	2,3	9,5	0,5	1,1	299,2	355,2	468,4
	5 (1xCMAPb; pH 7,0; P 3)	2.374,0	1,0	63,3	32,5	14,7	292,1	442,3	126,2
	6 (1xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	1.861,5	1,4	27,2	10,0	2,5	331,4	454,4	160,1
	7 (1xCMAPb; pH 7,0; P 6)	2.882,2	2,0	8,5	6,2	0,0	342,8	423,1	154,2
	8 (1xCMAPb; pH 7,0; P 12)	3.295,5	3,6	2,6	0,5	0,8	345,9	441,8	98,2
	9 (5xCMAPb; pH natural; P 3)	7.542,6	805,7	468,1	6,1	138,8	376,7	2.258,0	1.599,0
	10 (5xCMAPb; pH natural; P 4,5)	7.800,9	261,5	303,8	nd	28,9	370,0	1.694,7	1.084,6
	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	7.800,2	28,3	138,2	nd	33,3	355,7	1.714,9	1.168,6
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	9.627,8	5,0	24,6	nd	3,6	340,1	1.819,4	1.473,8
	13 (5xCMAPb; pH 7,0; P 3)	8.556,8	131,9	551,8	12,8	160,6	336,2	2.447,7	3.282,8
	14 (5xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	8.320,0	20,5	144,6	0,5	14,3	347,7	2.525,4	4.982,8
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	7.604,5	9,8	59,3	0,2	nd	343,9	1.825,4	2.415,5
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	7.804,6	0,5	7,5	0,2	13,3	329,8	3.591,4	4.651,0
	17 (1xCMAPb; pH natural; P 3)	7.195,2	11,8	424,4	0,2	13,4	531,3	1.984,0	24.435,7
	18 (1xCMAPb; pH natural; P 4,5)	7.335,1	2,4	138,9	0,3	0,7	451,7	1.762,3	19.756,8
	19 (1xCMAPb; pH natural; P 6)	6.422,7	1,3	78,2	0,5	4,1	451,2	2.078,4	26.920,9
	20 (1xCMAPb; pH natural; P 12)	6.817,3	1,5	18,3	0,6	2,5	417,4	1.516,1	11.465,3
21 (1xCMAPb; pH 7,0; P 3)	5.608,2	2,9	115,8	0,4	6,0	458,4	1.295,2	9.228,7	
22 (1xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	5.609,3	0,5	41,6	0,3	1,3	443,8	1.407,7	9.960,1	
23 (1xCMAPb; pH 7,0; P 6)	5.456,1	1,6	17,0	0,4	2,2	424,7	1.390,4	9.687,5	
NV	24 (1xCMAPb; pH 7,0; P 12)	5.377,7	0,7	2,9	0,5	0,7	405,1	1.129,8	7.779,8
	25 (5xCMAPb; pH natural; P 3)	14.786,1	7.031,5	3.575,7	5,1	16,6	229,9	3.045,0	37.633,5
	26 (5xCMAPb; pH natural; P 4,5)	13.677,2	3.199,8	1.243,8	1,2	15,1	223,9	3.660,0	47.725,4
	27 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	14.345,3	359,8	307,5	0,5	13,5	235,3	3.546,9	53.385,2
	28 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	12.924,4	7,3	3,1	1,0	12,9	331,3	3.730,2	83.948,0
	29 (5xCMAPb; pH 7,0; P 3)	35.598,3	4.066,5	1.344,2	1,2	18,8	297,4	2.631,6	30.549,7
	30 (5xCMAPb; pH 7,0; P 4,5)	35.196,6	2.529,3	982,6	nd	8,0	215,2	4.150,5	43.330,3
	31 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	34.474,9	383,8	303,7	nd	10,1	231,9	3.046,4	41.159,5
	32 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	34.194,0	8,5	9,8	nd	20,2	290,4	3.525,4	67.190,6
Solo		**	**	**	**	ns	**	**	
Doses de Pb (CMAPb)		**	**	*	**	**	**	**	
pH do solo		**	ns	**	ns	*	*	*	
Doses de P		**	**	**	**	ns	ns	*	
Interação Solo x Doses de Pb		**	**	*	**	**	ns	**	
Interação Solo x pH do solo		ns	ns	**	ns	ns	**	**	
Interação Solo x Doses de P		**	*	**	**	**	ns	*	
Interação Doses de Pb x pH do solo		**	ns	**	ns	ns	**	ns	
Interação Doses de Pb x Doses de P		**	**	ns	**	**	**	**	
Interação pH do solo x Doses de P		**	ns	**	*	ns	ns	ns	
Interação Solo x Doses de Pb x pH do solo		ns	ns	*	ns	ns	ns	ns	
Interação Solo x Doses de Pb x doses de P		**	*	ns	**	**	ns	**	

* Pvalor < 0,05; ** Pvalor < 0,01; ns = não significativo; nd = não determinado.

O efeito mais esperado com a adição de P e Cl aos solos contaminados com Pb foi a estabilização do metal na forma de cloropiromorfita. O tratamento com HNO₃ 0,02 mol L⁻¹ da etapa PRE foi idealizada para solubilizar as formas de Pb insolubilizadas com OH⁻, oxiânions, como carbonatos e fosfatos. Contudo, os baixos teores de Pb-PRE aos 30 e 281 dias de incubação com P e Cl (avaliações aos 60 e aos 311 dias) é mais uma evidência da

formação do mineral cloropiromorfita, que é mais estável que a simples formação de complexos de Pb-P-Cl (sem a forma cristalina) e superou a capacidade de extração ácida da solução nítrica muito diluída.

A cloropiromorfita apresenta elevada estabilidade, mantendo baixos teores de Pb na solução de equilíbrio (Nriagu, 1973; Lindsay, 1979), sobretudo nas maiores doses de P (Tabelas 6, 7 e 8). Para valores de pH inferiores a 6,0, quando a cloropiromorfita está em equilíbrio com fosfato tricálcico e a concentração de Cl^- for igual a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, para cada decréscimo de uma unidade no valor do pH a solubilidade (medida pela concentração de Pb liberado) aumenta 100 vezes. Nessas condições de equilíbrio, a cloropiromorfita mantém a concentração de Pb na solução igual a $10^{-9,5}$ e $10^{-7,5} \text{ mol L}^{-1}$ ($6,6 \times 10^{-5}$ e $6,6 \times 10^{-3} \text{ mg Pb L}^{-1}$) nos valores de pH 6 e 5, respectivamente (Lindsay, 1979). Na extração da fase residual o uso de HF e HNO_3 concentrados tem-se a solubilização total da cloropiromorfita.

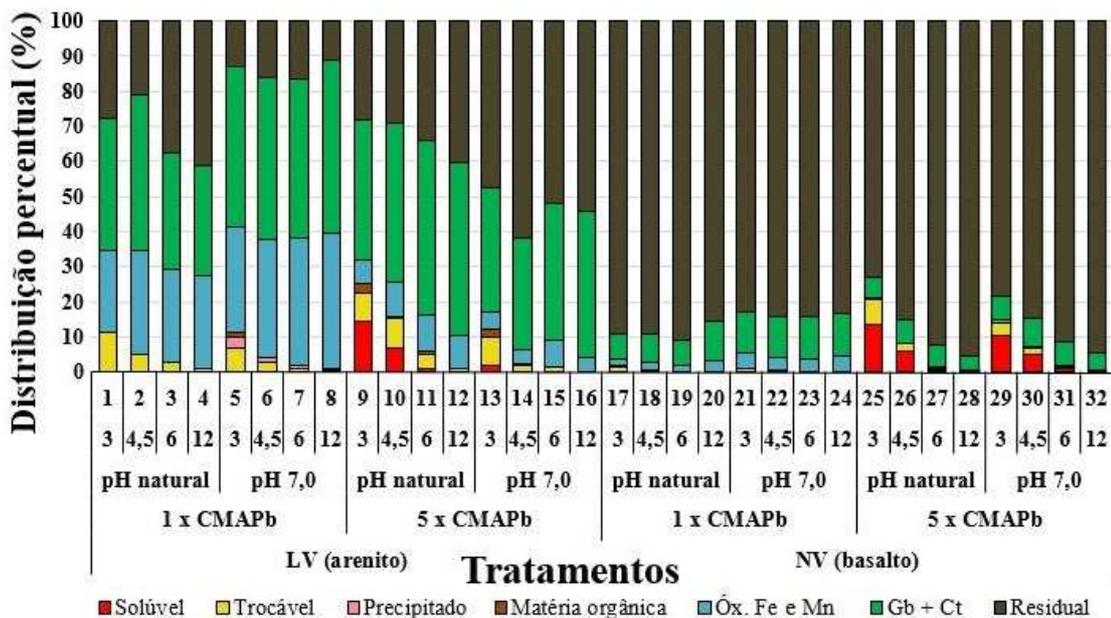


Figura 5. Distribuição percentual das frações da extração sequencial de Pb em relação ao teor total aos 311 dias após adicionar Pb e 281 dias após adicionar P e Cl, nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Portanto, a fração residual avaliada no presente estudo está associada em grande parte a cloropiromorfita neoformada. Houve intensa formação de cloropiromorfita nas frações areia, silte e argila dos solos (ver detalhes no Capítulo 3). Em estudo realizado em solos contaminados por Pb com adição de diferentes formas de fosfato Scheckel *et al.* (2005) observaram um enriquecimento da fração residual durante a extração das etapas que antecederam a fração residual. Estes autores concluíram que o método sequencial de extração

promoveu a formação de cloropiromorfita durante as etapas de extração, quando o Pb liberado em cada etapa passou a ser reativo com o P em solução, precipitando na forma do mineral. Para o presente estudo, outras avaliações confirmaram a redução do Pb mais biodisponível e a efetividade do processo de remediação dos solos (Capítulos 2 e 3).

1.4. CONCLUSÕES

O uso de níveis de contaminação baseados na CMAPb para cada solo tornou mais eficiente a comparação do efeito entre os atributos dos solos avaliados.

A adição de fosfato se mostrou eficiente na redução dos teores de Pb biodisponível (solúvel, trocável e precipitado), com maior efeito com o aumento das doses de P. O efeito do pH ficou restrito aos menores níveis de contaminação.

A transferência do Pb biodisponível para a fase residual, nos dois solos, sugere que o Pb prontamente disponível, sobretudo no maior nível de contaminação em maior quantidade, formou o precipitado estável cloropiromorfita também em maior quantidade.

2.5. AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Marcos Weidner Pontoni pelo relevante auxílio nas avaliações laboratoriais e condução dos experimentos, bem como ao estagiário Rubens D. Stipp e à técnica da UFPR Maria Aparecida pelos auxílios prestados.

2.6. LITERATURA CITADA

ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo, Parte II, SBCS, 2009. p.70- 129.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 3.ed. Springer Science & Business Media Dordrecht, 2013. 614 p.

ALMEIDA, J.A.; ERNANI, P.R. & MAÇANEIRO, K.C. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo sul do Brasil. *Ciência Rural*, 29:651-656, 1999.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Química de metais pesados no solo. In: MELLO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo, Parte II, SBCS, 2009. p.249-312.

ASSISTAT 7.5 beta 2010. Disponível em: <<http://www.assistat.com/index.html>>. Acesso em 09 mar. 2015.

AUSTRUY, A.; SHAHID, M.; XIONG, T.; CASTREC, M.; PAYRE, V.; NIAZI, N.K.; SABIR, M. & DUMAT, C. Mechanisms of metal-phosphates formation in the rhizosphere soils of pea and tomato: environmental and sanitary consequences. *J Soils Sediments*, 14:666-678, 2014.

BARGAR, J.R.; BROWN JR, G.E. & PARKS, G.A. Surface complexation of Pb (II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:2639-2652, 1997.

BOSSO, S.T. & ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. *Quim. Nova*, 31:394-400, 2008.

BOSSO, S.T. Bioacessibilidade de chumbo de solos e rejeitos de beneficiamento de minério e sua imobilização como fosfatos. 2007. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 139p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº420, de 30 de dezembro de 2009. 2009.

CAO, X.R.; MA, L.Q.; CHEN M.; SINGH S.P. & HARRIS, W.G. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution*, 122:19-28, 2003.

CHEN, M.; MA, L.Q.; SINGH, S.P.; CAO, R.X. & MELAMED, R. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Advances in Environmental Research*, 8:93-102, 2003.

ELZINGA, E.J.; PEAK, D. & SPARKS, D.L. Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interaction at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:2219-2230, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 2011. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPS, 2013. 412p.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. & MENDONÇA, G.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:543-551, 1997.

GU, X.; SUN, J. & EVANS, L.J. The development of a multi-surface soil speciation model for Cd (II) and Pb (II): Comparison of two approaches for metal adsorption to clay fractions. *Applied Geochemistry*, 47:99-108, 2014.

HASHIMOTO, Y.; TAKAOKA, M.; OSHITA, K. & TANIDA, H. Incomplete transformations of Pb to pyromorphite by phosphate-induced immobilization investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. *Chemosphere*, 76:616-622, 2009.

JACKSON, M.L. Soil chemical analysis - advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.

JIANG, T.Y.; JIANG, J.; XU, R.K. & LI, Z. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, 89:249-256, 2012.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press., 2001. 413p.

KARLEN, D.L.; MAUSBACH, M.J.; DORAN, J.W.; CLINE, R.G.; HARRIS, R.F. & SCHUMAN, G.E. Soil quality: A concept, definition, and framework for evaluation (a guest editorial). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:4-10, 1997.

KUMMER, L.; MELO, V.F.; BARROS, Y.J. & AZEVEDO, J.C.R.de. Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 35:2005-2018, 2011.

KUMMER, L.; MELO, V.F. & BARROS, Y.J. Lead and zinc in the structure of organic and mineral soil components. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 37:438-449, 2013.

LARSON, W.E. & PIERCE, F.J. Conservation and enhancement of soil quality. In: International board for research and management, 2., 1991, Bangkok. Proceedings. Bangkok: IBSRAM, 1991. p.175-203.

LINDSAY, W.L. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V. & BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 44:291-299, 2009.

MA, L.; XU, R. & JIANG, J. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for various years in the subtropical China. *Journal of Environmental Sciences*, 22:689-695, 2010.

MANN, S.S. & RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west australian soils. *Austr. J. Soil Res.*, 31:255-270, 1993.

McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7:317-327, 1960.

MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de Fe e de Al de diferentes classes de solos. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 25:19-32, 2001.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. & SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ciênc. agrotec.*, 32:776-784, 2008.

MENDONÇA, T.; MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. SCHAEFER, C.E.G.R. & MICHEL, R.F.M. Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Peninsula, King George Island. *Antarctic Science*, 25:389-396, 2013.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S/A. Atlas Geológico do Estado do Paraná. Curitiba, Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e Turismo, 2001. CD. 125p.

NICHOLSON, F.A.; SMITH, S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C. & CHAMBERS, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the total environment*, 311:205-19, 2003.

NRIAGU, J.O. Lead orthophosphates-II. Stability of chloropyromorphite at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37:367-377, 1973.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 25: 279-288, 2001.

POGGERE, G.C. Minerais amorfos de solos das Penínsulas Keller e Barton Ilha Rei George, Antártica Marítima. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 59p.

RAIJ, B.V. & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo. IAC. Boletim Técnico, 81. Campinas: Instituto Agronômico, 1983. 31p.

RYAN, J.A.; ZHANG, P.; HESTERBERG, D.; CHOU, J. & SAYERS, D.E. Formation of chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*, 35:3798-3803, 2001.

SCHECKEL, K.G.; RYAN, J.A.; ALLEN, D. & LESCANO, N. V. Determining speciation of Pb in phosphate amended soils: method limitations. *Sci.Total Envir.*, 350:261-272, 2005.

SHEVADE, A.V.; ERICKSON, L.; PIERZYNSKI, G. & JIANG, S. Formation and stability of substituted pyromorphite: a molecular modeling study. *Journal of Hazardous Substance Research*, 3:1-12, 2001.

TER BRAAK, C.J.F. & SMILAUER, P. CANOCO reference manual and canodraw for Windows user's guide: Software for canonical community ordination version 4.5. Ithaca, Microcomputer Power, 2002. 500p.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>>. Acesso em março de 2015.

XIE, L. & GIAMMAR, D.E. Equilibrium solubility and dissolution rate of the lead phosphate chloropyromorphite. *Environmental Science & Technology*, 41:8050-8055, 2007.

CAPÍTULO 2. ESPECIAÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO E EQUILÍBRIO QUÍMICO DA CLOROPIROMORFITA EM SOLOS CONTAMINADOS COM Pb E REMEDIADOS COM FOSFATOS

Autor: Daniel Ramos Pontoni

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

RESUMO

A especiação da atividade dos íons em solução usada na modelagem de equilíbrios químicos consiste em importante ferramenta no entendimento dos processos geoquímicos de formação e estabilidade de minerais. Este estudo teve o objetivo de avaliar as mudanças ocorridas na solução do solo e suas implicações no equilíbrio químico da cloropiromorfita em solos com materiais de origem e texturas contrastantes, contaminados com Pb e remediados com fosfatos. Dois solos (pH natural e pH ajustado para 7,0) foram contaminados com duas doses de Pb (1 x a capacidade máxima de adsorção de Pb (C_{MAPb}) e 5 x a C_{MAPb}), remediados com doses crescentes de fosfatos e avaliados aos 30, 60 e 311 dias de incubação com Pb e zero, 30 e 281 dias de incubação com P. Foram realizadas extrações da solução de equilíbrio do solo para determinação das principais espécies de Pb e P (especiação iônica) pelo software Visual MINTEQ. A formação da cloropiromorfita foi avaliada por meio de predições em gráficos de equilíbrio e campo de estabilidade do mineral. Dentre as principais espécies de Pb houve o predomínio da forma livre Pb^{2+} , variando de 70 a 99 %, enquanto de P predominou a forma $H_2PO_4^-$, variando de 42 a 93 %. Houve efeito das doses de P aplicadas e do pH inicial (natural e 7,0) na redução do teor de Pb^{2+} na solução do solo. A aplicação de P também alterou o pH da solução de equilíbrio, possivelmente pelas reações de formação da cloropiromorfita (liberação de 2 mols de H^+ para cada mol de piromorfita formada), com efeito mais pronunciado nos maiores níveis de contaminação (5 x C_{MAPb}). Nesta condição de maior disponibilidade de Pb houve maior formação de cloropiromorfita. Todos os tratamentos ficaram supersaturados em relação à superfície de resposta da cloropiromorfita (condição favorável à formação do mineral). A formação desse mineral resultou em baixos teores de Pb na solução de equilíbrio.

Palavras-chave: Estabilização química. Solução de equilíbrio. Especiação de Pb. Equilíbrio termodinâmico.

CHAPTER 2. SPECIATION SOIL SOLUTION AND CHEMICAL EQUILIBRIA OF CHLOROPYROMORPHITE IN SOIL CONTAMINATED WITH Pb AND REMEDIED BY PHOSPHATE

Author: Daniel Ramos Pontoni

Advisor: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

ABSTRACT

Speciation of the activity of ions in solution used in modeling of chemical equilibria is an important tool in understanding the geochemical processes of formation and stability of minerals. This study aimed to evaluate changes in soil solution and its implications in chemical equilibrium of chloropyromorphite in soils with source materials and contrasting textures, contaminated with Pb and remedied with phosphates. Two soils (natural pH and pH adjusted to 7.0) were contaminated with two doses of Pb (1 x Pb maximum adsorption capacity (MACPb) and 5 x MACPb) remedied with increasing doses of phosphate and evaluated at 30, 60 and 311 days of incubation with Pb and zero, 30 and 281 days of incubation with P. extractions were performed soil equilibrium solution for determination of the major species of Pb, and P (ionic speciation) by Visual MINTEQ software. The formation of chloropyromorphite was assessed by equilibrium predictions in graphical and mineral stability field. Among the main species of Pb was the predominance of the free form Pb^{2+} , ranging from 70 to 99 %, while P predominant $H_2PO_4^-$ form, ranging from 42 to 93 %. Was no effect of applied P doses and initial pH (natural and 7.0) in reducing Pb^{2+} content in the soil solution. The application of P also changed the pH of the equilibrium solution, possibly by forming reactions chloropyromorphite (release 2 moles of H^+ for each mole of formed pyromorphite), with more pronounced effect in the highest levels of contamination (5 x MACPb). In this condition of greater availability of Pb was greater formation chloropyromorphite. All treatments were supersaturated with respect to the response surface chloropyromorphite (favorable condition for the formation of the mineral). The formation of this mineral resulted in low Pb content in the equilibrium solution.

Keywords: *Chemical stabilization. Equilibria solution. Pb speciation. Thermodynamical equilibria.*

2.1. INTRODUÇÃO

A estabilização química do Pb através da aplicação de fosfatos vem crescendo nos últimos anos, e surge como uma das melhores alternativas de remediação de solos contaminados pelo metal em termos de viabilidade econômica (Xie & Giammar, 2007). O entendimento dos mecanismos envolvidos na imobilização de Pb passa por uma detalhada caracterização do processo químico envolvido nas reações que ocorrem no solo (Xu & Schwartz, 1994).

O conhecimento da dinâmica do Pb e sua interação com P na matriz coloidal não é suficiente para explicar as alterações geoquímicas envolvidas. A determinação das espécies químicas na solução de equilíbrio consiste numa importante ferramenta para entendimento da dinâmica do Pb com os outros íons presentes na solução. Além disso, os íons da solução encontram-se em equilíbrio com a fase sólida, por isso a avaliação da solução pode ser um eficiente instrumento de predição das mudanças ocorridas na fase sólida do solo (Lindsay, 1979; Xu & Schwartz, 1994).

Em solução o Pb ocorre predominantemente na forma iônica, Pb^{2+} , até pH 7,0. Em função das características eletroquímicas do solo pode formar diversos complexos solúveis, tais como $PbOH^+$ e $PbNO_3^+$ (Hashimoto *et al.*, 2009a), sendo o $PbH_2PO_4^+$ e o $PbOHPO_4^0$ as principais espécies solúveis ligadas a P encontradas em sistemas naturais (Nriagu, 1973). Na presença de fosfatos, o Pb tende a formar precipitados estáveis como $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3OH$ (hidroxipiromorfita) e $Pb_5(PO_4)_3Cl$ (cloropiromorfita), sendo este último, o mais estável no ambiente do solo (Lindsay, 1979).

As reações de formação da cloropiromorfita no solo dependem da matriz coloidal e do pH do meio (Hashimoto *et al.*, 2009a), da presença de fontes fosfatadas e do íon cloreto (Cao *et al.*, 2009). Essa mistura é matéria prima envolvida nas reações de equilíbrio, termodinamicamente necessária para a formação deste fosfato de chumbo de elevada estabilidade (Nriagu, 1973; Lindsay, 1979).

A cloropiromorfita apresenta cinética de formação extremamente rápida após a interação entre o Pb e P da solução ou liberados de superfícies reativas do solo (Xie & Giammar, 2007). A adição de minerais fosfatados, como a hidroxiapatita, na presença de Pb^{2+} em solução, promove a dissolução deste mineral, para o fornecimento de PO_4^{3-} para a neoformação de cloropiromorfita (Hashimoto *et al.*, 2009a). No processo de interação do P quando aplicado em solos contaminados com Pb ocorre o processo de dessorção do Pb dos constituintes orgânicos e inorgânicos fracamente retidos (Hettiarachchi *et al.*, 2000) e a

dissolução de complexos e minerais de Pb menos estáveis que a cloropiromorfita, como cerussita (PbCO_3) (Melamed *et al.*, 2003) e anglesita (PbSO_4) (Zhang & Ryan, 1998).

Hettiarachchi *et al.* (2000) verificaram em solos de área industrial contaminado com Pb e Cd que a adição do óxido de Mn criptomelana ($\text{K}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$) associado à adição de P na forma de supertríplo foi mais eficiente na redução da disponibilidade do Pb do que apenas a adição de P. Estes autores sugerem que o Pb ligado no complexo de troca do solo foi fortemente atraído pelo óxido de Mn. Posteriormente, o P interagiu com o Pb promovendo a dissolução dos óxidos de Mn e formação da cloropiromorfita. Estes autores verificaram em análise de DRX o desaparecimento de reflexões da criptomelana e surgimento de reflexões de cloropiromorfita. Desta forma, os constituintes minerais presentes na matriz do solo também influenciam o controle de Pb^{2+} para a solução do solo.

Entretanto, a dinâmica da interação do Pb e P na fase líquida do solo bem como informações sobre a predição da estabilidade dos fosfatos de Pb e equilíbrio após estabilização química do Pb pela adição de P em solos tropicais são limitadas. Este estudo teve o objetivo de avaliar as mudanças ocorridas na solução do solo e suas implicações no equilíbrio químico da cloropiromorfita em solos com materiais de origem e texturas contrastantes, contaminados com Pb e remediados com fosfatos.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Coleta, Preparo e Caracterização Granulométrica, Química e Mineralógica das Amostras de Solo

Foram coletados cerca de 50 kg de amostra deformada do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV) de textura média (desenvolvido de arenito, Formação Caiuá) e de um Nitossolo Vermelho (NV), de textura muito argilosa (desenvolvido de basalto, Formação Serra Geral), ambos do Terceiro Planalto Paranaense. As amostras deformadas foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA).

Os métodos da caracterização granulométrica e química dos solos estão no Material e Métodos, item 1.2.2., do Capítulo 1. Os dados das análises físicas, químicas e mineralógicas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Atributos físicos, químicos e mineralógicos de dois solos com textura contrastante.

Profundidade do Horizonte (cm)	Coordenadas UTM	pH	pH	Valor T	Valor V	Sat. Al	P	C	Areia	Argila	Fe ₂ O ₃ Cristalino
		(CaCl ₂)	(H ₂ O)	cmol _c kg ⁻¹	-----	% -----	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	-----	g kg ⁻¹ -----	g kg ⁻¹
LV - Latossolo Vermelho Distrófico (derivado de arenito)											
Ap1 (0 a 15)	22J 219631 m E, 7338875 m N	5,0	5,7	13,1	64,8	1,2	7,0	6,2	325	313	44,7
NV - Nitossolo Vermelho Distroférico (derivado de basalto)											
A (0 a 30)	22J 793971 m E, 7197356 m N	5,0	5,8	6,9	53,4	0,0	2,4	23,8	37	738	87,0

Valor T = Capacidade de troca de cátions a pH 7,0; C = carbono orgânico total; Valor V = saturação por bases; P = P extraído por Mehlich I.

2.2.2. Instalação do Experimento em Laboratório

Todos os detalhes da instalação e condução do experimento estão no Material e Métodos, item 1.2.4. do Capítulo 1. Na Tabela 2 são apresentados os tratamentos em esquema fatorial 2x2x2x4x3 (dois solos, dois níveis de contaminação, dois pH, quatro doses de fosfatos e três repetições) utilizados no experimento.

Tabela 2. Tratamentos em função das doses de Pb (capacidade máxima dos solos de adsorção de Pb - CMAPb) e P e valores de pH nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Tratamento	Solo	Dose de Pb (x*CMAPb)	pH	Dose de P Relação molar (P:Pb)	Nº repetições	
T1	LV (arenito)	Natural	7,0	3,5	3	
T2				4,5,5	3	
T3				6,5	3	
T4				12,5	3	
T5				3,5	3	
T6				4,5,5	3	
T7		6,5	3			
T8		12,5	3			
T9		Pb (1xCMAPb)	Natural	7,0	3,5	3
T10					4,5,5	3
T11					6,5	3
T12					12,5	3
T13	3,5				3	
T14	4,5,5				3	
T15	6,5	3				
T16	12,5	3				
T17	NV (basalto)	Natural	7,0	3,5	3	
T18				4,5,5	3	
T19				6,5	3	
T20				12,5	3	
T21				3,5	3	
T22				4,5,5	3	
T23		6,5	3			
T24		12,5	3			
T25		Pb (1xCMAPb)	Natural	7,0	3,5	3
T26					4,5,5	3
T27					6,5	3
T28					12,5	3
T29	3,5				3	
T30	4,5,5				3	
T31	6,5	3				
T32	12,5	3				

2.2.3. Extração e Análise da Solução do Solo

Para a avaliação da solução dos tratamentos foi realizada a extração da solução de equilíbrio dos solos utilizando-se o método da pasta saturada (EMBRAPA, 2011). Adicionou-se 110 g de amostra de solo em becker plástico de 250 mL e água ultrapura (18,2 M Ω .cm a 25 °C - Millipore Direct-Q System) até atingir a consistência e espelhamento. Em seguida, os recipientes foram tampados com filme plástico para evitar perdas por evaporação e deixadas em repouso por 12 horas até atingir a condição de equilíbrio químico. Posteriormente, a pasta foi colocada em um conjunto de funil de buchner contendo papel de filtro (filtração rápida), acoplado a um kitassato, e a solução foi extraída sob vácuo, por cerca de 2 horas. A solução obtida foi então filtrada em membrana de 0,45 μ m de malha e congelada para análises posteriores. As concentrações de Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, Si, e Zn foram determinadas nas soluções por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES), da marca Varian (720-ES). O íon Cl⁻ foi determinado por cromatografia iônica pelo método 300 (USEPA, 1993). Este procedimento foi realizado aos 30, 60 e 311 dias de incubação (ver detalhes no Material e Métodos do Capítulo 1).

2.2.4. Avaliação do pH da Solução de Equilíbrio

Após a filtragem das amostras em cada tempo de avaliação (30, 60 e 311 dias) foi determinado o pH das soluções de equilíbrio obtidas para cada amostra por meio de pHgâmetro digital.

2.2.5. Especiação Química da Solução do Solo e Constante de Equilíbrio

As concentrações de Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, Si, Zn e Cl, juntamente com os dados de pH e temperatura, foram inseridos no software de especiação química Visual MINTEQ. Foram então obtidas a distribuição das espécies químicas e a constante de equilíbrio das amostras (log de K^o) da solução de equilíbrio dos solos.

Os gráficos de superfície de resposta e campo de estabilidade mineral foram elaborados no software Sigma Plot 10.0 utilizando os dados de pH e do log de K^o dos íons Pb²⁺ e H₂PO₄⁻ obtidos no Visual MINTEQ, utilizando os dados das reações de equilíbrio químico da cloropiromorfita (Pb₅(PO₄)₃Cl) (Lindsay, 1979).

2.2.6. Análises Estatísticas

Os dados de concentração dos íons avaliados na solução de equilíbrio foram analisados estatisticamente pelo programa ASSISTAT Versão 7.5 beta (2010), fazendo-se a análise de homogeneidade através do teste de Bartlett, análise de variância e análise de regressão.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Especiação Química de Pb e P na Solução de Equilíbrio do Solo

As espécies de Pb encontradas dividiram-se em: forma livre (Pb^{2+}); forma livre hidrolisada (PbOH^+); complexada com cloreto em duas formas (PbCl^+ e PbCl_2°) e; complexada com fosfato em duas formas ($\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$ e PbHPO_4°). As principais espécies químicas de Pb e os teores totais de Pb (Pb_t) da solução de equilíbrio dos solos, aos 60 dias de incubação, encontram-se na Tabela 3.

A forma livre de Pb predominou em todos os tratamentos em ambos os solos, com participação de 70 a 99 % no Pb_t (Tabela 3). Nos tratamentos que receberam o menor nível de contaminação (1 x CMAPb) as espécies que mais ocorreram foram o Pb^{2+} e o PbCl^+ , com aumento das espécies $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$ e PbHPO_4° em função do aumento das doses de P aplicadas, em ambos os solos. Para o maior nível de contaminação (5 x CMAPb) as formas de Pb foram semelhantes, contudo houve aumento mais expressivo das formas ligadas a fosfato, sobretudo $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$, no LV, com o aumento das doses de P aplicadas.

As espécies de Pb ligadas a P ($\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$ e PbHPO_4°) foram as menores entre as principais espécies encontradas, aumentando em participação apenas nas maiores doses de P (12:5 – P:Pb), indicando excesso de P (Tabela 3). A baixa porcentagem de Pb formando complexos solúveis com fosfato pode estar associada à formação de precipitados estáveis na fase sólida, tais como a cloropiromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) (Lindsay, 1979), uma vez que a concentração de Pb_t mantido em solução foi muito baixa (Tabela 3). Essas duas espécies são consideradas as mais importantes em sistemas aquosos naturais (Nriagu, 1973). Este autor verificou que a porcentagem destes complexos de fosfato de chumbo correspondeu a 30 % das espécies em sistema puro de equilíbrio com a cloropiromorfita.

Tabela 3. Teor total de Pb (Pb_t) e o percentual em relação ao total das suas principais espécies químicas na solução de equilíbrio de dois solos com textura contrastante, incubados com Pb e P, avaliada aos 60 dias.

Tratamento	Pb aplicado ($mg\ kg^{-1}$)	pH	P aplicado ($mg\ kg^{-1}$)	Pb_t		Espécies de Pb (%)				
				($mmol\ L^{-1}$)	Pb^{2+}	$PbOH^+$	$PbCl^+$	$PbH_2PO_4^+$	$PbHPO_4^0$	$PbCl_2^0$
Latossolo Vermelho Distrófico - LV (derivado de arenito)										
1			141,7	0,0530	97,60	0,01	2,37	0,02	0,00	0,00
2		Natural	212,6	0,0216	97,91	1,92	0,13	0,00	0,00	0,04
3			283,4	0,0136	97,74	0,02	1,74	0,48	0,02	0,00
4	1580,1		566,9	0,0027	90,87	0,05	2,08	6,57	0,43	0,00
5		141,7	0,0052	98,05	0,15	1,77	0,02	0,00	0,01	
6		7,0	212,6	0,0019	98,10	0,36	1,43	0,07	0,03	0,00
7			283,4	0,0007	96,93	0,81	1,35	0,43	0,48	0,00
8			566,9	0,0004	93,21	0,03	1,79	4,78	0,19	0,00
9			708,6	5,8818	97,36	0,00	2,56	0,07	0,00	0,01
10		Natural	1.062,9	1,3178	98,77	0,00	0,42	0,81	0,00	0,00
11			1.417,2	0,2116	96,45	0,00	1,26	2,28	0,00	0,01
12	7900,3		2.834,4	0,0136	74,60	0,01	2,49	22,47	0,42	0,01
13		708,6	3,3554	97,39	0,00	2,58	0,03	0,00	0,01	
14		7,0	1.062,9	0,3005	99,05	0,00	0,61	0,34	0,00	0,01
15			1.417,2	0,0592	96,84	0,00	1,18	1,96	0,01	0,01
16			2.834,4	0,0052	70,38	0,01	1,85	27,04	0,72	0,00
Nitossolo Vermelho Distroférico - NV (derivado de basalto)										
17			845,8	0,1942	98,07	0,02	1,89	0,02	0,00	0,00
18		Natural	1.268,6	0,0230	97,98	0,65	1,33	0,02	0,02	0,00
19			1.691,5	0,0074	98,21	0,11	1,52	0,13	0,02	0,00
20	9429,5		3.383,0	0,0022	96,49	0,02	1,21	2,21	0,08	0,00
21		845,8	0,0380	98,56	0,01	1,41	0,00	0,00	0,01	
22		7,0	1.268,6	0,0095	98,78	0,05	1,13	0,04	0,00	0,00
23			1.691,5	0,0017	98,30	0,39	1,08	0,15	0,09	0,00
24			3.383,0	0,0008	95,47	0,03	1,43	2,96	0,11	0,00
25			4.228,8	15,6656	94,91	0,00	4,92	0,15	0,00	0,03
26		Natural	6.343,1	7,9702	97,77	0,00	1,75	0,48	0,00	0,01
27			8.457,5	0,8568	96,91	0,00	2,16	0,92	0,00	0,01
28	47147,3		16.915,0	0,0094	80,84	0,01	4,50	14,29	0,35	0,02
29		4.228,8	9,4719	97,34	0,00	2,44	0,22	0,00	0,01	
30		7,0	6.343,1	5,4876	97,06	0,00	2,46	0,48	0,00	0,01
31			8.457,5	0,8358	96,58	0,00	2,61	0,80	0,00	0,01
32			16.915,0	0,0137	89,48	0,00	1,45	9,05	0,02	0,00

Quando o pH é aumentado para 7,0 a forma livre de Pb^{2+} diminui e a forma hidrolisada $PbOH^+$ passa a predominar (83%) (Harter, 1983). No entanto, no presente estudo, o efeito do pH inicial elevado a 7,0 no aumento da espécie $PbOH^+$ foi pouco pronunciado e ficou restrito ao LV, no menor nível de contaminação (Tabela 3). Com a adição de Cl e de doses crescentes de Pb e P houve aumento da força iônica e redução do pH da solução de equilíbrio, de 7,0 para a faixa de 2,8 a 5,6, de acordo com o tratamento. A redução do pH ocorreu também em função da redistribuição dos elementos do complexo sortivo devido a desprotonação nas superfícies reativas (grupos carboxílicos da matéria orgânica e grupos aluminol e silanol das argilas), aumentando a atividade dos íons H^+ em solução. Essas duas

condições não favoreceram a formação da espécie hidrolisada (PbOH^+). A elevação do pH não teve efeito na proporção da espécie livre dissolvida Pb^{2+} . Pequena redução da espécie livre Pb^{2+} , de 62 para 58%, foi verificado por Hashimoto *et al.* (2009a) em solo arenoso tratado com diferentes fontes de P. Os autores atribuíram a redução ao aumento da adsorção desta espécie no complexo sortivo em função da elevação do pH.

Contudo, o efeito do pH inicial elevado a 7,0 foi efetivo na redução do Pb_t na solução de equilíbrio em ambos os solos, na ordem de dez vezes no menor nível de contaminação e duas vezes no maior nível, apenas no LV (Tabela 3), confirmando o efeito da elevação do pH na redução dos teores solúveis do metal (Lindsay, 1979; Melo *et al.*, 2008; Alloway, 2013).

Houve decréscimo dos teores de Pb_t aos 311 dias (Tabela 4) quando comparados aos 60 dias (Tabela 3), indicando continuidade das reações ao longo do tempo e a passagem das formas solúveis para formas precipitadas e sólidas (cloropiromorfita). Quanto a distribuição das espécies de Pb aos 311 dias, de maneira geral, as proporções foram semelhantes àqueles observados aos 60 dias.

Para o P, a ocorrência de formas livres (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e $\text{H}_3\text{PO}_4^\circ$), especialmente H_2PO_4^- , predominou em relação às espécies ligadas a cátions ($\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, $\text{KH}_2\text{PO}_4^\circ$, AlHPO_4^+ e outras) (Tabela 5). A espécie H_2PO_4^- foi a que mais ocorreu, variando de 43 a 93 %, em função da faixa de pH observada nas amostras. Para valores de pH entre 2,1 e 7,2 tem-se o predomínio do H_2PO_4^- em relação as demais formas livres do elemento (Lindsay, 1979; Wu *et al.*, 2003).

Os teores de P_t acompanharam o aumento das doses de P aplicadas, sendo maiores nos tratamentos com maiores níveis de contaminação (Tabela 2), sobretudo na maior dose aplicada. Assim, a maior dose de P (12:5 - P:Pb), tanto no menor como no maior nível de contaminação com Pb (1 ou 5 x CMAPb), em ambos os solos, apresentou teores elevados de P_t na solução de equilíbrio, sugerindo que esta dose, apesar de responsiva na redução do Pb_t , foi excessiva.

O Ca foi o principal ligante com o P no menor nível de contaminação, com maior expressão nos tratamentos com pH inicial elevado a 7,0, em ambos os solos, porém, com maior percentual de Ca-P no NV em relação ao LV (Tabela 5). Quando a dose do contaminante foi aumentada para 5 x CMAPb houve redução desta espécie no NV. Nesta condição de maior nível de contaminação, o Al foi o principal ligante com o fósforo em ambos os solos (Tabela 5).

Tabela 4. Teor total de Pb (Pb_t) e o percentual em relação ao total das suas principais espécies químicas na solução de equilíbrio de dois solos com textura contrastante, incubados com Pb e P, avaliada aos 311 dias.

Tratamento	Pb aplicado (mg kg ⁻¹)	pH	P aplicado (mg kg ⁻¹)	Pb _t		Espécies de Pb (%)				
				(mmol L ⁻¹)	Pb ²⁺	PbOH ⁺	PbCl ⁺	PbH ₂ PO ₄ ⁺	PbHPO ₄ ^o	PbCl ₂ ^o
Latossolo Vermelho Distrófico - LV (derivado de arenito)										
1			141,7	0,0046	96,68	0,00	3,05	0,25	0,00	0,00
2		Natural	212,6	0,0011	96,96	0,00	2,43	0,60	0,00	0,00
3			283,4	0,0006	95,93	0,00	2,34	1,70	0,02	0,02
4	1580,1		566,9	0,0004	79,95	0,02	1,95	17,52	0,56	0,56
5			141,7	0,0021	97,13	0,02	2,70	0,15	0,00	0,00
6		7,0	212,6	0,0043	98,03	0,02	1,69	0,26	0,00	0,00
7			283,4	0,0008	97,62	0,04	1,64	0,65	0,04	0,04
8			566,9	0,0006	94,76	0,03	1,59	3,46	0,16	0,16
9			708,6	3,4670	97,23	0,00	2,72	0,05	0,00	0,00
10		Natural	1.062,9	0,6106	99,29	0,00	0,37	0,34	0,00	0,00
11			1.417,2	0,0401	98,02	0,00	1,14	0,82	0,00	0,00
12	7900,3		2.834,4	0,0074	95,37	0,05	1,07	3,31	0,21	0,21
13			708,6	0,7222	98,30	0,01	1,67	0,00	0,00	0,00
14		7,0	1.062,9	0,0349	99,41	0,00	0,39	0,19	0,00	0,00
15			1.417,2	0,0076	95,04	0,01	0,89	4,01	0,06	0,06
16			2.834,4	0,0017	94,13	0,03	1,67	4,02	0,16	0,16
Nitossolo Vermelho Distroférrico - NV (derivado de basalto)										
17			845,8	0,0819	97,49	0,01	2,48	0,01	0,00	0,00
18		Natural	1.268,6	0,0237	98,11	0,02	1,85	0,02	0,00	0,00
19			1.691,5	0,0086	98,10	0,01	1,81	0,07	0,00	0,00
20	9429,5		3.383,0	0,0014	97,75	0,01	1,08	1,14	0,02	0,02
21			845,8	0,0198	97,99	0,01	1,99	0,00	0,00	0,00
22		7,0	1.268,6	0,0045	98,14	0,02	1,82	0,02	0,00	0,00
23			1.691,5	0,0021	99,26	0,02	0,65	0,08	0,00	0,00
24			3.383,0	0,0008	98,07	0,04	0,50	1,31	0,08	0,08
25			4.228,8	11,7449	95,34	0,00	4,53	0,12	0,00	0,00
26		Natural	6.343,1	8,0064	94,99	0,00	4,70	0,29	0,00	0,00
27			8.457,5	1,3809	97,47	0,00	2,16	0,36	0,00	0,00
28	47147,3		16.915,0	0,0124	92,28	0,01	2,39	5,22	0,09	0,09
29			4.228,8	11,9486	97,57	0,00	2,25	0,18	0,00	0,00
30		7,0	6.343,1	7,4391	98,25	0,00	1,34	0,41	0,00	0,00
31			8.457,5	0,7050	97,71	0,00	1,91	0,37	0,00	0,00
32			16.915,0	0,0175	93,72	0,02	1,28	4,88	0,11	0,11

Apesar do aumento do pH ser importante na formação de complexos de P ligados a Ca e Mg, como CaHPO₄^o e MgHPO₄^o (Lindsay, 1979), a formação destes complexos quase não ocorreu para estes solos (predomínio da forma H₂PO₄⁻). Esse comportamento é coerente com a redução do pH com o tempo de incubação dos solos, mesmo para os tratamentos iniciais com pH 7,0 (Figura 1).

A baixa porcentagem de formação de precipitados ligados à Ca também pode estar associada à incompatibilidade da relação molar de P e Ca, que deveria ser de 3,5:1,5 (P:Ca) (Lindsay, 1979). A quantidade de P aplicado foi muitas vezes superior a quantidade de Ca do

solo somado ao aplicado na elevação do pH para 7,0, naqueles tratamentos. Entretanto, apesar de pouco expressiva, a adição de Ca influenciou positivamente na maior formação de precipitados de P ligados a Ca do que no pH natural (Tabela 5).

Tabela 5. Teor total de P (P_t) e o percentual em relação ao total das suas principais espécies químicas na solução de equilíbrio de dois solos com textura contrastante, incubados com Pb e P, avaliada aos 60 dias.

Tratamento	Pb aplicado (mg kg ⁻¹)	pH	P aplicado (mg kg ⁻¹)	Espécies de P (%)								
				P_t (mmol L ⁻¹)	HPO ₄ ⁻²	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄ ⁰	FeH ₂ PO ₄ ⁺	CaH ₂ PO ₄ ⁺	KH ₂ PO ₄ ⁰	AlHPO ₄ ⁺	Outras*
Latossolo Vermelho Distrófico - LV (derivado de arenito)												
1			141,7	0,01	0,07	85,49	1,30	0,02	6,84	0,96	5,08	0,26
2		Natural	212,6	0,09	0,15	86,80	0,61	0,01	6,30	1,16	4,68	0,30
3			283,4	0,29	0,12	90,71	0,78	0,00	5,74	1,34	1,11	0,19
4	1580,1		566,9	4,13	0,26	93,95	0,39	0,00	3,49	1,55	0,04	0,31
5			141,7	0,01	0,90	83,68	0,10	0,00	11,99	0,83	0,86	1,64
6		7,0	212,6	0,05	2,01	80,61	0,04	0,00	10,49	0,99	2,40	3,46
7			283,4	0,32	4,00	79,25	0,02	0,03	7,29	1,02	2,74	5,65
8			566,9	3,29	0,17	90,10	0,58	0,00	7,46	1,44	0,02	0,22
9			708,6	0,11	0,00	47,76	5,05	0,03	5,03	0,68	33,51	7,95
10		Natural	1.062,9	0,96	0,00	57,00	9,51	0,07	6,22	0,83	23,73	2,64
11			1.417,2	2,14	0,00	68,14	6,85	0,02	5,91	1,02	17,24	0,83
12	7900,3		2.834,4	20,28	0,09	92,11	1,22	0,00	5,04	1,28	0,05	0,20
13			708,6	0,05	0,01	43,45	2,26	0,00	8,37	0,60	37,19	8,13
14		7,0	1.062,9	0,42	0,01	59,19	3,20	0,01	11,49	0,82	23,36	1,91
15			1.417,2	1,79	0,03	79,17	2,60	0,00	14,53	1,10	2,39	0,18
16			2.834,4	29,72	0,13	88,38	0,79	0,00	9,28	1,14	0,01	0,28
Nitossolo Vermelho Distrófico - NV (derivado de basalto)												
17			845,8	0,02	0,14	74,40	0,54	0,00	16,37	1,05	6,79	0,71
18		Natural	1.268,6	0,02	3,56	64,31	0,02	0,00	12,97	0,92	8,24	9,99
19			1.691,5	0,12	0,75	80,25	0,11	0,00	15,57	1,15	0,23	1,94
20	9429,5		3.383,0	1,76	0,15	84,62	0,61	0,00	13,05	1,21	0,06	0,31
21			845,8	0,01	0,09	78,01	0,88	0,00	18,87	1,09	0,78	0,28
22		7,0	1.268,6	0,04	0,33	77,90	0,25	0,00	18,56	1,09	1,06	0,82
23			1.691,5	0,14	2,43	74,69	0,03	0,00	15,51	1,07	0,64	5,64
24			3.383,0	2,44	0,17	84,08	0,54	0,00	13,65	1,22	0,01	0,33
25			4.228,8	0,26	0,00	52,37	9,30	2,49	10,77	0,62	14,36	10,09
26		Natural	6.343,1	0,73	0,00	53,76	9,77	2,87	10,52	0,61	16,15	6,32
27			8.457,5	1,14	0,00	61,01	11,93	0,16	11,86	0,69	13,13	1,23
28	47147,3		16.915,0	12,28	0,11	89,40	0,92	0,00	8,31	0,99	0,05	0,22
29			4.228,8	0,36	0,00	52,05	8,69	1,59	11,74	0,64	18,03	7,25
30		7,0	6.343,1	0,68	0,00	56,37	11,04	0,80	11,17	0,71	15,19	4,71
31			8.457,5	1,19	0,00	55,34	11,30	0,03	12,71	0,70	18,07	1,85
32			16.915,0	8,10	0,00	80,12	9,36	0,00	9,25	1,16	0,07	0,04

*outras = PbH₂PO₄⁺, PbHPO₄⁰, MgHPO₄⁰, CaHPO₄⁰, KHPO₄⁻, Al₂PO₄³⁺, ZnHPO₄⁰ e MnHPO₄⁰.

Os teores de P_t reduziram aos 311 dias comparativamente aos 60 dias nos dois solos, exceto nos tratamentos de menor nível de contaminação no LV (Tabela 6). De maneira geral, a distribuição das espécies foi semelhante com o aumento do tempo de incubação. Contudo, houve aumento do percentual do P ligado aos cátions Ca²⁺, K⁺ e Al³⁺, nos maiores níveis de contaminação, especialmente no NV (Tabela 6).

Tabela 6. Teor total de P (P_t) e o percentual em relação ao total das suas principais espécies químicas na solução de equilíbrio de dois solos com textura contrastante, incubados com Pb e P, avaliada aos 311 dias.

Tratamento	Pb aplicado (mg kg^{-1})	pH	P aplicado (mg kg^{-1})	P_t		Espécies de P (%)							
				(mmol L^{-1})		HPO_4^{-2}	H_2PO_4	H_3PO_4^0	$\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$	$\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	KH_2PO_4^0	AlHPO_4^+	Outras*
Latossolo Vermelho Distrófico - LV (derivado de arenito)													
1	1580,1	Natural	141,7	0,12	0,03	95,15	3,04	0,00	0,08	1,22	0,47	0,01	
2			212,6	0,28	0,03	95,15	3,04	0,00	0,08	1,22	0,47	0,01	
3			283,4	0,82	0,04	95,72	2,41	0,00	0,08	1,55	0,19	0,02	
4			566,9	12,15	0,13	95,99	0,82	0,00	0,04	2,96	0,02	0,04	
5		141,7	7,0	141,7	0,07	0,06	96,22	1,66	0,00	0,27	0,85	0,91	0,03
6		212,6		212,6	0,15	0,07	91,62	1,30	0,00	2,40	2,64	1,90	0,07
7		283,4		283,4	0,38	0,23	93,02	0,44	0,00	2,23	3,25	0,68	0,17
8		566,9		566,9	2,23								
9	7900,3	Natural	708,6	0,05	0,00	92,53	0,54	0,00	1,98	4,43	0,21	0,13	
10			1.062,9	0,29	0,00	57,72	4,38	0,12	1,24	2,68	28,80	5,07	
11			1.417,2	0,55	0,02	68,79	7,03	0,04	1,09	3,26	18,47	1,31	
12			2.834,4	1,98	0,25	84,29	3,81	0,00	0,68	4,08	6,97	0,15	
13		708,6	7,0	708,6	0,01	0,08	94,43	0,41	0,00	0,28	4,37	0,06	0,20
14		1.062,9		1.062,9	0,12	0,05	65,54	0,77	0,00	15,50	0,34	4,91	12,87
15		1.417,2		1.417,2	2,49	0,06	85,43	1,80	0,00	1,65	4,12	6,79	0,16
16		2.834,4		2.834,4	2,47	0,16	92,84	1,64	0,00	1,17	4,02	0,21	0,08
Nitossolo Vermelho Distroférico - NV (derivado de basalto)													
17	9429,5	Natural	845,8	0,01	0,09	71,07	0,81	0,01	22,18	0,46	4,98	0,41	
18			1.268,6	0,02	0,12	73,17	0,65	0,00	22,72	0,47	2,50	0,38	
19			1.691,5	0,08	0,09	74,55	0,86	0,00	22,29	0,48	1,47	0,27	
20			3.383,0	1,10	0,09	78,80	0,90	0,00	19,31	0,53	0,13	0,25	
21		845,8	7,0	845,8	0,01	0,09	73,50	0,82	0,00	23,58	0,47	1,24	0,30
22		1.268,6		1.268,6	0,03	0,12	74,64	0,66	0,00	22,83	0,48	0,92	0,34
23		1.691,5		1.691,5	0,08	0,13	74,63	0,58	0,00	23,09	0,48	0,71	0,38
24		3.383,0		3.383,0	1,33	0,29	76,85	0,28	0,00	21,24	0,49	0,10	0,76
25	47147,3	Natural	4.228,8	0,20	0,00	52,91	4,89	1,70	15,66	0,31	16,42	8,12	
26			6.343,1	0,46	0,00	55,92	7,87	1,28	16,74	0,31	12,25	5,64	
27			8.457,5	0,53	0,00	56,97	6,60	0,20	17,89	0,31	16,01	2,01	
28			16.915,0	4,84	0,08	81,74	1,10	0,00	16,17	0,44	0,28	0,20	
29		4.228,8	7,0	4.228,8	0,31	0,00	52,00	9,33	2,12	15,00	0,30	13,47	7,78
30		6.343,1		6.343,1	0,67	0,00	53,39	9,01	0,98	15,88	0,30	14,86	5,58
31		8.457,5		8.457,5	0,57	0,00	56,26	6,37	0,07	17,64	0,32	17,55	1,78
32		16.915,0		16.915,0	4,13	0,10	84,35	0,89	0,00	13,77	0,51	0,13	0,25

*outras = $\text{PbH}_2\text{PO}_4^+$, PbHPO_4^0 , MgHPO_4^0 , CaHPO_4^0 , KHPO_4^- , $\text{Al}_2\text{PO}_4^{3+}$, ZnHPO_4^0 e MnHPO_4^0 .

2.3.2. Efeito da Remediação dos Solos Sobre o pH da Solução de Equilíbrio

A avaliação do pH da solução de equilíbrio foi realizada durante os 30, 60 e 311 dias de incubação com Pb (Figura 3). Esses mesmos tempos de incubação equivalem a zero, 30 e 281 dias de incubação com P, respectivamente, uma vez que nos 30 dias iniciais houve incubação apenas com Pb.

O pH da solução de equilíbrio reduziu aos 30 dias com a adição das doses de Pb, nos dois solos avaliados, em relação ao pH inicial (Figura 1). Para o LV no menor nível de contaminação, dose 1 x CMAPb (Figura 1A), houve maior tamponamento (resistência à redução do pH com o tempo de incubação) em relação ao mesmo nível de contaminação do NV (Figura 1C).

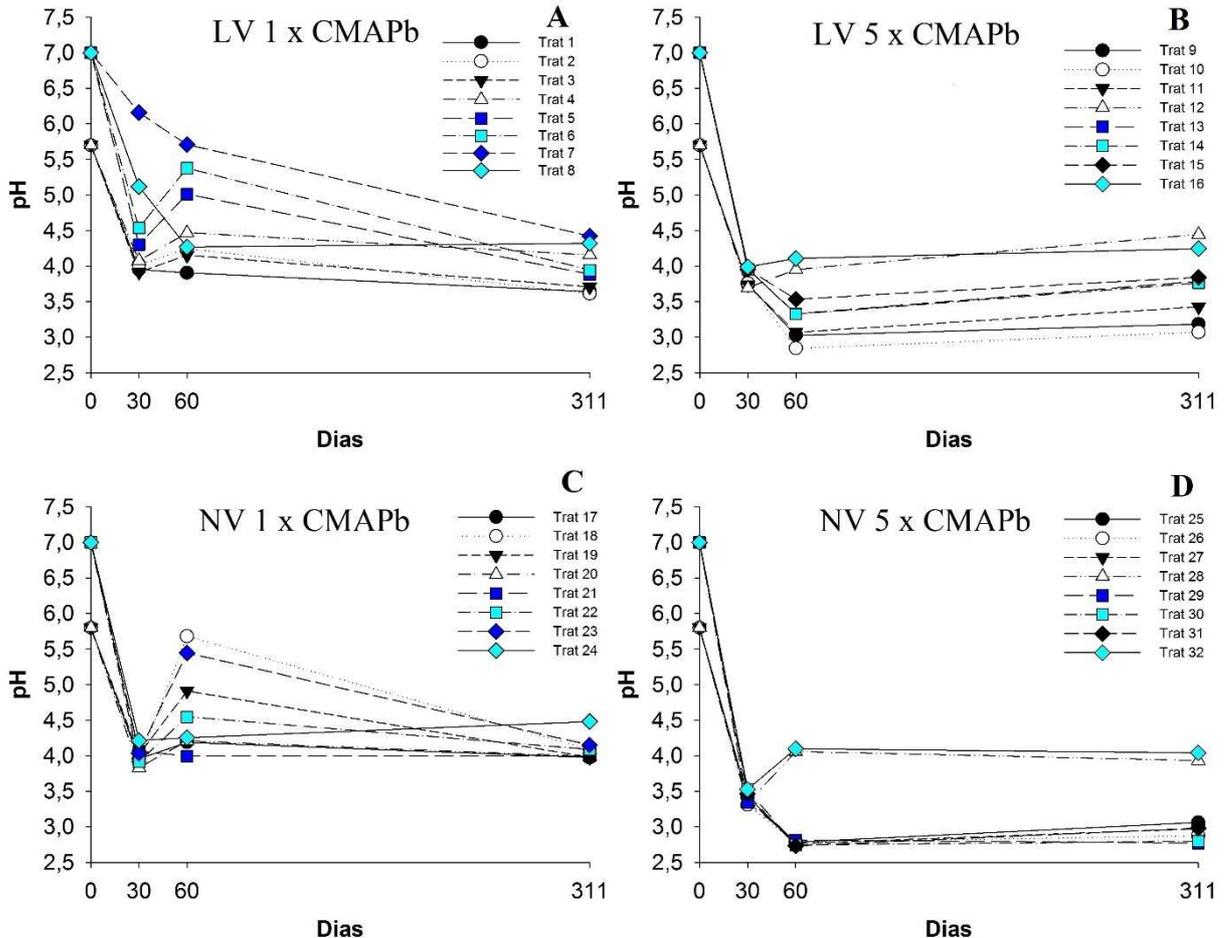


Figura 1. Avaliação do pH da solução de equilíbrio ao longo do tempo. (A) pH da solução de equilíbrio no LV nos tratamentos com menor nível de contaminação (1 x CMAPb). (B) pH da solução de equilíbrio nos tratamentos com maior nível de contaminação (5 x CMAPb) no LV. (C) pH da solução de equilíbrio no NV nos tratamentos com menor nível de contaminação (1 x CMAPb). (D) pH da solução de equilíbrio no NV nos tratamentos com maior nível de contaminação (5 x CMAPb).

De maneira geral, 30 dias após a aplicação das doses de P (60 dias de incubação com Pb) houve a tendência de elevação do pH em relação ao tempo zero de incubação com P nos tratamentos com menor nível de contaminação, nos dois solos (Figura 1A e 1C). A fixação de P (complexos de esfera interna) nos grupos aluminol (-AlOH) e ferrol (-FeOH) dos minerais da fração argila é processada por troca de ligantes entre o fosfato ($H_2PO_4^-$) e os grupos hidroxilas de superfície, o que determina elevação do pH da solução do solo.

Quando aumentou o nível de contaminação com Pb houve a tendência de redução do pH aos 30 dias de incubação com P (60 dias de incubação com Pb) (Figuras 1B e 1D), exceto nos tratamentos que receberam a maior dose de P (12 e 16 para o LV e 28 e 32 para o NV). Com altos teores de Pb e menores teores de P deve ter havido preferencialmente a precipitação Pb-P em detrimento à fixação de P. Já nas maiores doses de P, para uma mesma

dose de Pb (5 x CMAPb), o excesso de P foi fixado pelos colóides e a troca de ligantes promoveu aumento de pH.

A maior acidificação aos 60 dias de incubação com Pb no maior nível de contaminação, com Pb e menores doses de P (relações P:Pb de 3:5 a 6:5 - Tabela 2) (Figuras 1B e 1D) indica maior formação da cloropiromorfita nesta condição de supersaturação dos sítios de troca. A maior abundância da espécie H_2PO_4^- verificada em solução indica que esta foi a forma de P que reagiu com o Pb^{2+} para a formação da cloropiromorfita, a qual resulta em liberação de dois íons H^+ , acidificando o meio. Logo, a maior acidificação observada aos 60 dias no maior nível de contaminação (Figuras 1B e 1D) indica que houve maior formação de cloropiromorfita nesta condição de contaminação extremamente elevada em relação à capacidade de retenção dos solos. Nos tratamentos com 5 x CMAPb e máxima dose de P (12:5) o excesso de P e a intensa fixação do fosfato nos colóides superou o efeito de acidificação pela formação da cloropiromorfita e o pH final foi elevado nos tratamentos 12 e 16 para o LV e 28 e 32 para o NV.

A redução do pH aos 311 dias de incubação com Pb (281 dias de incubação com P) nos tratamentos que receberam o menor nível de contaminação (Figuras 1A e 1C), exceto no T8 e T24, indicam redistribuição do Pb na fase sólida e continuidade das reações de formação da cloropiromorfita ao longo do tempo. O comportamento diferente observado nos tratamentos 8 e 24 sugerem, como discutido anteriormente, que nas maiores doses de P (12:5) a fixação de fosfato foi mais importante que a formação de cloropiromorfita na dinâmica do pH.

Austruy *et al.* (2014) verificaram que a formação de precipitados de fosfato de chumbo não influenciou no pH e este efeito foi atribuído ao alto tamponamento do solo. Entretanto, naquele estudo, o teor de Pb no solo e a quantidade de P aplicadas foram baixos (100 e 12.000 mg kg^{-1} , respectivamente) quando comparado ao presente estudo. Já Melamed *et al.* (2003) verificaram redução do pH da solução após a adição de diferentes formas de fosfato em solo contaminado por Pb.

O efeito do pH sobre precipitados estáveis, como a cloropiromorfita é variável. Quanto mais elevado o pH da solução de equilíbrio maior a estabilidade da cloropiromorfita e menor a atividade do Pb^{2+} mantida em solução (Lindsay, 1979). Entretanto, alguns dados da literatura sugerem que há o favorecimento da gênese da cloropiromorfita quanto menor o pH (Hashimoto *et al.*, 2009a). Isso porque a redução do pH favorece a protonação dos grupos funcionais pH dependentes das argilas, gerando cargas positivas que não favorecem a

retenção do Pb e favorecem que a forma livre fracamente retida, ou em solução, interajam com o P para formação da cloropiromorfita.

2.3.3. Efeito e Eficiência das Doses de P na Redução dos Teores de Pb

Os teores de Pb^{2+} da solução de equilíbrio de ambos os solos reduziram com a aplicação das doses crescentes de P aos 60 dias de incubação com Pb (30 dias de incubação com P) (Figura 2). Aos 311 dias de incubação com Pb (281 dias de incubação com P) o comportamento foi semelhante, tendo maior variação no efeito da remediação nas menores doses de P. A elevação do pH do solo para 7,0 favoreceu a remoção do Pb da solução, antes mesmo da aplicação do P (dose zero). Para esta avaliação considerou-se a determinação aos 30 dias de incubação com Pb como dose zero de P, uma vez que esta avaliação foi feita antes da adição das doses de P. Entretanto, também houve efeito das doses de P na redução dos teores de Pb nos tratamentos com a elevação do pH para 7,0, em menor escala nos tratamentos com menor nível de contaminação (Figuras 2C e 2D).

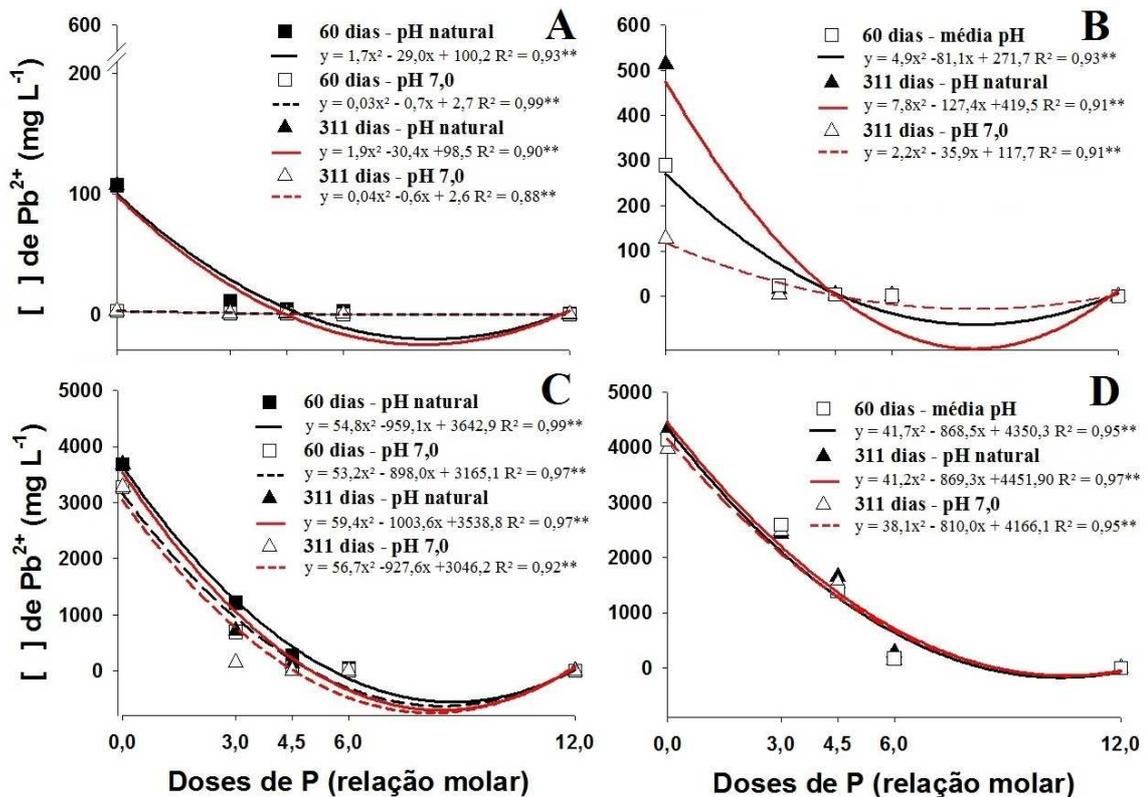


Figura 2. Análise de regressão do teor de Pb^{2+} na solução de equilíbrio em função das doses de P aos 60 e 311 dias de incubação com Pb. (A) dose de 1 vez a CMAPb para o Latossolo Vermelho (LV). (B) dose de 1 vez a CMAPb para o Nitossolo Vermelho (NV). (C) dose de 5 vezes a CMAPb para o Latossolo Vermelho (LV). (D) dose de 5 vezes a CMAPb para o Nitossolo Vermelho (NV). A dose zero corresponde à média do teor de Pb^{2+} aos 30 dias de incubação com Pb (sem adição de P).

A estabilização de Pb via aplicação de P tem se mostrado eficiente formando precipitados estáveis em solos (Cao *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2012) e em meio aquoso (Scheckel & Ryan, 2002), contaminados. Cao *et al.* (2009) verificaram uma redução de 72 a 100 % do Pb em solução após a adição de P em dose 10:5 (P:Pb) em solo contaminado em local de reciclagem de baterias.

O efeito da elevação do pH do solo na redução do Pb em solução promove a redução de Pb na forma livre (Pb^{2+}) em consequência do aumento da CTC (Alloway, 2013), pois ocorre a desprotonação dos grupos funcionais pH dependentes gerando cargas negativas (Figura 3), reduzindo os teores trocáveis e solúveis, proporcionando uma redistribuição do Pb para frações coloidais menos biodisponíveis, como frações matéria orgânica, óxidos de Fe e Al amorfos e cristalinos (Melo *et al.*, 2008).

Solos oxidicos que têm o pH elevado, tendem a formar complexos de esfera interna com o Pb, deixando o Pb imobilizado, porém com menor estabilidade que o Pb-cloropiromorfita (Hashimoto *et al.*, 2009b). Portanto, a elevação do pH pode gerar um efeito de competição entre óxidos e o P adicionado, indisponibilizando parte do Pb que formaria a cloropiromorfita, através de ligações covalentes nos grupamentos funcionais de óxidos de Fe, devido a sua elevada seletividade ao Pb.

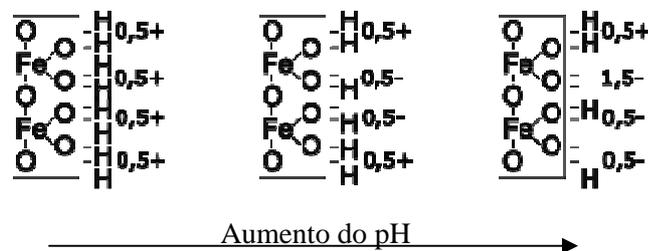


Figura 3. Aumento das cargas negativas de grupamento ferrol (Fe-OH) promovido pela elevação do pH e desprotonação do H^+ (adaptado de Alleoni *et al.*, 2009).

Hashimoto *et al.* (2009b), trabalhando em Andisol com 25 % de argila contaminado com $18.000 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb, verificaram que após adição de doses de P de 3:5 e 6:5 (P:Pb), na forma de fosfato de cálcio, apenas 23 % e 31 % do Pb ficou imobilizado na forma de cloropiromorfita, na menor e na maior dose, respectivamente, demonstrando esse efeito de competição entre a cloropiromorfita e a superfície reativa do solo.

Apesar deste efeito competição, no presente estudo, a quantidade de Pb imobilizada na forma de cloropiromorfita possivelmente foi maior que a observada por Hashimoto *et al.* (2009b), ao menos nos tratamentos que receberam a maior dose do contaminante (5 x

CMAPb). Isso porque as doses de Pb foram baseadas na capacidade máxima de retenção para cada solo, e a dose de 5 x CMAPb promoveu a supersaturação dos sítios de troca, e o Pb excedente, cerca de 70 a 80% do aplicado, estava na forma disponível (solúvel + trocável) para reagir com o P adicionado posteriormente. No entanto, uma parte, cerca de 20 a 30 %, provavelmente foi fixado principalmente por óxidos de Fe e Al, tanto no solo com 30 % de argila (LV) como no solo com 80 % de argila (NV), no maior nível de contaminação. Independentemente da quantidade de cloropiromorfita formada, as doses de P aplicadas apresentaram efeito positivo na redução do Pb^{2+} (Figura 2).

Portanto, a redução do Pb pela adição de fosfatos é resultado da interação entre Pb, P, pH e os constituintes do solo (Hettiarachchi *et al.*, 2000). Desta forma, a adição de P é eficiente na redução da disponibilidade do Pb, mas a formação da cloropiromorfita é dependente da quantidade de Pb e P na forma livre.

Quando comparados os dois solos, diferentemente do LV, não houve interação entre doses de P e os diferentes pH para o NV aos 60 dias. Houve apenas efeito sobre níveis de contaminação e, portanto, foi plotada apenas uma curva para os dois pH (Figuras 2B e 2D). Entretanto, aos 311 dias foi verificado efeito das doses de P sobre os níveis de contaminação e também sobre os pH (Figura 2).

O efeito quadrático tanto no solo de textura média (LV), como no de textura muito argilosa (NV), nos dois níveis de contaminação, indica que a partir da dose 6:5 de P (relação molar P:Pb) houve efeito semelhante a maior dose de P (12:5) na redução do Pb em solução, mesmo em cenário de elevada contaminação (5 x CMAPb). Assim, a dose 6:5 já foi suficiente para promover a remediação dos solos e, desta forma, é a mais indicada pela maior eficiência e menor risco de contaminação de P (Figura 2).

Assim, as maiores doses de P utilizadas no estudo foram elevadas e estes resultados indicam que a maior dose 12:5 (P:Pb) foi excessiva e, apesar de responsiva, foi pouco eficiente, em função do alto teor de P_i remanescente em solução (Tabelas 5 e 6). O excesso de P causa risco ambiental se a remediação for *in situ*, uma vez que este é o elemento mais importante para eutrofização (Melamed *et al.*, 2003; Shigaki *et al.*, 2006). Fontes de P menos solúveis, como fosfato de rocha, têm sido preferidas em estudos de remediação de Pb *in situ* em função de apresentarem menor risco de eutrofização (Hettiarachchi & Pierzinski, 2000; Melamed *et al.*, 2003), porém tem apresentado menor eficiência do que os fosfatos solúveis (Hettiarachchi *et al.*, 2000).

Desta forma, a dose intermediária 6:5 (P:Pb) foi responsiva para ambos os solos avaliados, ou seja, promoveu a redução nos teores de Pb^{2+} , e foi ainda eficiente, pois não acarretou em sobra de P.

2.3.4. Equilíbrio Químico e Termodinâmica da Cloropiromorfita

Após a determinação da atividade do Pb^{2+} e do $H_2PO_4^-$ na solução de equilíbrio, através do software Visual MINTEQ, os dados das avaliações aos 60 e 311 dias foram plotados no diagrama de superfície de resposta da estabilidade da cloropiromorfita (Figuras 4 a 7), construídos a partir dos dados de equilíbrio químico apresentados em Lindsay (1979). A espécie de fosfato livre considerada nos diagramas de equilíbrio foi a $H_2PO_4^-$ por ter sido a de maior ocorrência na solução de equilíbrio nos solos avaliados (Tabelas 4 e 5) e por predominar na faixa de pH das amostras (Lindsay, 1979).

Para amostras do LV houve influência das doses de P sobre a atividade do Pb^{2+} na solução de equilíbrio ao longo do tempo (Figuras 4 e 6). Nos tratamentos com menor nível de contaminação, independentemente do pH inicial do solo, houve decréscimo da atividade do Pb^{2+} com o aumento das doses de P aplicadas, aos 60 dias, permanecendo supersaturados em relação à superfície da cloropiromorfita (Figura 4). Entretanto, com a elevação das doses de P verificou-se um afastamento em relação à superfície (maior supersaturação), exceto no tratamento 8. Mesmo tendo mais Pb^{2+} e $H_2PO_4^-$, o que resultaria em mais supersaturação em relação a cloropiromorfita (ponto mais distante da superfície), o pH no T8 reduziu bastante, o que fez a maior aproximação do ponto à superfície. Quanto menor o pH, menor a estabilidade da cloropiromorfita (superfície mais alta) e maior o teor de Pb^{2+} mantido em solução por esse mineral nas condições de equilíbrio (Lindsay, 1979).

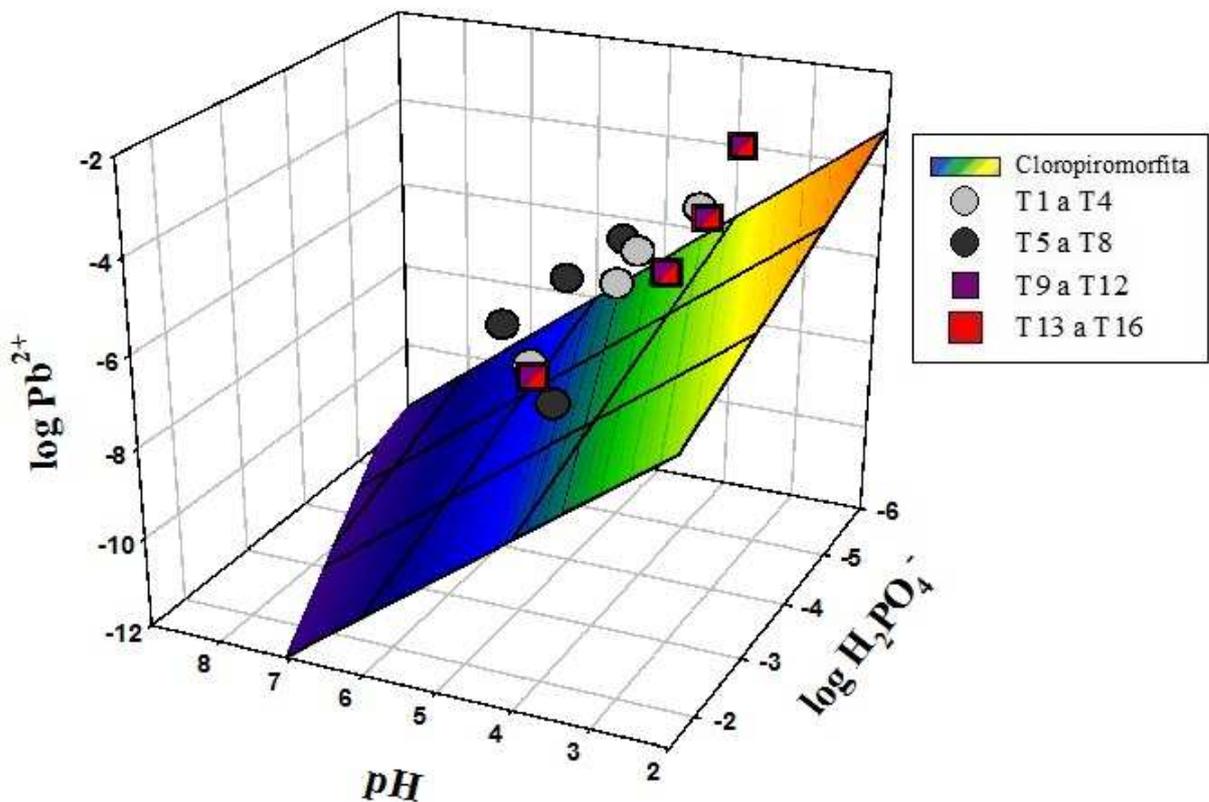


Figura 4. Dados da solução de equilíbrio do LV aos 60 dias de incubação com Pb plotados na superfície de resposta dos dados teóricos da cloropiromorfita (Lindsay, 1979), em função do pH, log da atividade de Pb^{2+} e $H_2PO_4^-$. Tratamentos T1 a T4: dose de 1 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T5 a T8: dose de 1 x CMAPb no pH 7,0; Tratamentos T9 a T12: dose de 5 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T13 a T16: dose de 5 x CMAPb no pH 7,0.

Na maior dose de Pb (tratamentos 9 a 16) houve redução da atividade do Pb^{2+} mantida em solução com o aumento das doses de P. Todos os tratamentos ficaram supersaturados em relação à superfície da cloropiromorfita, sugerindo a formação deste mineral independentemente da condição de pH inicial das amostras, nível de contaminação e dose de P (Figura 4). Para os tratamentos do NV (17 a 32) o efeito das doses de P na redução da atividade do Pb^{2+} da solução de equilíbrio apresentou comportamento de supersaturação em relação à superfície aos 60 dias, independentemente do nível de contaminação (Figura 5). Apenas os tratamentos que receberam a maior dose de P tenderam ao equilíbrio, com maior aproximação da superfície de resposta.

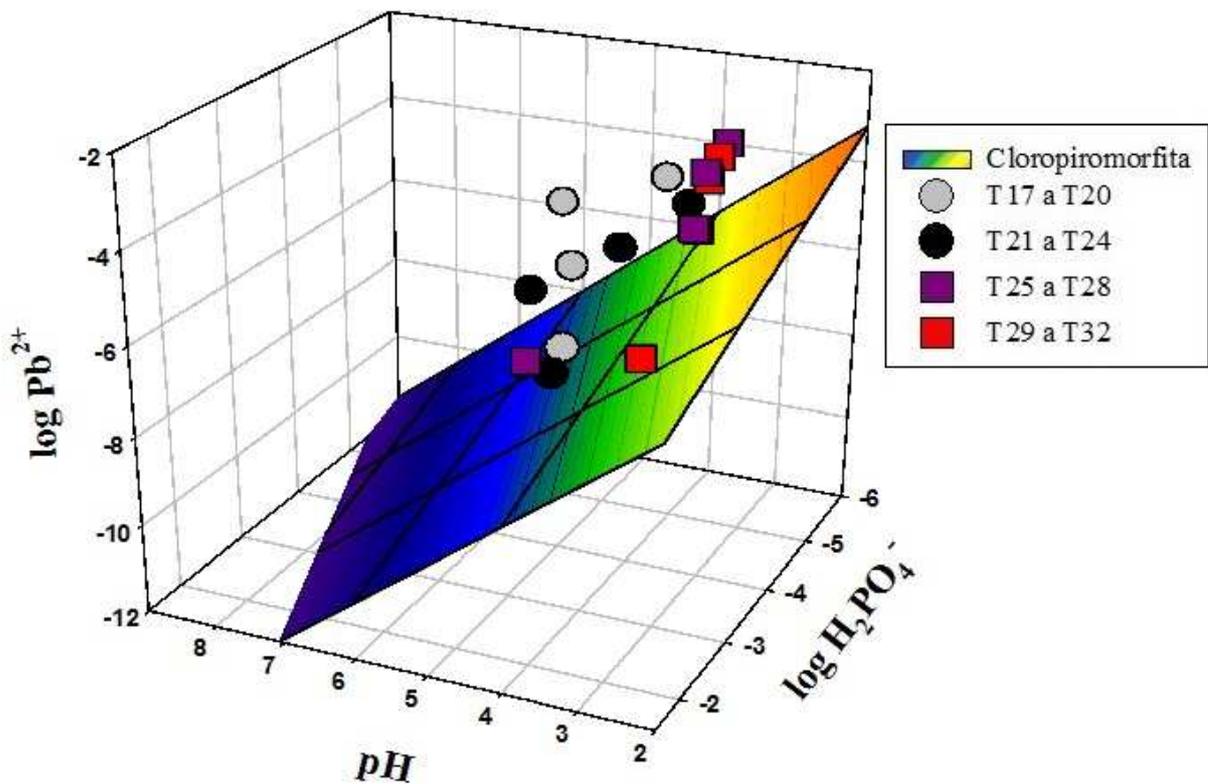


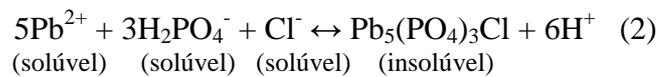
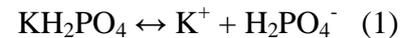
Figura 5. Dados da solução de equilíbrio do NV aos 60 dias de incubação com Pb plotados na superfície de resposta dos dados teóricos da cloropiromorfita (Lindsay, 1979), em função do pH, log da atividade de Pb^{2+} e $H_2PO_4^-$. Tratamentos T1 a T4: dose de 1 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T5 a T8: dose de 1 x CMAPb no pH 7,0; Tratamentos T9 a T12: dose de 5 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T13 a T16: dose de 5 x CMAPb no pH 7,0.

A obtenção de índices de saturação é eficiente na predição da formação de minerais. Índices positivos indicam a supersaturação, ou seja, há predomínio de reagentes em solução, portanto, há tendência do mineral em precipitar, enquanto índices negativos indicam subsaturação, com tendência a solubilizar. Quanto mais próximo a zero mais próximo da condição de equilíbrio entre a solução e a fase mineral (Lindsay, 1979). Singh *et al.* (2006) verificaram que os índices de supersaturação obtidos por meio de softwares de modelagem de equilíbrios químicos foram consistentes com os resultados de imobilização de Pb e formação da cloropiromorfita. Cao *et al.* (2009) também verificaram supersaturação em relação a curva de estabilidade da hidroxipiromorfita, sendo que a atividade do Pb^{2+} em solução foi controlada pela adição de doses crescentes de P. Estes autores confirmaram a presença de hidroxipiromorfita através de difratometria de raios-X com o surgimento de reflexões em 0,296 e 0,288 nm.

No presente estudo, os dados de DRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) apresentados no Capítulo 3 confirmaram a formação da cloropiromorfita em

todos os tratamentos, indicando que a atividade de Pb^{2+} está sendo controlada por este mineral e que a supersaturação em relação à superfície de resposta é eficiente na predição dos minerais presentes nos solos avaliados.

A formação da cloropiromorfita ocorreu por meio das reações de dissociação (equação 1) do fosfato de potássio monobásico aplicado e pela precipitação (equação 2) com o Pb na forma de fosfato de chumbo estável (cloropiromorfita), a qual promove a acidificação do meio.



Aos 311 dias verificou-se a manutenção do decréscimo da atividade de Pb^{2+} com o aumento das doses de P nos dois solos, sobretudo no maior nível de contaminação (Figuras 6 e 7).

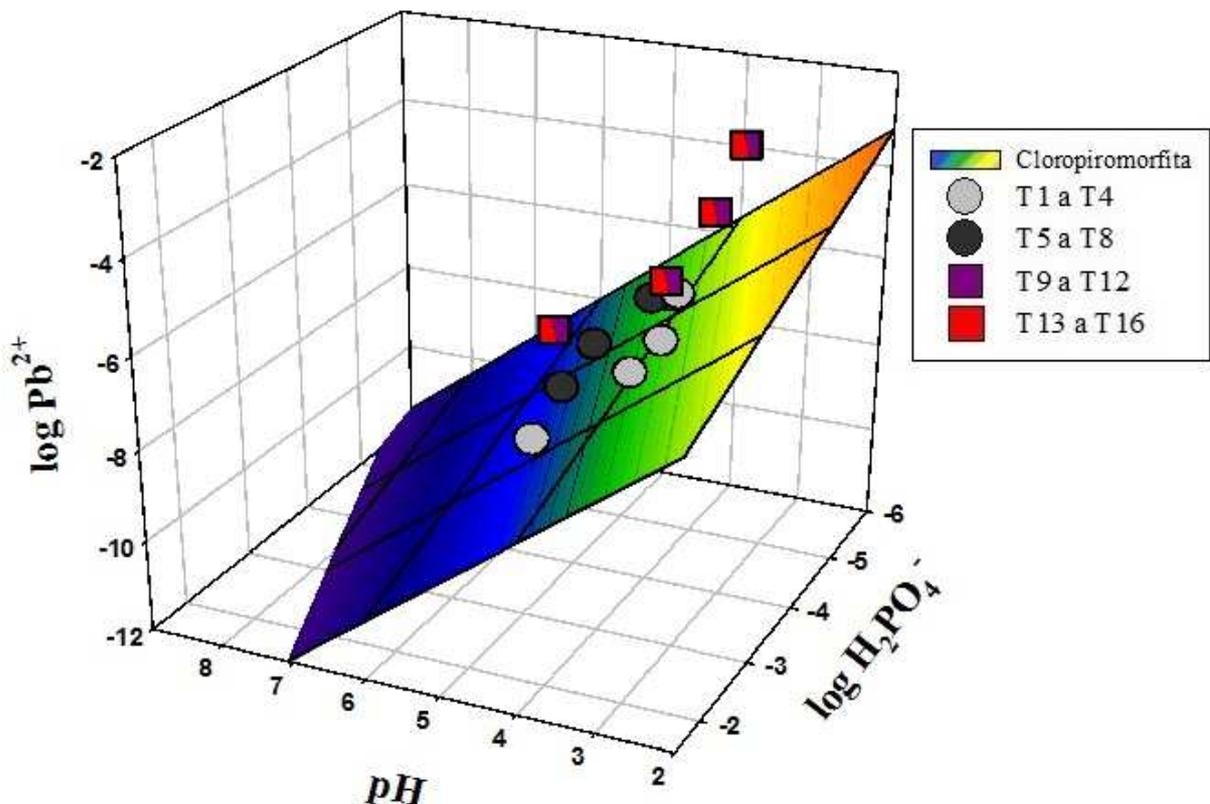


Figura 6. Dados da solução de equilíbrio do LV aos 311 dias de incubação com Pb plotados na superfície de resposta dos dados teóricos da cloropiromorfita (Lindsay, 1979), em função do pH, log da atividade de Pb^{2+} e $H_2PO_4^-$. Tratamentos T1 a T4: dose de 1 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T5 a T8: dose de 1 x CMAPb no pH 7,0; Tratamentos T9 a T12: dose de 5 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T13 a T16: dose de 5 x CMAPb no pH 7,0.

Contudo, de maneira geral, houve a aproximação dos pontos à superfície de resposta da estabilidade da cloropiromorfita (menor saturação), quando comparado aos 60 dias, em ambos os solos (Figuras 6 e 7). A maior variação foi observada nos tratamentos 5 a 8 que passaram a ficar agrupados com os tratamentos 1 a 4, indicando que o pH tendeu a se estabilizar ao longo do tempo, sugerindo que houve tendência ao equilíbrio do sistema (Figura 5). Com o passar do tempo, a maior formação da cloropiromorfita reduziu as concentrações de P e Pb da solução (Tabelas 3 a 6), o que fez a aproximação dos pontos à superfície do mineral, ou seja, passou de uma condição de supersaturação para saturação.

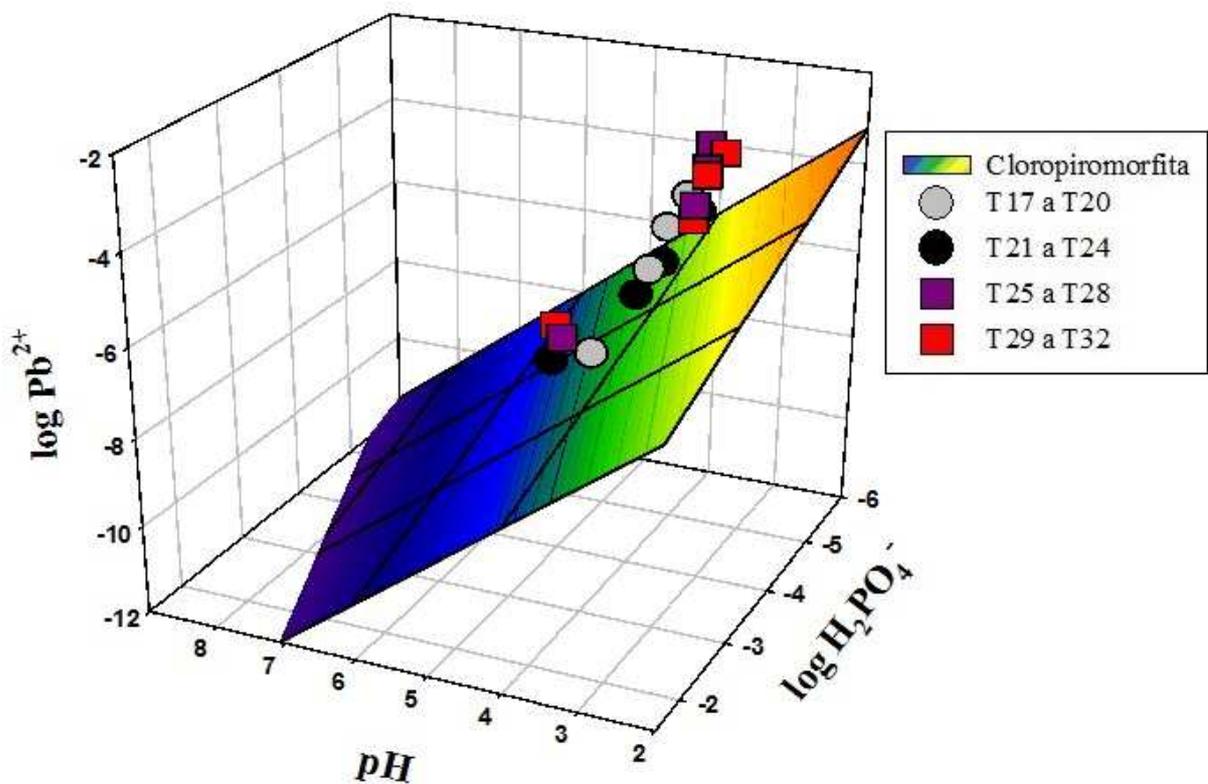


Figura 7. Dados da solução de equilíbrio do NV aos 311 dias de incubação com Pb plotados na superfície de resposta dos dados teóricos da cloropiromorfita (Lindsay, 1979), em função do pH, log da atividade de Pb^{2+} e $H_2PO_4^-$. Tratamentos T1 a T4: dose de 1 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T5 a T8: dose de 1 x CMAPb no pH 7,0; Tratamentos T9 a T12: dose de 5 x CMAPb no pH natural; Tratamentos T13 a T16: dose de 5 x CMAPb no pH 7,0.

Os dados de saturação da atividade de Pb^{2+} em relação aos dados teóricos da cloropiromorfita demonstraram que a avaliação da solução de equilíbrio foi eficiente na predição da formação da cloropiromorfita em todos os tratamentos nos dois solos avaliados. A explicação de que houve a formação deste mineral, através da interação de íons Pb^{2+} com o $H_2PO_4^-$ e Cl^- adicionados na solução do solo, é dada pelas reações termodinâmicas de formação. Isto porque, a energia livre padrão (ΔG°_r) da reação de formação da

cloropiromorfita é negativa (Shevade *et al.*, 2001), o que significa que ela ocorre espontaneamente.

Alguns dados termodinâmicos de formação da cloropiromorfita foram obtidos por Nriagu (1974) e Shevade *et al.* (2001), sendo a temperatura padrão de formação (ΔH_f°) de -3.754,8 (kJmol⁻¹), o padrão de entropia ($-T\Delta S_f^\circ$) de 38,7 (kJmol⁻¹) e a energia livre de Gibbs (ΔG_f°) de -3.791,5 (kJmol⁻¹). A partir dos dados termodinâmicos Shevade *et al.* (2001) obtiveram a energia livre padrão da reação (ΔG_r°) de -406,1 kJmol⁻¹. Logo, termodinamicamente havendo reagentes para a formação da cloropiromorfita ela será formada espontaneamente.

Visando prever se houve a formação de outro mineral de Pb os dados de atividade de Pb²⁺ em função do pH aos 60 e 311 dias de ambos os solos foram plotados no diagrama de campo de estabilidade dos principais fosfatos, carbonatos e óxidos de Pb (Figura 8).

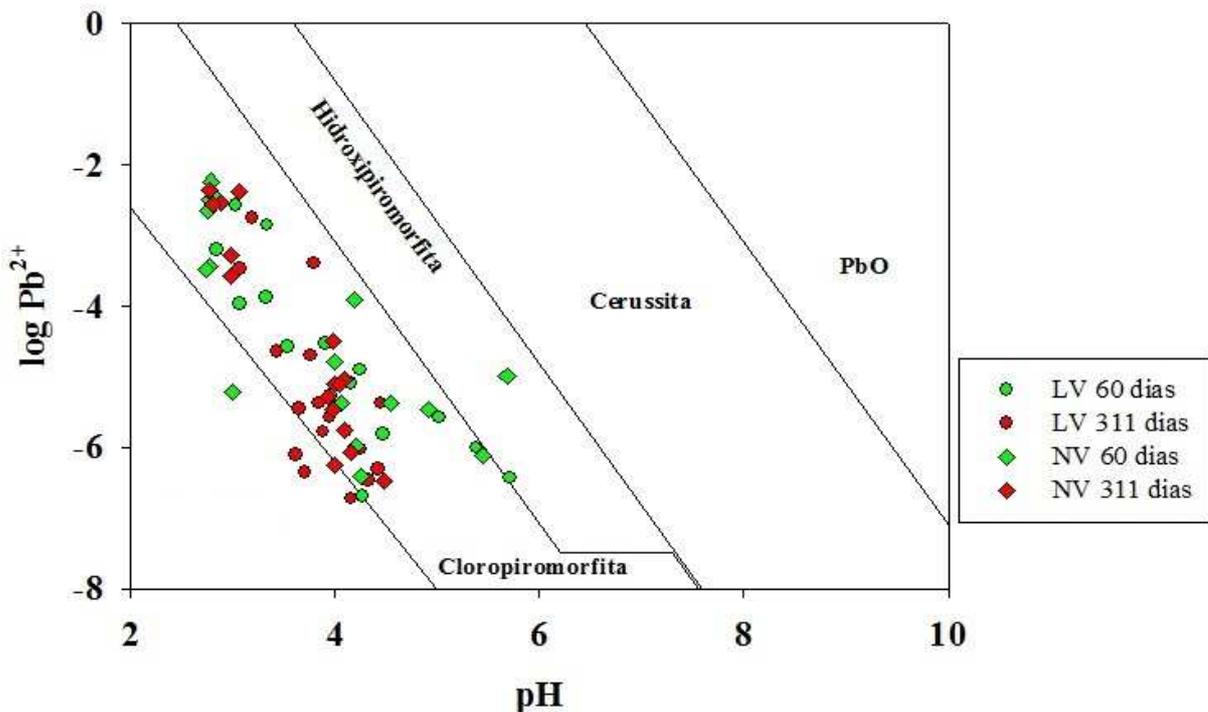


Figura 8. Diagrama de campo de estabilidade dos principais fosfatos, carbonatos e óxidos de Pb, conforme Lindsay (1979).

Neste diagrama (Figura 8) estão refletidas as condições geoquímicas de equilíbrio no pedoambiente (Lindsay, 1979), as quais, de maneira geral, foram favoráveis a formação e estabilidade da cloropiromorfita, tanto aos 60 como aos 311 dias nos dois solos. Entretanto, alguns tratamentos ficaram fora do campo de estabilidade da cloropiromorfita, indicando que,

para estes tratamentos pode ter sido formado hidroxipiromorfita concomitantemente à cloropiromorfita.

Para a construção deste diagrama não foram consideradas diferentes atividades de H_2PO_4^- (gráfico apenas bidimensional), ao contrário da visualização dos dados nas superfícies de resposta (Figuras 4 a 7). Logo, os tratamentos que, apesar de próximos, ficaram plotados fora do campo de estabilidade da cloropiromorfita (Figura 8), também formaram o mineral (Figuras 4 a 7).

2.4. CONCLUSÕES

Entre as espécies de Pb e P formadas a partir da aplicação de fosfatos, mantidas na solução de equilíbrio, predominaram as formas livres Pb^{2+} e H_2PO_4^- , independentemente do tipo de solo, da dose de Pb e de P, do pH inicial e do tempo de incubação. A especiação refletiu as alterações geoquímicas promovidas pela adição de fosfatos nos dois solos, sobretudo para as espécies de P ligadas a cátions.

A adição de P foi eficiente na redução da disponibilidade do Pb, mas a formação da cloropiromorfita é dependente da quantidade de Pb e P prontamente disponível e fracamente retida na fase sólida. A dose 6:5 (P:Pb) foi a mais eficiente e responsiva, enquanto a dose 12:5 (P:Pb) foi demasiadamente elevada para ambos os solos.

A aplicação de fosfatos alterou o pH da solução de equilíbrio, sugerindo que a redução do pH decorreu das reações de formação da cloropiromorfita, com efeito mais pronunciado nos maiores níveis de contaminação (5 x capacidade máxima de adsorção de Pb), em ambos os solos. Nesta condição de maior disponibilidade de Pb houve maior formação de cloropiromorfita, demonstrando que a estabilização química do Pb formando precipitados estáveis através da adição de fosfatos é muito promissora em solos que apresentam elevada contaminação por Pb.

Os modelos teóricos de estabilidade da cloropiromorfita foram eficientes na predição da formação e da estabilidade deste mineral, nos quais todos os tratamentos ficaram supersaturados em relação às superfícies de resposta da cloropiromorfita. A atividade do Pb^{2+} mantida na solução de equilíbrio foi controlada pela cloropiromorfita.

2.5. AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Marcos Weidner Pontoni pelo relevante auxílio nas avaliações laboratoriais e condução dos experimentos, ao estagiário Rubens D. Stipp, bem como à técnica da UFPR Maria Aparecida pelos auxílios prestados.

2.6. LITERATURA CITADA

ALLEONI, L.R.F.; MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo, Parte II, SBCS, 2009. p.70- 129.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Springer Science & Business Media Dordrecht, 3.ed., 2013. 614 p.

AUSTRUY, A.; SHAHID, M.; XIONG, T.; CASTREC, M.; PAYRE, V.; NIAZI, N.K.; SABIR, M. & DUMAT, C. Mechanisms of metal-phosphates formation in the rhizosphere soils of pea and tomato: environmental and sanitary consequences. *J. Soils Sediments*, 14:666-678, 2014.

CAO, X.D.; WAHBIC, A.; MA, L.; LI, B. & YANG, Y.L. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 164:555-564, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 2011. 212p.

HARTER, R.D. Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:47-51, 1983.

HASHIMOTO, Y.; TAKAOKA, M.; OSHITA, K. & TANIDA, H. Incomplete transformations of Pb to pyromorphite by phosphate-induced immobilization investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. *Chemosphere*, 76:616-622, 2009a.

HASHIMOTO, Y.; TAKI, T. & SATO, T. Sorption of dissolved lead from shooting range soils using hydroxyapatite amendments synthesized from industrial by products as affected by varying pH conditions. *Journal of environmental management*, 90:1782-1789, 2009b.

HETTIARACHCHI, G.M. & PIERZYNSKI, G.M. The use of phosphorus and other soil amendments for in situ stabilization of soil lead. *Conference on Hazardous Waste Research*. 125:133, 2000.

HETTIARACHCHI, G.M.; PIERZYNSKI, G.M. & RANSOM, M.D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science and Technology*, 34:4614-4619, 2000.

JIANG, G.J.; LIU, Y.H.; HUANG, L.; FU, Q.L.; DENG, Y.J. & HU, H.Q. Mechanism of lead immobilization by oxalic acid-activated phosphate rocks. *J. Environ. Sci.* 24:919-925, 2012.

LINDSAY, W.L. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

MELAMED, R.; CAO, X.D.; CHEN, M. & MA, L.Q. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Sci. Total Environ.* 305:117-127, 2003.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q. & SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ciênc. agrotec.*, 32:776-784, 2008.

NRIAGU, J.O. Lead orthophosphates—II. Stability of chloropyromorphite at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37:367-377, 1973.

NRIAGU, J.O. Lead orthophosphates. IV. Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38:887-898, 1974.

SCHECKEL, K.G. & RYAN, J.A. Effects of Aging and pH on Dissolution Kinetics and Stability of Chloropyromorphite. U.S. Environ. Sci. Technol., 36:2198-2204, 2002.

SHEVADE, A.V.; ERICKSON, L.; PIERZYNSKI, G. & JIANG, S. Formation and stability of substituted pyromorphite: a molecular modeling study. Journal of Hazardous Substance Research, 3:1-12, 2001.

SHIGAKI, F.; SHARPLEY, A. & PROCHNOW, L.I. Animal-based agriculture, phosphorus management and water quality in Brazil: options for the future. Sci. Agric., 63:194-209, 2006.

SINGH, S.P.; MA, L.Q. & HENDRY, M.J. Characterization of aqueous lead removal by phosphatic clay: Equilibrium and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials, 136:654-662, 2006.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Method 300.0 - Determination of inorganic anions by ion chromatography. 1993. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_300-0_rev_2-1_1993.pdf>. Acesso em dezembro de 2015.

WU, Z.; GU, Z.; WANG, X.; EVANS, L. & GUO, H. Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid. Environmental Pollution, 121:469-475, 2003.

XIE, L. & GIAMMAR, D.E. Equilibrium solubility and dissolution rate of the lead phosphate chloropyromorphite. Environmental Science & Technology, 41:8050-8055, 2007.

XU, Y. & SCHWARTZ, F.W. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. J. Contam. Hydrol., 15:187-206, 1994.

ZHANG, P. & RYAN, J.A. Formation of pyromorphite in anglesite-hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions. Environ. Sci. Technol., 32:3318-3324, 1998.

CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE DE CLOROPIROMORFITA NEOFORMADA EM SOLOS COM TEXTURAS CONTRASTANTES CONTAMINADOS COM Pb E REMEDIADOS COM FOSFATOS

Autor: Daniel Ramos Pontoni

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

RESUMO

A adição de fosfatos em solos contaminados por Pb promove sua imobilização através da formação de cloropiromorfita, um fosfato de Pb de elevada estabilidade no solo. Porém, ainda são incipientes os estudos que envolvem a caracterização da cloropiromorfita neoformada combinado com o estudo de dissolução por aplicação de ácidos orgânicos. O objetivo deste estudo foi acompanhar a formação e avaliar a estabilidade da cloropiromorfita em solos, com materiais de origem e texturas contrastantes, contaminados com Pb e remediados com P. Os dois solos foram contaminados com duas doses de Pb, e remediados com doses crescentes de P. Os solos foram analisados após 60 e 311 dias de incubação com Pb. Foram realizadas determinações por meio de difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise de energia dispersiva (MEV/EDS) para certificar a formação e determinar algumas características cristalográficas da cloropiromorfita. A estabilidade do mineral foi avaliada em estudo de cinética de dissolução com ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em nove etapas, num tempo total acumulado de 1.382 h. Houve o surgimento de reflexões em 0,296 nm confirmando a formação da cloropiromorfita em todos os tratamentos avaliados, nos dois solos. De maneira geral, não houve mudanças de cristalinidade da cloropiromorfita em função dos tratamentos testados. Foram identificados cristais de cloropiromorfita nas frações areia, silte e argila dos dois solos por meio do MEV/EDS, com morfologia predominantemente globular. Ambos os solos avaliados promoveram elevada estabilização do chumbo frente a adição de ácido cítrico, sobretudo no NV em função do teor de argila e mineralogia oxidada. A adição de fosfato mostrou-se mais eficiente sobre a estabilização do Pb do que a capacidade do solo em imobilizá-lo, sobretudo no maior nível de contaminação, demonstrando que esta metodologia pode servir para realização de um protocolo de remediação em áreas de risco potencial de toxidez por Pb, ao menos nos grupamentos texturais muito argilosa e média.

Palavras-chave: Estabilização química. Contaminação por Pb. MEV. Cinética de dissolução. Ácido cítrico.

CHAPTER 3. CHARACTERISTICS AND STABILITY OF NEOGENE CHLOROPYROMORPHITE IN SOILS WITH CONTRASTING TEXTURE CONTAMINATED WITH Pb AND REMEDIED BY PHOSPHATE

Author: Daniel Ramos Pontoni

Advisor: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

ABSTRACT

The addition of phosphates in contaminated soils by Pb promote their immobilization by the formation chloropyromorphite, a high stability in the soil lead phosphate. However, studies involving characterization of newly formed combined with chloropyromorphite dissolution study by application of organic acids are still incomplete. The objective of this study was to follow the formation and evaluate the stability of chloropyromorphite in soils with source materials and contrasting textures, contaminated with Pb and remedied with P. The two soils were contaminated with two doses of Pb, and remedied with increasing doses of P. Soils were analyzed after 60 and 311 days of incubation with Pb. determinations were carried out by diffraction of X-ray (XRD) and scanning electron microscopy with energy dispersive microanalysis (SEM / EDS) to certify the training and determine some crystallographic characteristics of chloropyromorphite. The stability was evaluated in mineral dissolution kinetics study with 0.1 mol L⁻¹ citric acid in nine steps, a total accumulated time of 1382 h. There was the appearance of reflections in 0.296 nm confirming the formation of chloropyromorphite in all the treatments, in both soils. In general, no crystallinity chloropyromorphite changes depending on the treatments tested. Chloropyromorphite crystals were identified in the sand, silt and clay soils of the two through SEM / EDS, with predominantly globular morphology. Both evaluated soil stabilization promoted high lead ahead the addition of citric acid, especially in the NV a function of clay content and oxidic mineralogy. The phosphate addition was more effective on the stabilization of the soil's ability Pb immobilizing it, especially at the highest level of contamination, demonstrating that this methodology can be used to perform a remediation protocol potential risk areas toxicity for Pb, at least in the very clayey textural groups and medium.

Keywords: Chemical stabilization. Contamination by Pb. SEM. Dissolution kinetics. Citric acid.

3.1. INTRODUÇÃO

A cloropiromorfita $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ é um mineral de fosfato de chumbo do grupo da apatita, subgrupo da piromorfita (Shevade *et al.*, 2001). Sua morfologia é predominantemente prismática hexagonal e dependendo dos íons em substituição isomórfica pode variar de cor, sendo mais comumente encontrada na cor verde escura e também incolor (Frost & Palmer, 2007).

No subgrupo das piromorfitas, além da cloropiromorfita existem os minerais $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxipiromorfita), $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$ (bromopiromorfita) e $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (fluoropiromorfita), sendo a cloropiromorfita o mais estável (Lindsay, 1979). Alguns autores sugerem que a fórmula mais apropriada da cloropiromorfita deve ser apresentada na forma hidratada, como $\text{Pb}_5(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, com o fosfato podendo ser facilmente substituído por arseniato (Frost & Palmer, 2007), e o Cl podendo ser substituído por OH (Botto *et al.*, 1997).

A cloropiromorfita apresenta conformação mínima na cela unitária $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ (Figura 1) (Shevade *et al.*, 2001). Além de apresentar sua reflexão de máxima intensidade nas direções (112), em 0,296 nm, e (211), em 0,288 nm (JCPDS, 1974), reflexões da cloropiromorfita em 0,288 nm ((300) com 60 % de intensidade) também foram verificadas em estudo avaliando a adição de fosfatos de rocha e Pb em soluções (Jiang *et al.*, 2012).

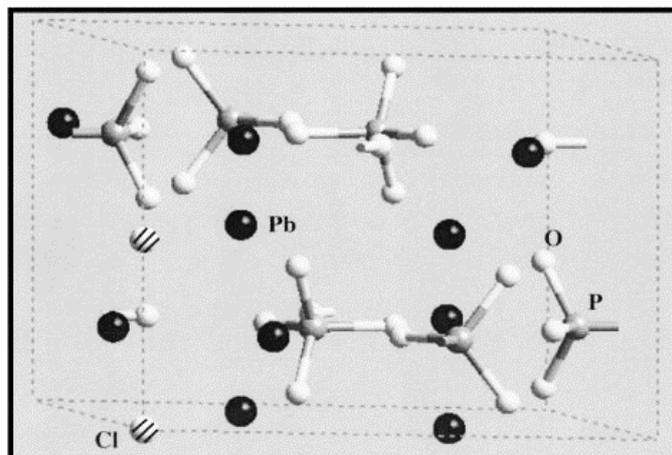


Figura 1. Representação esquemática da cela unitária $[\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2]$ da cloropiromorfita (Shevade *et al.*, 2001).

As principais técnicas usadas para identificar cloropiromorfita neoformada em solos e em meio aquoso são a difração por raios-X (DRX) (Cotter-Howells, 1999; Hettiarachchi & Pierzynski, 2000; Scheckel & Ryan, 2002; Cao *et al.*, 2009; Rhee *et al.*, 2012), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise de energia dispersiva (EDS) (Melamed *et al.*, 2003; Cao *et al.*, 2009; Rhee *et al.*, 2012), espectroscopia de infravermelho (Jiang *et al.*, 2012), entre outras.

A adição de fosfatos em solos contaminados por Pb, visando a formação da cloropiromorfita, apresenta-se como uma alternativa barata frente a outras formas de remediação de solos (Xie & Giammar, 2007). Sua formação depende das condições termodinâmicas do meio baseadas em previsões teóricas e experimentais, conforme a Equação 1 de reação de equilíbrio químico da cloropiromorfita (Shevade *et al.*, 2001):



As reações de interação do Pb com o P adicionado em solos contaminados com Pb tendem a ser muito rápidas, podendo ocorrer nos três primeiros dias de incubação, sem grandes diferenças ao longo do tempo (Hettiarachchi & Pierzynski, 2000). Em meio aquoso a interação entre Pb e P é ainda mais rápida e eficiente, promovendo a formação da cloropiromorfita precipitada na forma cristalina em 24 h (Scheckel & Ryan, 2000). Esses autores não verificaram mudanças morfológicas ou de cristalinidade da cloropiromorfita, mesmo após 30 e 120 dias de reação. Desta forma, a cinética de formação da cloropiromorfita é muito rápida e depende do suprimento de Pb e P (Hettiarachchi & Pierzynski, 2000).

Entretanto, ainda faltam informações quanto a estabilidade do Pb imobilizado na estrutura cristalina da cloropiromorfita, pois o Pb pode ser solubilizado com o intemperismo ao longo do tempo. A estabilidade da cloropiromorfita pode ser comprometida ao longo do tempo tanto por meio da adição de água e acidez no sistema, promovendo sua hidrólise (Kampf *et al.*, 2009), como também a atuação complexante de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o oxálico, acético e cítrico, comuns em exsudados radiculares (Dick *et al.*, 2009).

O objetivo deste estudo foi acompanhar a formação e avaliar a estabilidade da cloropiromorfita em solos, com materiais de origem e texturas contrastantes, contaminados com Pb e remediados com fosfatos.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Coleta, Preparo e Caracterização Granulométrica, Química e Mineralógica das Amostras de Solo

Foram coletados cerca de 50 kg de amostra deformada do horizonte A de um Latossolo Vermelho (LV) de textura média (desenvolvido de arenito, Formação Caiuá) e de um Nitossolo Vermelho (NV), de textura muito argilosa (desenvolvido de basalto, Formação Serra Geral), ambos do Terceiro Planalto Paranaense. As amostras deformadas foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm para obter a terra fina seca ao ar (TFSA).

Os métodos e os resultados da caracterização granulométrica e química dos solos estão no Material e Métodos, item 1.2.3., do Capítulo 1. Os dados das análises físicas, químicas e mineralógicas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Atributos físicos, químicos e mineralógicos de dois solos com textura contrastante.

Profundidade do Horizonte (cm)	Coordenadas UTM	pH	pH	Valor T	Valor V	Sat. Al	P	C	Areia	Argila	Fe ₂ O ₃ Cristalino
		(CaCl ₂)	(H ₂ O)	cmol _c kg ⁻¹	----- %	-----	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	----- g kg ⁻¹	-----	g kg ⁻¹
LV - Latossolo Vermelho Distrófico (derivado de arenito)											
Ap1 (0 a 15)	22J 219631 m E, 7338875 m N	5,0	5,7	13,1	64,8	1,2	7,0	6,2	325	313	44,7
NV - Nitossolo Vermelho Distroférico (derivado de basalto)											
A (0 a 30)	22J 793971 m E, 7197356 m N	5,0	5,8	6,9	53,4	0,0	2,4	23,8	37	738	87,0

Valor T = Capacidade de troca de cátions a pH 7,0; C = carbono orgânico total; Valor V = saturação por bases; P = P extraído por Mehlich I.

3.2.2. Instalação do experimento em laboratório

Todos os detalhes da instalação e condução do experimento estão no Material e Métodos, item 1.2.4. do Capítulo 1. Na Tabela 2 são apresentados os tratamentos em esquema fatorial 2x2x2x4x3 (dois solos, dois níveis de contaminação, dois pH, quatro doses de fosfatos e três repetições) utilizados no experimento.

Tabela 2. Tratamentos em função das doses de Pb (capacidade máxima dos solos de adsorção de Pb - CMAPb) e P e valores de pH nos solos LV (Latossolo Vermelho derivado de arenito) e NV (Nitossolo Vermelho derivado de basalto).

Tratamento	Solo	Dose de Pb (x*CMAPb)	pH	Dose de P Relação molar (P:Pb)	Nº repetições	
T1	LV (arenito)	Pb (1xCMAPb)	Natural	3:5	3	
T2				4,5:5	3	
T3				6:5	3	
T4				12:5	3	
T5		Pb (5xCMAPb)	7,0	3:5	3	
T6				4,5:5	3	
T7				6:5	3	
T8				12:5	3	
T9		NV (basalto)	Pb (1xCMAPb)	Natural	3:5	3
T10					4,5:5	3
T11					6:5	3
T12					12:5	3
T13			Pb (5xCMAPb)	7,0	3:5	3
T14					4,5:5	3
T15					6:5	3
T16					12:5	3
T17	NV (basalto)	Pb (1xCMAPb)	Natural	3:5	3	
T18				4,5:5	3	
T19				6:5	3	
T20				12:5	3	
T21		Pb (5xCMAPb)	7,0	3:5	3	
T22				4,5:5	3	
T23				6:5	3	
T24				12:5	3	
T25		NV (basalto)	Pb (1xCMAPb)	Natural	3:5	3
T26					4,5:5	3
T27					6:5	3
T28					12:5	3
T29	Pb (5xCMAPb)		7,0	3:5	3	
T30				4,5:5	3	
T31				6:5	3	
T32				12:5	3	

3.2.3. Identificação e Cristalografia da Cloropiomorfita por Difractometria de Raios X (DRX)

Cerca de 100 g de TFSA das amostras retiradas aos 60 e 311 dias no experimento de incubação (detalhes no Capítulo 1), compreendendo os tratamentos com a menor e a maior dose de P (tratamentos 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 16, 17, 20, 21, 24, 25, 28, 29, 32 - Tabela 2), foram agitadas em agitador orbital por 12 h com 80 mL de água a pH 10 (1 g de Na₂CO₃ em 10 L de água deionizada) para dispersão das frações do solo. A fração areia foi retida em peneira de malha de 0,053 mm e as frações silte e argila foram coletadas em provetas de 1.000 mL e

separadas conforme Lei de Stokes (Jackson, 1979). Para dispersão dessas amostras não foi usado o método padrão de oxidação prévia da MO e dispersão com solução básica (NaOH 0,2 mol L⁻¹) para evitar interferências com a possível cloropiromorfita formada durante o experimento de incubação com Pb, P e Cl. A fração argila foi analisada por DRX na busca de reflexão típica (100 % de intensidade) da cloropiromorfita (112 - 211 - 0,296 nm). Esses difratogramas foram comparados com os das amostras de argila natural (sem contaminação). O difratômetro Shimadzu, equipado com filtro de Ni e utilizando radiação CuK α , foi operado a 20 mA e 40 kV, com velocidade de 1 °2 θ min⁻¹ e amplitude de 4 a 70 °2 θ . Para correção das distorções instrumentais (posição e largura à meia altura dos picos) usou-se o próprio quartzo (reflexão de 100 % de intensidade - (011) em 0,334 nm) presente nas amostras.

O diâmetro médio do cristal (DMC) da cloropiromorfita foi calculado com base na largura à meia altura (LMA) da reflexão (112) (Klug & Alexander, 1954). Para isso foi utilizada a equação de Scherrer (Schulze, 1984):

$$\text{DMC (nm)} = (k\lambda 57,3) / (\beta \cdot \cos(\theta))$$

em que DMC (nm) é a distância perpendicular ao plano basal do reflexo (hkl); K é a constante de forma; λ é o comprimento de onda conforme o cátodo usado; 57,3 é a conversão de graus para radiano ($180/\pi$); θ é o ângulo de incidência; $\beta = B - b$, onde β é a LMA corrigida, B a LMA da amostra e b o LMA padrão do quartzo em graus 2 θ .

A partir dos dados apresentados por Klug & Alexander (1954), para ângulos de Bragg (°2 θ) baixos ou moderados, Melo *et al.* (2001) ajustaram a seguinte equação para obter a largura à meia altura corrigida:

$$Y = 1,0005 - 4,3335 X^2 + 4,9618 X^{2,5} - 1,6277 X^3 \quad R^2 = 0,9998$$

Em que:

$$Y = \beta/B;$$

$$X = b/B.$$

Sendo:

B = largura a meia altura da reflexão em estudo (em °2 θ);

b = largura a meia altura instrumental (em °2 θ).

O valor de b foi obtido pela LMA da reflexão principal do quartzo (padrão interno) medido para cada amostra.

3.2.4. Identificação da Piromorfita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Parte das amostras de areia, silte e argila dos tratamentos 16 e 32 (Tabela 2), coletadas aos 311 dias de incubação, foram selecionadas para identificação da cloropiromorfita por MEV. A fração areia foi triada em lupa para separação dos minerais opacos e eliminação dos grãos de quartzo. O material selecionado, juntamente com as frações silte e argila, foram submetidos a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 FEG, com resolução de 1nm. O microscópio foi operado a 10, 20 e 30 kV.

3.2.5. Cinética de Dissolução da Cloropiromorfita e Liberação de Pb e P

A cinética de dissolução da cloropiromorfita e liberação de Pb e P foi realizada pelo método de extrações sucessivas com ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹, pH 2,5 (Buschle *et al.*, 2010). A partir das amostras do experimento aos 60 e aos 311 dias foram tomadas alíquotas de 2,0 g de TFSA dos tratamentos que receberam as maiores doses de Pb e P (tratamentos 11, 12, 15, 16, 27, 28, 31, 32 – Tabela 2). As amostras foram colocadas em tubos de centrífuga de 100 mL na presença de 20 mL de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ (em triplicata). Após repouso por uma hora os tubos contendo a suspensão solo-solução foram agitados por mais uma hora. Os tubos foram centrifugados (3.000 rpm) e os extratos foram coletados e armazenados para determinação dos teores de Pb por espectrofotometria de absorção atômica com chama (EAA). Os teores de P foram determinados pelo método colorimétrico com molibdato-vanadato de amônio de reação amarela (Martins & Reissmann, 2007). As amostras remanescentes nos tubos de centrifuga receberam a adição de novas alíquotas de 20 mL do mesmo ácido. Esse procedimento foi realizado por nove vezes, com tempo variável de contato (agitação mais repouso) de 2, 12, 24, 48, 96, 144, 192, 288 e 576 h, perfazendo-se um total acumulado de 1.382 h. Para os tempos de 2, 12 e 24 h, os tubos foram agitados por 1 h e, em seguida, permaneceram em repouso por 1, 11 e 23 h, respectivamente. Nos demais tempos de contato (48, 96, 144, 192, 288 e 576 h) a cada 23 h de repouso foi realizada agitação por 1h, até atingir o tempo de contato pré-determinado. Por exemplo, no tempo de contato de 576 h houveram 552 h de repouso e 24 h de agitação.

Foram ajustadas aos dados da cinética de liberação de Pb e P equações parabólicas de difusão: $M_t = a + kt^{1/2}$ (Melo *et al.*, 2005; Buschle *et al.*, 2010; Chaves *et al.*, 2015), sendo t os tempos de equilíbrios acumulados (2, 14, 38, 86, 182, 326, 518, 806 e 1.382 h); M_t , os teores acumulados de Pb e P (mg kg⁻¹) até o tempo t (h); e M_o , os teores acumulados do metal

e do P (mg kg^{-1}) em todo o experimento (soma dos teores nas nove extrações). Os coeficientes angulares (valor k) obtidos pela equação parabólica de difusão mediram a taxa de liberação de Pb e P ($\text{mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1/2}$).

3.2.6. Análises Estatísticas

Os dados quantitativos foram submetidos a análise de dispersão e distribuição (média, mediana, primeiro, segundo e terceiro quartil, desvio padrão e eliminação de medidas discrepantes) a fim de comparar as avaliações aos 60 e aos 311 dias, e foram plotados na forma de *box plot*, com uso do suplemento Action 2.7 (*software R*) no *software excel*.

As variáveis de tempo total acumulado da cinética de solubilização do Pb foram analisados estatisticamente pelo programa ASSISTAT Versão 7.5 beta (2010), fazendo-se a análise de homogeneidade através do teste de Bartlett, análise de variância e análise de regressão. Os dados das fases da cinética de dissolução (coeficiente angular) foram submetidos à análise multivariada, através da determinação dos componentes principais (PCA). Esta análise teve como objetivo de estabelecer correlação entre as fases de dissolução de Pb e P em função dos fatores pH e doses de P, em cada solo. A análise multivariada foi realizada utilizando o programa CANOCO versão 4.5 (Ter Braak & Smilauer, 2002).

Para as fases da cinética de liberação do Pb e do P o grau de ajuste dos dados à equação parabólica de difusão foi avaliado pelo valor do coeficiente de determinação (R^2).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Difratomia de Raios-X (DRX)

Nos dois solos verificou-se que, tanto aos 60 como aos 311, dias houve o aparecimento de reflexão em 0,296 nm, comparativamente à amostra de argila natural (sem a adição de Pb e P) (Figuras 2 e 3). A cloropiromorfita tem reflexão na direção (112) em 0,296 nm (100% de intensidade) (JCPDS, 1974), o que confirma a presença de cloropiromorfita neogênica nos tratamentos avaliados. Entretanto, para os tratamentos do NV verificou-se na amostra de argila natural uma reflexão quase coincidente ao pico da cloropiromorfita em 0,297 nm, referente à maghemita (220) (Resende *et al.*, 2011). A maghemita na fração argila dos solos de basalto é resultante do intemperismo da magnetita presente na rocha de origem (Costa & Bigham, 2009). A formação da cloropiromorfita nesse solo pode ser confirmada pelo aumento da intensidade do pico em 0,296 nm com a adição de Pb, P e Cl (Figura 3), ou seja, em relação a argila natural (pico apenas de maghemita), houve aumento da intensidade

do pico indicado pela seta em vermelho nos tratamentos de contaminação com Pb e de remediação com P. Esse comportamento é mais claro nos tratamentos T28 e T32.

Nos tratamentos 1, 4, 5 e 8 do LV (Figura 2) e nos tratamentos 17, 20, 21 e 24 do NV (Figura 3) a cloropiromorfita apresentou reflexos largos, assimétricos e de baixa intensidade, fato que indica minerais neoformados com baixa cristalinidade, baixo ordenamento estrutural e alto nível de substituição isomórfica (Melo *et al.*, 2001; Resende *et al.*, 2011). O aumento de intensidade de até 3 vezes na reflexão das amostras dos tratamentos 9, 12, 13 e 16 do LV e 25, 28, 29 e 32 do NV em relação aos tratamentos acima citados, tanto aos 60 como aos 311 dias, indica que aqueles tratamentos que receberam o maior nível de contaminação de Pb e de remediação de P também apresentaram maior abundância de cloropiromorfita. Isso está associado ao maior teor de Pb nas formas solúvel e trocável (Capítulo 1), em função da supersaturação dos sítios de troca na dose de 5 x CMAPb, promovendo menor competição entre as superfícies reativas e o fosfato adicionado. Conseqüentemente, houve maior suprimento dos reagentes para as reações de equilíbrio químico promovendo condições termodinâmicas favoráveis para a formação do mineral (Capítulo 2) (Lindsay, 1979).

Em estudo de formação de cloropiromorfita em montmorilonita contaminada por Pb, Bajda *et al.* (2011) concluíram que o tamanho dos cristais de cloropiromorfita formados estava associado a velocidade de liberação do Pb de grupamentos silanol e aluminol para a solução contendo P, ou seja, quanto mais lenta a interação dos íons de Pb como o P, mais lenta a cristalização e maior o tamanho dos cristais.

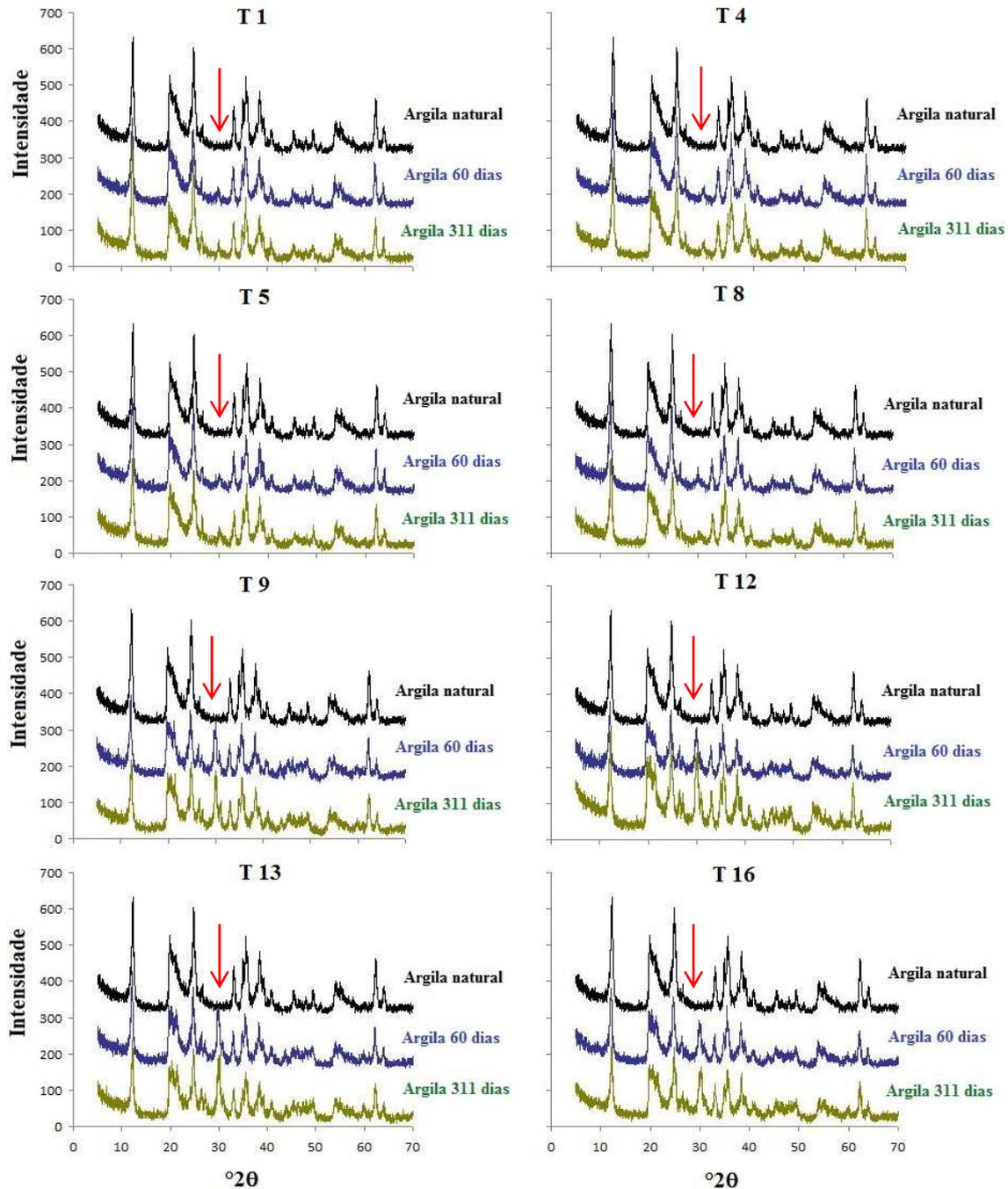


Figura 2. Difratomogramas de raios-X (DRX) da fração argila natural, aos 60 e aos 311 dias dos tratamentos que receberam a menor dose (tratamentos 1, 5, 9 e 13) e a maior dose (tratamentos 4, 8, 12 e 16) do agente remediador (P) no LV. A posição do pico de 100 % de intensidade (112) da cloropiromorfita é indicada pela seta vertical em vermelho.

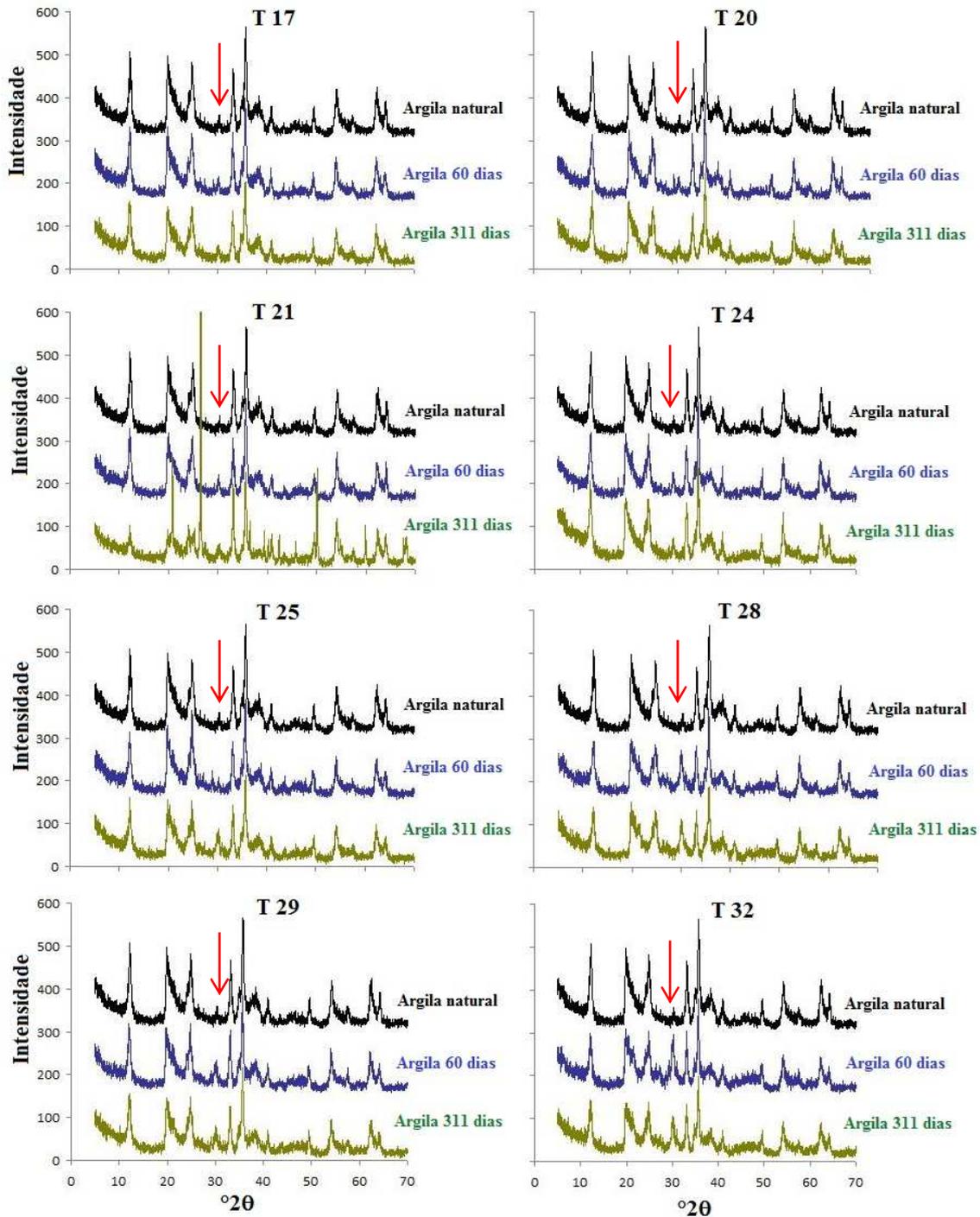


Figura 3. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila natural, aos 60 e aos 311 dias dos tratamentos que receberam a menor dose (tratamentos 17, 21, 25 e 29) e a maior dose (tratamentos 20, 24, 28 e 32) do agente remediador (P) no NV. A posição coincidente dos picos de da maghemita (220) e de intensidade 100% da cloropiromorfita (112) é indicada pela seta vertical em vermelho.

Em relação à distância interplanar (d , nm) da cloropiromorfita, de maneira geral, os valores obtidos foram homogêneos quando comparados os tratamentos (diferentes solos, níveis de pH e níveis de Pb e P) (Tabela 3). Cotter-Howells (1999) observaram reflexões em

0,299 nm em cloropiromorfita formadas em raízes de gramíneas, porém não puderam distinguir se as reflexões eram dos picos (112) (0,296 nm) ou (211) (0,299 nm). Outros autores identificaram a cloropiromorfita com reflexões em 0,296 e 0,288 nm (Jiang *et al.*, 2012), 0,296 nm (Melamed *et al.*, 2003) e 0,295 nm (Ma *et al.*, 2007). As pequenas diferenças observadas no presente estudo possivelmente estejam relacionadas aos padrões de substituição isomórfica, tamanho dos cristais e cristalinidade dadas em função das diferentes variáveis ambientais do experimento (solo, pH, níveis de contaminação e doses de P).

Tabela 3. Cristalografia da cloropiromorfita avaliada aos 60 e 311 dias em LV derivado de arenito e em NV derivado de basalto.

Solo	Tratamento	LMH		d		DMC	
		60	311	60	311	60	311
		° 2θ		nm		nm	
LV	T1	1,36	0,55	0,292	0,296	6,52	23,34
	T4	1,06	0,76	0,296	0,296	8,81	13,58
	T5	1,06	1,15	0,296	0,295	8,80	7,95
	T8	0,61	1,82	0,296	0,296	19,42	4,71
	T9	0,88	0,66	0,296	0,296	11,27	17,08
	T12	0,92	1,08	0,297	0,296	10,50	8,63
	T13	0,86	0,86	0,296	0,296	11,50	11,50
	T16	1,04	1,04	0,296	0,292	9,06	9,07
	T17	0,70	0,70	0,292	0,296	15,58	15,56
	T20	0,72	0,72	0,292	0,296	14,87	14,86
NV	T21	0,75	1,19	0,296	0,296	14,06	7,61
	T24	0,97	0,97	0,296	0,292	9,87	9,88
	T25	0,85	0,85	0,292	0,292	11,76	11,76
	T28	0,85	0,85	0,296	0,296	11,74	11,74
	T29	0,94	0,94	0,296	0,296	10,29	10,29
	T32	1,00	0,93	0,292	0,296	9,48	10,35

(1). LMH – Largura à meia altura corrigida. (2). Distância interplanar corrigida. (3). DMC – diâmetro médio do cristal.

De maneira geral, os valores de largura a meia altura (LMH) aos 311 dias foram similares aos 60 dias para os tratamentos nos dois solos (Tabela 3). Conseqüentemente, verificou-se comportamento similar do DMC aos 311 dias em relação aos 60 dias de incubação, com variação de 6,52 a 19,42 nm e de 4,71 a 23,34 nm aos 60 e aos 311 dias, respectivamente. Entretanto, quando avaliada a dispersão e distribuição dos dados de DMC (Figura 4A e 4B), eliminando as medidas discrepantes (*outliers*), verificou-se para o LV maior variabilidade dos dados, desvio padrão, média e mediana aos 311 dias, demonstrando a tendência de maior DMC em relação aos 60 dias, os quais estão associados à cloropiromorfita de maior tamanho e cristalinidade (Resende *et al.*, 2011). Já para o NV, o comportamento foi

muito parecido. A dispersão e distribuição dos dados de LMH (Figura 4C e 4D) e d (Figura 4E e 4F) apresentaram comportamento muito semelhante entre solos e tempos de incubação.

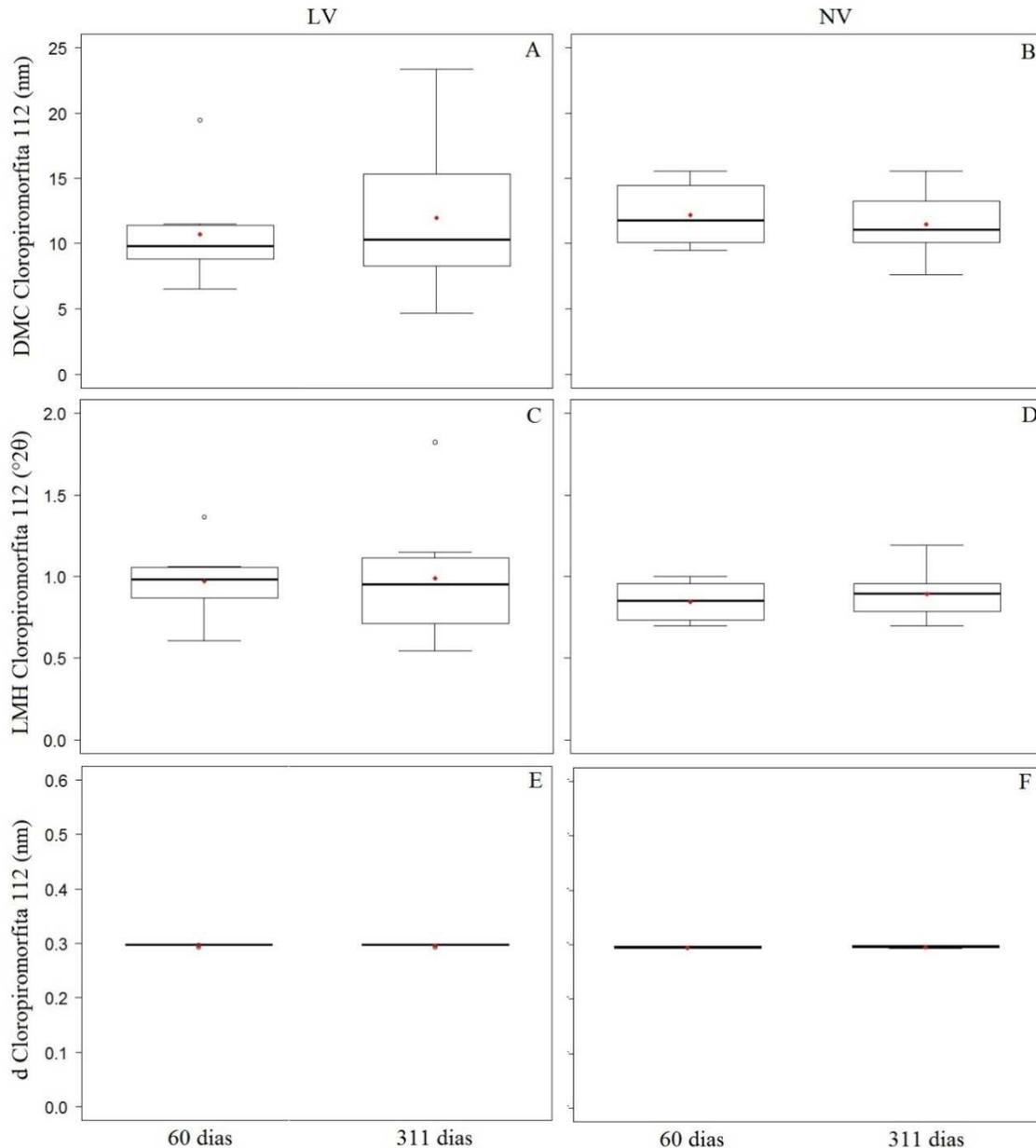


Figura 4. *Box Plot* das variáveis cristalográficas da cloropiomorfita nos solos LV derivado de arenito (A, C e E) e NV derivado de basalto (B, D e F), aos 60 e 311 dias. DMC: diâmetro médio do cristal na direção (112); LMH: largura a meia altura da cloropiomorfita (112); d: distância interplanar da cloropiomorfita (112). Média (), Média (•), dados entre o primeiro e terceiro quartil (□□), desvio padrão (I) e *outlier* (°).

Ausência de efeito ao longo do tempo também foi verificada em estudo avaliando a formação de cloropiomorfita sintetizada pela adição de P em dose equivalente a relação molar Pb:P de 5:3, em diferentes pH, com avaliações em tempos crescentes de 2 h, 24 h, 30

dias e 4 meses (Xie & Giammar, 2007). Estes autores não verificaram alteração na morfologia e cristalinidade da cloropiromorfita neoformada, ou seja, a cristalização da cloropiromorfita tem uma cinética muito rápida e a cristalinidade não é alterada ao longo do tempo.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmaram os resultados obtidos através do DRX. Os tratamentos que receberam os maiores níveis de contaminação de Pb e do agente remediador P em pH 7,0 nos dois solos (5 x CMAPb, dose 12:5 de P e pH 7,0) formaram a cloropiromorfita (Figuras 5 a 10). Os tratamentos com menores doses de Pb e P e pH natural dos solos não foram selecionados para avaliação por MEV. Verificou-se a presença da cloropiromorfita nas frações areia, silte e argila nas duas amostras avaliadas aos 311 dias (tratamentos 16 e 32). De maneira geral, o Pb, o P e o Cl foram detectados com elevada frequência, tanto como partículas individualizadas como oclusos ou recobrimdo outros minerais.

A Figura 5 apresenta a imagem de elétron retro espalhado e os picos característicos da microanálise pontual do tratamento 16 (fração areia do solo LV de textura média). No centro da imagem observa-se um mineral com morfologia globular de cloropiromorfita (ponto 3). O espectro de EDS revelou que o mineral do ponto 3 apresentou picos pronunciados de Pb, P, O e Cl, compatível com a composição química da cloropiromorfita ($Pb_5(PO_4)_3Cl$). Os pontos 1 do EDS indica a presença de um aluminossilicato (composto predominantemente por Al, Si e O) e o ponto 2 indica a presença de cristal de quartzo (Si e O), possivelmente recoberto por partículas de outros minerais de argila, que apresentam em sua composição Fe, Al, Mg, K, Si e Ca. Os picos de baixa intensidade de Pb, P, O e Cl também indicam o recobrimento da partícula de quartzo por cloropiromorfita.

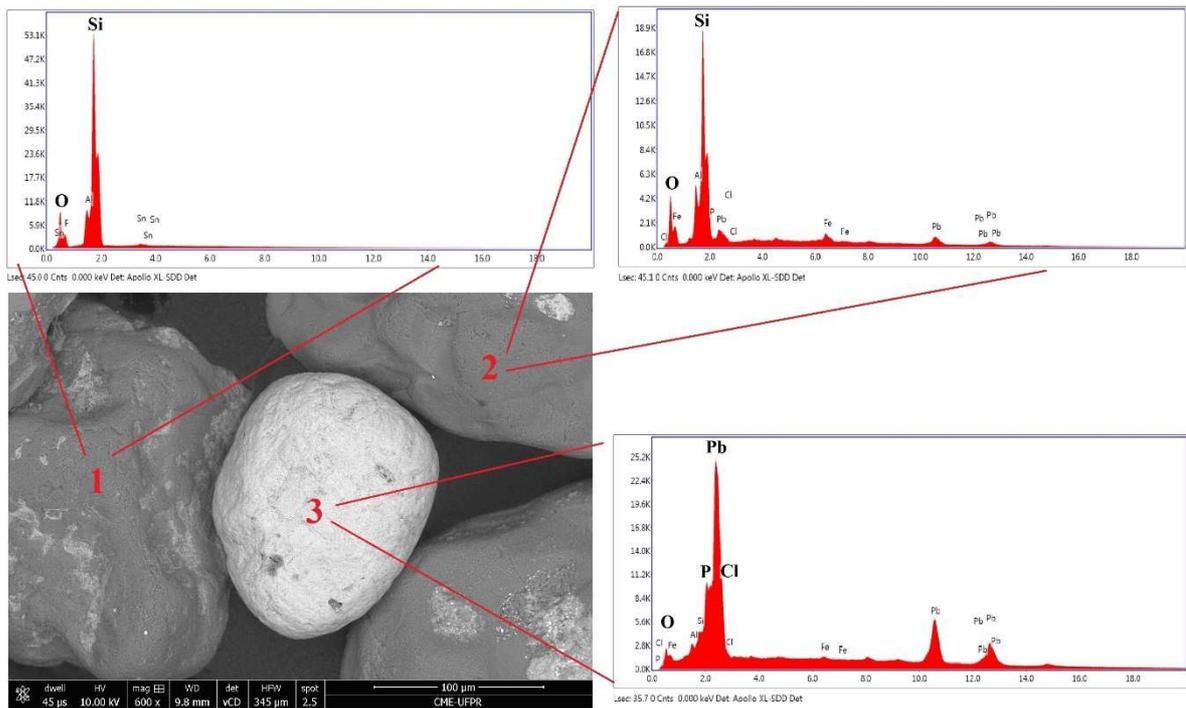


Figura 5. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétron retro espalhado de amostra da fração areia do tratamento 16 (tratamento com maior nível de contaminação e maior dose de P) do LV e espectros de energia dispersiva em três pontos da imagem.

A análise por MEV na fração areia do tratamento 32 (NV muito argiloso) mostra no ponto 2 (Figura 6) um mineral globular, também com composição predominante de Pb, P, O e Cl (cloropiromorfita). No ponto 1 tem-se um agregado de óxidos de Fe do tamanho silte e no ponto 3 uma partícula de quartzo.

Tanto na fração areia da amostra do LV como do NV foram pouco frequentes os minerais de cloropiromorfita nos campos de avaliações do MEV, indicando que as condições termodinâmicas não foram favoráveis para formar este mineral no tamanho areia. Vale ressaltar que as amostras de areia analisadas por MEV foram previamente triadas com lupa para remoção das partículas de quartzo. Bajda *et al.* (2011) verificaram em experimento de desorção de Pb em montmorilonita pela adição de diferentes doses de K e Ca que as diferenças na morfologia e no tamanho dos cristais de cloropiromorfita formadas estavam associadas à velocidade das reações no momento da adição de P. Para estes autores, a formação de cristais maiores de cloropiromorfita estavam associados à menor concentração de K e Ca adicionados, os quais deslocaram os íons Pb adsorvidos de forma mais lenta, formando minerais maiores de cloropiromorfita.

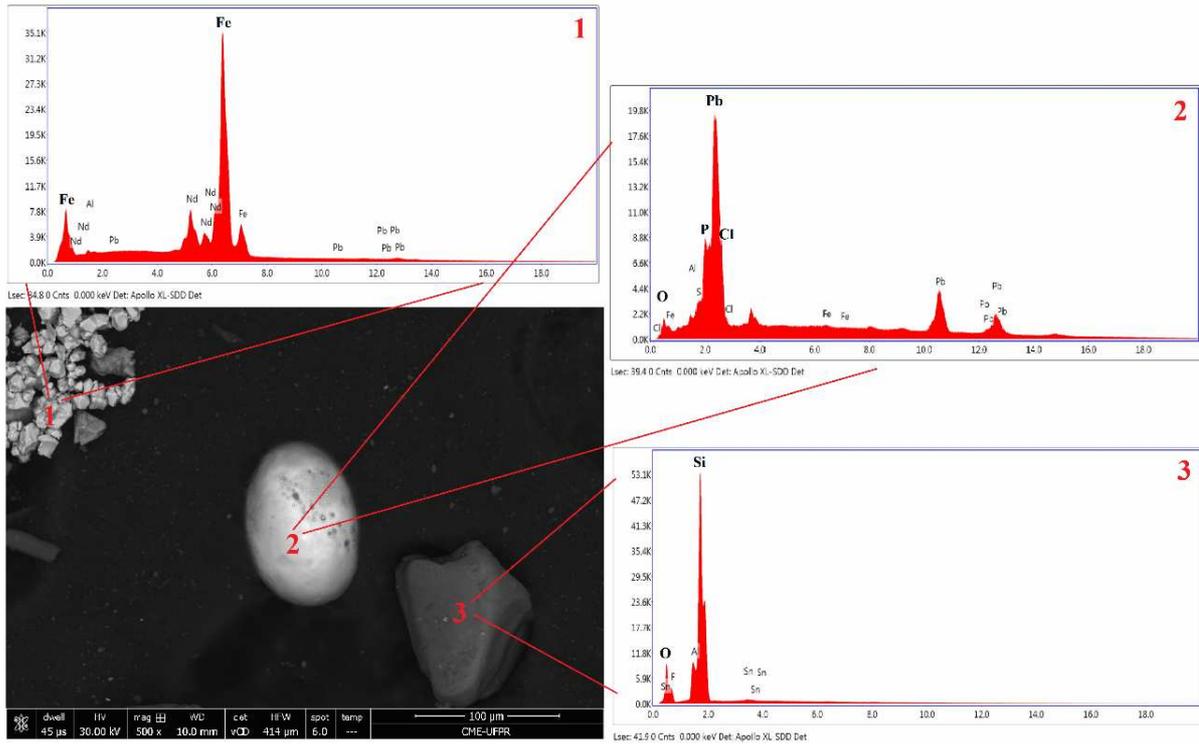


Figura 6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétron retro espalhado de amostra da fração areia do tratamento 32 (tratamento com maior nível de contaminação e maior dose de P) no NV e espectros de EDS em três pontos da imagem.

Na fração silte, verificou-se com grande frequência a presença de cristais de cloropiromorfita. Na amostra da fração silte do tratamento 16 (LV de textura média) foi detectado no ponto 1 os elementos Pb, P, O e Cl, além de Fe e Al (Figura 7), indicando a formação da cloropiromorfita com substituição isomórfica. O ponto 2 indica a presença de quartzo (Si e O).

Para a fração silte da amostra do tratamento 32 (Solo NV muito argiloso) verificou-se no ponto 1 um cristal de cloropiromorfita de morfologia prismática (Figura 8), diferentemente dos cristais globulares observados nas imagens anteriores. A morfologia dos cristais de cloropiromorfita são predominantemente prismáticas hexagonais, podendo ser encontrada também na forma radial e globular. Condições de pressão, temperatura e velocidade de cristalização do mineral podem influenciar na morfologia e tamanho dos minerais formados (Frost & Palmer, 2007). No presente estudo, houveram picos de baixa intensidade de Fe, Al e Si em todos os pontos identificados como cloropiromorfita, exceto no ponto 1 da fração silte (Figura 8). Esse foi o único ponto com morfologia prismática, o que sugere que a substituição isomórfica por Fe, Al e Si pode estar associada a morfologia globular.

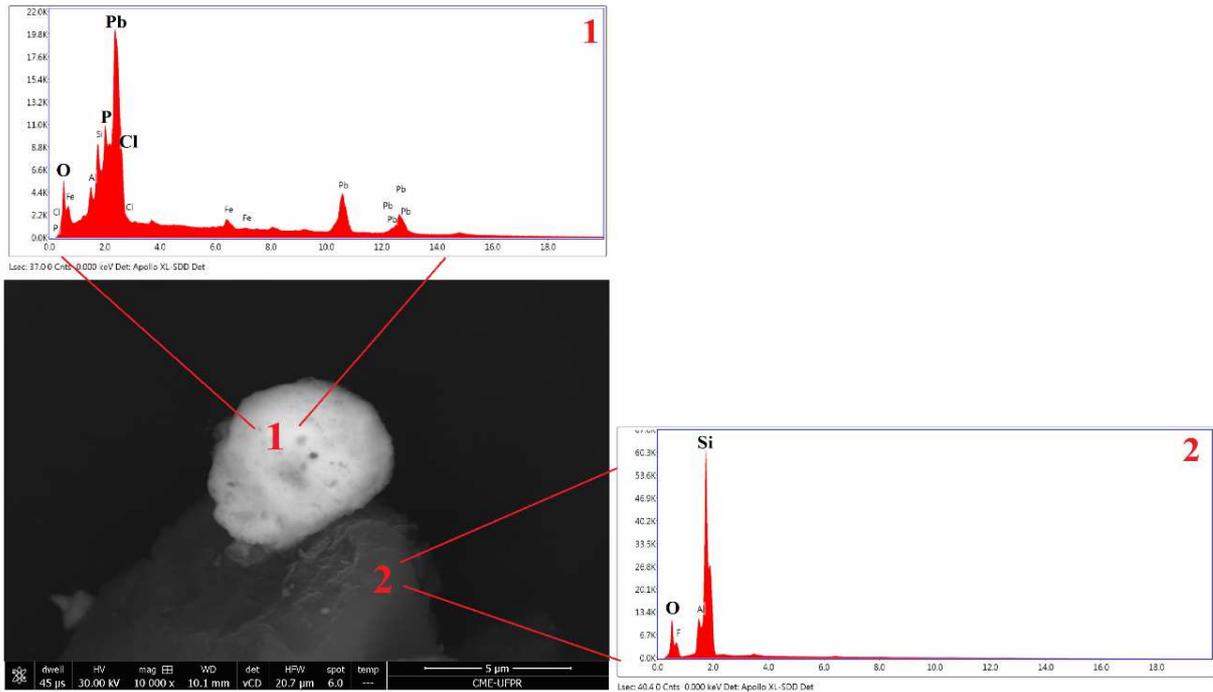


Figura 7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétron retro espalhado de amostra da fração silte do tratamento 16 (tratamento com maior nível de contaminação e maior dose de P) do LV e espectros de EDS em dois pontos da imagem.

No ponto dois (Figura 8) foram detectados os mesmos elementos constituintes da cloropiromorfita (Pb, P, O e Cl), além do Si, Fe, Al e Ca, possivelmente oriundos de substituição isomórfica e do efeito de lateralidade. Este efeito deve-se ao peso atômico do Pb, que faz com que a interação entre os elétrons do Raio-X da análise EDS não se aprofunde na região ionizada da matriz da amostra, mas se espalhe lateralmente, identificando e quantificando elementos químicos ao lado da partícula (Duarte *et al.*, 2003). Esse efeito é mais pronunciado nos cristais do tamanho silte e, principalmente, do tamanho argila. O ponto 3 pode ser identificado como quartzo. Na imagem retro espalhada da Figura 8 é possível verificar a presença de diversas partículas com mesma intensidade de brilho, algumas sem morfologia definida, outras com morfologia prismática, indicando um grande número de minerais de Pb formados nesta fração.

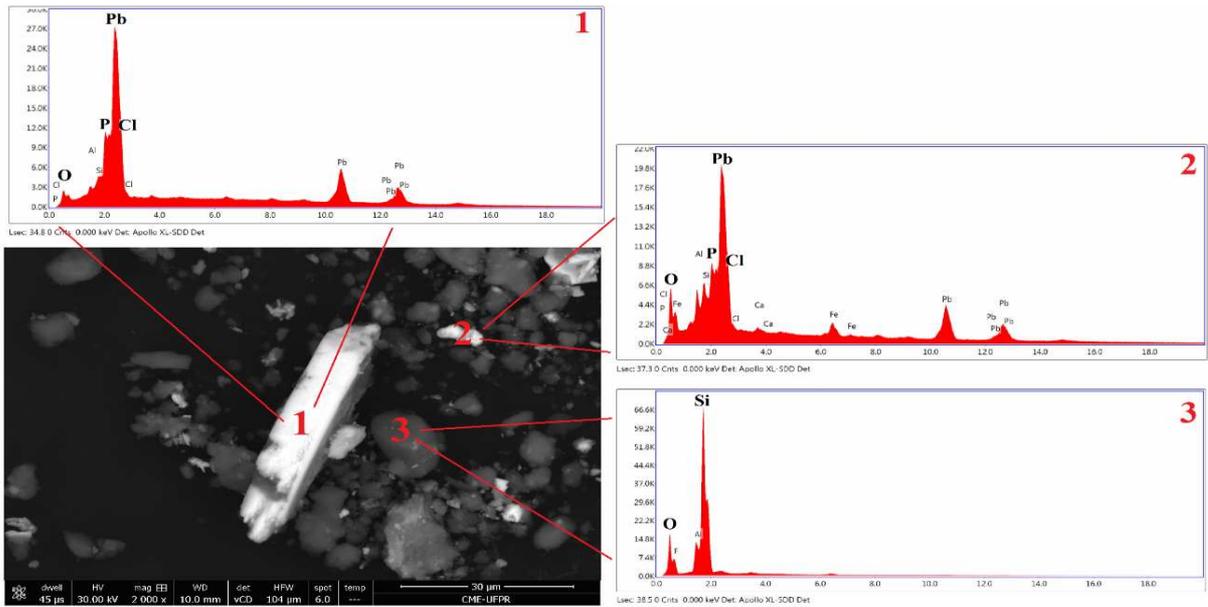


Figura 8. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétron retro espalhado de amostra da fração silte do tratamento 32 (tratamento com maior nível de contaminação e maior dose de P) do NV e espectros de energia difusa de raios-X (EDS) em três pontos da imagem.

Para a fração argila da amostra do tratamento 16 e 32 também é possível identificar nas imagens retro espalhadas a presença de inúmeras partículas menores que $2 \mu\text{m}$ com grande intensidade de brilho e formas diversas (Figuras 9 e 10) indicando variação na cinética de cristalização das partículas de cloropiromorfita.

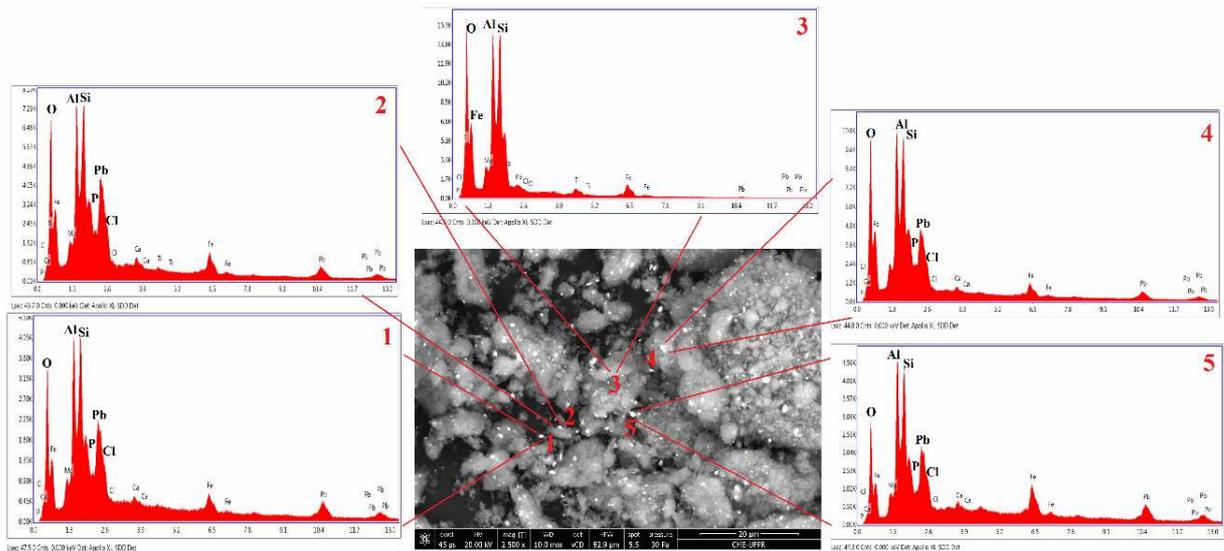


Figura 9. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétron retro espalhado de amostra da fração argila do tratamento 16 (tratamento com maior nível de contaminação e maior dose de P) do LV e espectros de energia difusa de raios-X (EDS) em cinco pontos da imagem.

Verificou-se nos pontos 1, 2, 4 e 5 (Figura 9) os mesmos elementos constituintes da cloropiromorfita (Pb, P, O e Cl), além do Si, Fe, Al, Ca e Mg, possivelmente oriundos de substituição isomórfica, mas principalmente, neste caso da fração argila, do efeito de lateralidade. O ponto 3 é o único que não é compatível com a composição química da cloropiromorfita e não apresenta brilho metálico. O grande número de pontos com brilho é indicativo da intensa formação de cloropiromorfita na fração coloidal.

Também foram detectados nos pontos 2, 3 e 4 da fração argila da amostra do tratamento 32 (Figura 10) os mesmos elementos constituintes da cloropiromorfita (Pb, P, O e Cl), além do Si, Fe, Ti, Al, Ca e Mg. Os pontos brilhantes (cloropiromorfita) no NV estão impregnados em um grande agregado de minerais de argila.

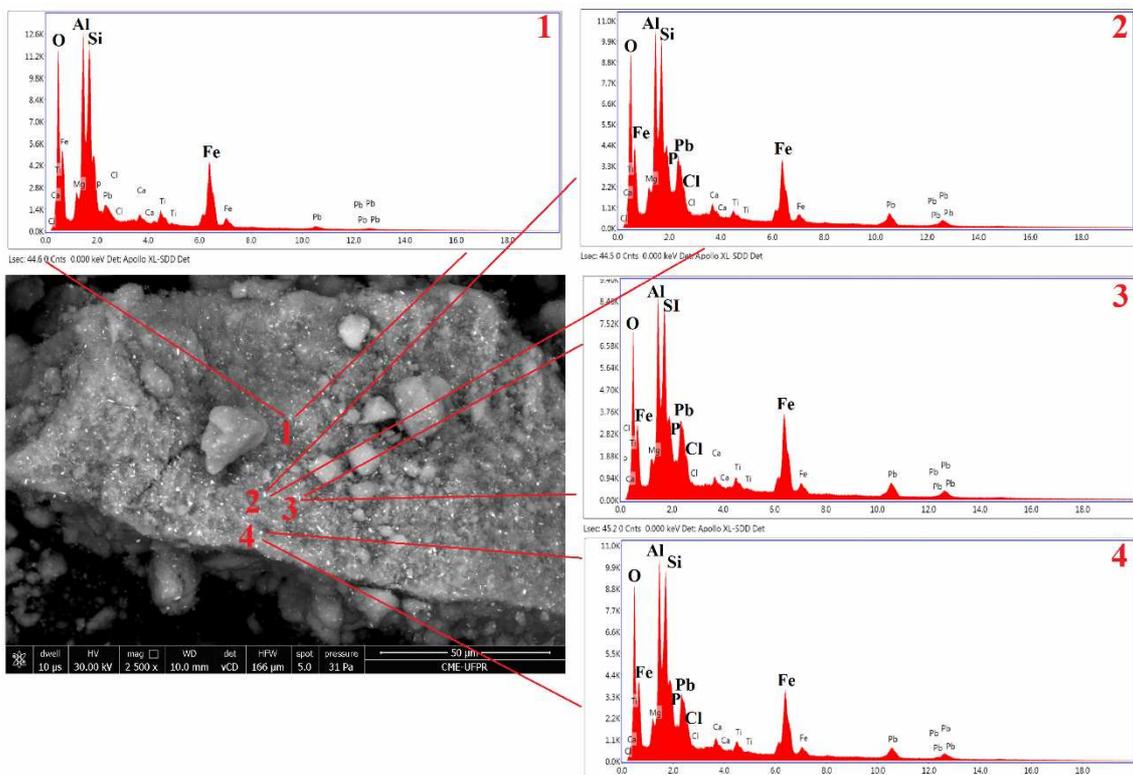


Figura 10. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com elétron retro espalhado de amostra da fração argila do tratamento 32 (tratamento com maior nível de contaminação e maior dose de P) do NV e espectros de energia difusa de raios-X (EDS) em cinco pontos da imagem.

Assim, por meio das análises de MEV/EDS foi possível confirmar a presença da cloropiromorfita nos tamanhos areia, silte e argila, aumentando em abundância quanto menor a fração analisada.

3.3.3. Cinética de Liberação de Pb e Dissolução da cloropiromorfita

O uso de elevada concentração de ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em relação às condições naturais de exsudatos desse ácido pelas raízes de plantas cultivadas objetivou dissolver parcialmente ou completamente a cloropiromorfita para avaliar os efeitos de tratamentos, ou seja, se as aplicações de maiores doses de Pb e P promoveram a formação de mineral de Pb, P e Cl com maior estabilidade. Este fato pode ser melhor compreendido se comparado o teor de ácido cítrico aplicado no presente estudo em $\text{ano}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ de solo (57.000 mmol) ao teor exsudado por plantas de milho sob condições naturais ($0,017 \text{ mmol}$), a partir dos dados de Borges *et al.* (2009) e Cassol (2012). A quantidade total de ácido cítrico acumulada (1.382 horas) por kg de solo aplicada no presente estudo equivale a 343.586 anos de exsudação de, por exemplo, plantas de milho, sob condições experimentais dos autores citados acima.

Houve efeito expressivo da textura e tipo de solo no total de Pb dessorvido na cinética (Tabela 4). A dessorção acumulada de Pb (1.382 h) variou de 8.601 a $10.954 \text{ mg kg}^{-1}$ para os tratamentos do LV, valor ligeiramente superior ao total aplicado, e para os tratamentos do NV variou de 20.400 a $24.866 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 4). Os maiores teores acumulados no NV devem-se as maiores doses de Pb e P aplicados neste solo, que apresentou maior CMAPb (Tabela 1 – Capítulo 1). Apesar do LV derivado de arenito apresentar menor teor dessorvido de Pb em relação ao NV derivado de basalto, a recuperação de Pb para o LV foi em torno de 100 %, tanto aos 60 como aos 311 dias, enquanto que para o NV variou de 43 a 52 % (Tabela 4). Vale reafirmar que esses níveis altos de recuperações só foram possíveis devido à elevada concentração de ácido cítrico na cinética em relação aos exsudatos naturais de plantas nos solos e, portanto, não devem ser interpretados como sendo devido à baixa estabilidade da cloropiromorfita neoformada.

Os resultados de dessorção e recuperação do Pb sugerem que no LV, independentemente do tempo de incubação, o Pb foi dessorvido tanto dos sítios de menor energia de adsorção e maior biodisponibilidade como também dos sítios de maior estabilidade. A recuperação total do Pb aplicado também indica que houve dissolução de toda a cloropiromorfita formada. A formação desse mineral nas frações areia, silte e argila do LV foi comprovada pelos dados de DRX e MEV/EDS, independentemente do pH inicial e dose de P.

Por outro lado, no NV o tempo total acumulado (1.382 h) foi suficiente para dessorver apenas cerca de 50 % do Pb adicionado, sugerindo que o metal apresentou maior estabilidade em função das características texturais e mineralógicas deste solo. O maior teor de argila e o maior teor de óxidos de Fe no NV (Tabela 1), possivelmente, promoveram o tamponamento

dos íons H^+ dissociados do ácido cítrico, por meio da protonação nos sítios reativos de grupamento ferrol ($FeO^{-1,5} - FeOH^{0,5} - FeOH_2^{+0,5}$), reduzindo a força do ácido e as reações de hidrólise e dissolução da cloropiromorfita formada neste solo. O ácido cítrico aplicado na avaliação da cinética de dissolução apresenta três grupamentos carboxílicos com elevada acidez (Dick *et al.*, 2009), o que resulta na troca de ligantes nas superfícies reativas do solo, deslocando para a solução os íons Pb^{2+} e $Pb(OH)^+$ adsorvidos covalentemente, podendo ainda formar complexos na forma de citrato de Pb, que é em seguida solubilizado. Além disso, os íons H^+ dissociados dos grupamentos carboxílicos do ácido cítrico rompem as ligações do Pb^{2+} com os O do fosfato promovendo a desestabilização, o colapso e a desintegração da estrutura da cloropiromorfita, através do processo de hidrólise do mineral, liberando o Pb^{2+} e o PO_4^{3-} para a solução. A redução de uma unidade no pH corresponde ao aumento de 100 vezes na solubilidade da cloropiromorfita (Lindsay, 1979).

Solos sem piromorfita e com diferentes texturas, variando de 48 a 483 g kg^{-1} de argila, contaminados com Pb em área de metalurgia, apresentaram recuperação de 71 a 96 % em relação aos teores totais, também avaliados num tempo total acumulado de 1.382 h com ácido cítrico 0,1 mol L^{-1} (Buschle *et al.*, 2010). Scheckel & Ryan (2002) obtiveram uma recuperação de Pb máxima de 21 % em experimento de cinética de dissolução de amostras de cloropiromorfita sintetizada em meio aquoso, com avaliações a cada 20 minutos durante um período de 24 h. Portanto, a recuperação de Pb pode variar muito em função das características do solo, que é refletida na capacidade de adsorção e acúmulo do Pb, minerais presentes com o metal ocluído na estrutura cristalina, tipo e concentração e ácido utilizado e tempo de contato solo:solução.

Tabela 4. Percentagem acumulada de Pb desorvido nos diferentes tempos de extração em relação ao teor acumulado em 1.382 h de contato solo:solução de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ de amostras incubadas com Pb e P avaliadas aos 60 e 311 dias.

Solo	Tratamento	Tempo acumulado (h)									Teor desorvido de Pb acumado em 1.382 h mg kg ⁻¹
		2	14	38	86	182	326	518	806	1382	
----- % -----											
Avaliação aos 60 dias											
LV	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	20,8	37,9	51,9	69,1	88,0	95,9	99,1	99,7	100,0	8.601,4
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	19,5	36,6	51,7	68,8	86,2	92,0	98,3	99,6	100,0	8.694,7
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	20,4	37,1	51,0	66,3	83,1	93,3	98,1	99,5	100,0	9.513,1
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	15,0	30,7	44,1	60,4	77,4	88,5	95,1	98,7	100,0	9.947,0
Avaliação aos 311 dias											
LV	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	15,5	28,0	42,1	57,9	75,4	91,0	97,7	99,6	100,0	9.455,9
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	13,2	23,6	32,6	45,2	61,0	76,4	89,7	97,9	100,0	10.964,7
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	16,2	31,9	45,5	59,4	75,8	88,8	95,9	98,4	100,0	10.845,7
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	14,9	30,7	37,2	52,0	69,7	84,0	95,2	98,8	100,0	10.319,2
Avaliação aos 60 dias											
NV	27 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	9,5	16,9	24,0	32,0	42,6	54,1	68,5	83,3	100,0	21.787,0
	28 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	4,8	11,5	19,0	27,4	38,5	50,1	65,6	81,7	100,0	20.400,6
	31 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	9,4	16,8	24,5	33,0	43,9	54,8	67,8	83,3	100,0	22.187,2
	32 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	5,0	11,1	18,4	26,4	38,5	50,8	66,1	82,8	100,0	22.140,0
Avaliação aos 311 dias											
NV	27 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	10,4	19,2	26,9	35,5	45,7	56,5	69,9	84,7	100,0	23.561,8
	28 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	4,4	11,7	18,9	27,0	36,5	48,4	63,4	80,0	100,0	22.321,6
	31 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	9,0	16,9	24,5	33,1	43,3	54,9	69,6	84,6	100,0	24.866,5
	32 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	4,3	11,3	18,7	27,4	38,2	49,6	65,0	81,8	100,0	23.633,8
Solo											
Tempo (60 e 311 dias de incubação)											**
pH do solo											**
Doses de P											ns
Interação Solo x Tempo											*
Interação Solo x pH do solo											ns
Interação Solo x Doses de P											ns
Interação Tempo x pH do solo											ns
Interação Tempo x Doses de P											**
Interação pH do solo x Doses de P											ns
Interação Solo x Tempo x pH do solo											ns
Interação Solo x Tempo x Doses de P											ns
Interação Solo x pH do solo x doses de P											*
Interação Tempo x pH do solo x Doses de P											*
Interação Solo x Tempo x pH do solo x Doses de P											ns

*Pvalor < 0,05; ** Pvalor < 0,01; ns = não significativo.

Quanto a avaliação da cinética de solubilização do P, houve efeito entre solos, doses de P e tempo de avaliação. A desorção acumulada de P (1.382 h) variou para o LV de 1.673 a 3.694 mg kg⁻¹ e para o NV de 4.020 a 15.005 mg kg⁻¹ (Tabela 5). A recuperação do P em relação ao total aplicado seguiu a mesma tendência do Pb com maior recuperação no LV, de 89 a 100 %, e no NV variou de 47 a 88 %.

Tabela 5. Percentagem acumulada de P desorvido nos diferentes tempos de extração em relação ao teor acumulado em 1.382 h de contato solo:solução de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ de amostras incubadas com Pb e P avaliadas aos 60 e 311 dias.

Solo	Tratamento										Teor desorvido de P acumado em 1.382 h
		2	14	38	86	182	326	518	806	1382	mg kg ⁻¹
----- % -----											
Avaliação aos 60 dias											
LV	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	28,0	41,0	50,4	62,7	72,9	78,4	86,7	93,6	100,0	1.673,7
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	60,8	69,5	74,9	80,5	85,5	88,8	92,1	96,1	100,0	3.694,8
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	26,8	40,9	50,7	62,4	72,8	78,8	86,7	93,5	100,0	1.723,1
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	39,6	53,3	61,6	70,1	78,2	83,1	88,7	94,2	100,0	2.527,2
Avaliação aos 311 dias											
LV	11 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	22,0	36,2	49,0	60,2	70,7	77,0	85,0	92,7	100,0	1.778,9
	12 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	25,1	43,4	59,7	70,9	79,5	84,2	90,2	95,0	100,0	2.767,9
	15 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	23,5	40,3	52,4	63,1	73,5	79,0	86,4	93,6	100,0	1.836,8
	16 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	28,6	49,6	63,6	73,2	81,1	85,1	90,5	95,1	100,0	2.828,0
Avaliação aos 60 dias											
NV	27 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	18,3	40,2	55,6	67,5	76,7	82,4	88,2	94,3	100,0	4.495,6
	28 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	31,6	61,7	81,5	87,0	91,5	94,1	95,8	98,0	100,0	14.348,9
	31 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	18,5	38,3	53,4	64,5	74,2	80,0	86,7	94,3	100,0	4.020,4
	32 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	25,8	57,3	79,6	85,6	90,0	92,7	95,2	97,7	100,0	14.632,6
Avaliação aos 311 dias											
NV	27 (5xCMAPb; pH natural; P 6)	22,8	43,8	59,4	69,6	78,2	83,3	88,7	94,6	100,0	4.350,7
	28 (5xCMAPb; pH natural; P 12)	32,6	61,1	78,8	84,8	89,8	92,8	95,6	97,9	100,0	15.005,5
	31 (5xCMAPb; pH 7,0; P 6)	40,6	55,9	66,3	74,8	81,2	85,5	90,1	95,2	100,0	5.397,4
	32 (5xCMAPb; pH 7,0; P 12)	28,7	57,9	80,9	87,0	91,6	94,1	96,3	98,2	100,0	14.820,3
Solo											*
Tempo (60 e 311 dias de incubação)											**
pH do solo											ns
Doses de P											**
Interação Solo x Tempo											**
Interação Solo x pH do solo											**
Interação Solo x Doses de P											ns
Interação Tempo x pH do solo											*
Interação Tempo x Doses de P											**
Interação pH do solo x Doses de P											*
Interação Solo x Tempo x pH do solo											ns
Interação Solo x Tempo x Doses de P											ns
Interação Solo x pH do solo x doses de P											ns
Interação Tempo x pH do solo x Doses de P											ns
Interação Solo x Tempo x pH do solo x Doses de P											**

*Pvalor < 0,05; ** Pvalor < 0,01; ns = não significativo.

Em relação ao tempo de avaliação verificou-se maior desorção de Pb nos tratamentos avaliados aos 311 dias em relação aos 60 dias (efeito significativo do fator tempo na Tabela 4). Em estudo avaliando diferentes tempos de formação da cloropiromorfita sintetizada em meio aquoso, Scheckel & Ryan (2002) constataram que a cinética de dissolução da cloropiromorfita com 2 h foi maior que com 24 h ou 365 dias de incubação, e estas últimas não diferiram entre si. Esses dados sugerem que a cloropiromorfita tornou-se estável a partir de 24 h de incubação, sem apresentar resposta de dissolução com o aumento do tempo de formação. Entretanto, no presente estudo, o Pb encontrava-se adsorvido em diferentes frações da fase sólida do solo, além de ser constituinte da estrutura cristalina da cloropiromorfita, o

que pode ter levado a uma redistribuição do Pb ao longo do tempo para promover o equilíbrio nos diversos compartimentos do solo. A manutenção do solo com 90 % da capacidade de campo durante todo o período de incubação pode ter criado micro sítios de menor potencial redox, o que favorece a redução do Fe^{3+} e solubilização do Pb eventualmente ligado por complexo de esfera interna no grupo ferrol.

Os coeficientes de ajustes (R^2) de liberação de Pb e P estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, os quais demonstram que a equação parabólica de difusão se mostrou apropriada para a cinética de liberação desses elementos. A equação parabólica de difusão tem sido satisfatoriamente utilizada em estudos de cinética de liberação de nutrientes (Melo *et al.*, 2005; Chaves *et al.*, 2015) e de Pb no solo (Buschle *et al.*, 2010). Para a avaliação das fases de liberação de Pb todos os tratamentos do NV apresentaram uma única fase, enquanto que os tratamentos do LV apresentaram duas fases de liberação de Pb, tanto para os 60 como 311 dias (Tabela 6 e 7 e Figura 11 a 14).

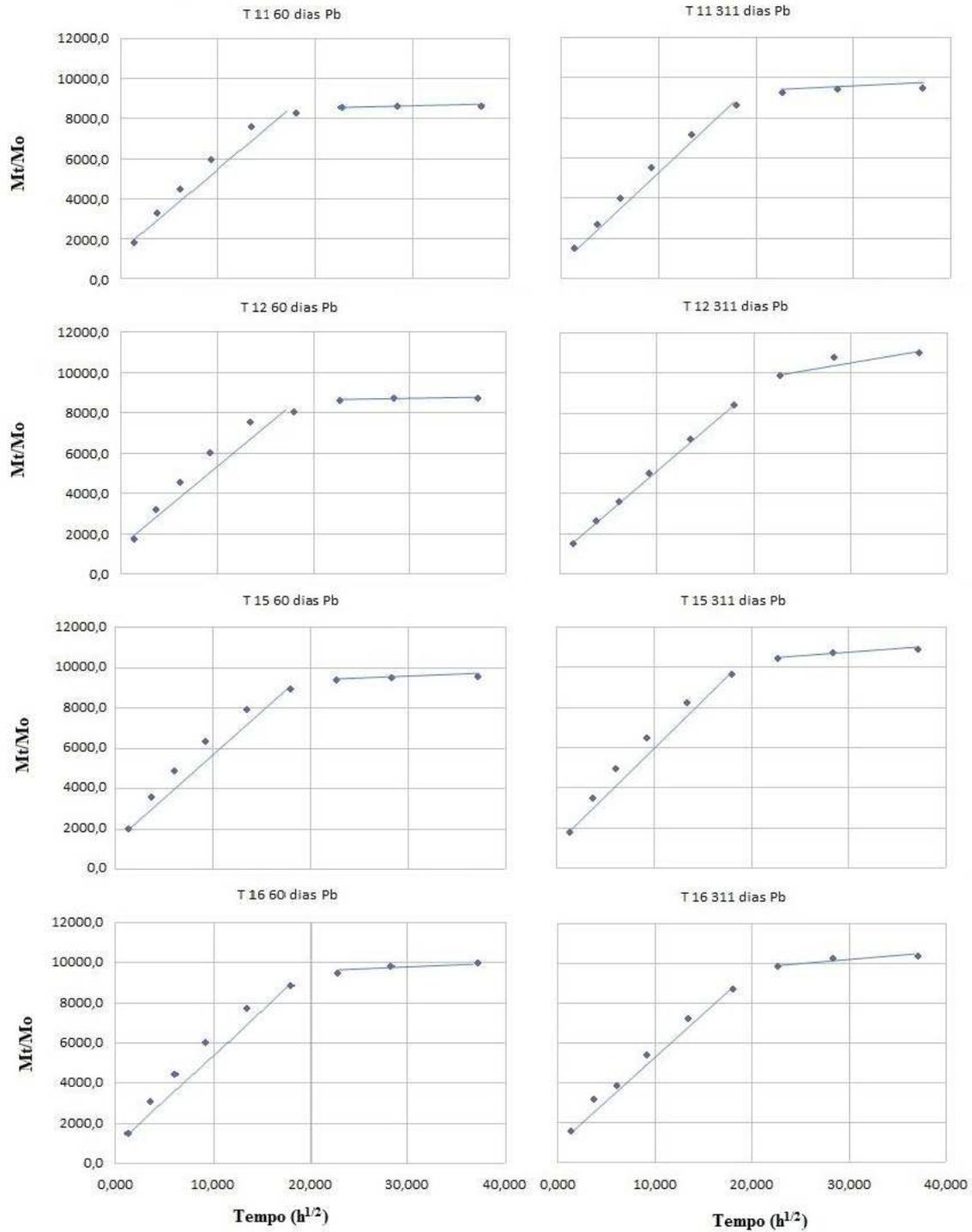


Figura 11. Gráficos da cinética de liberação de Pb no LV aos 60 dias e aos 311 dias de avaliação. M_t : os teores acumulados de Pb e P ($mg\ kg^{-1}$) até o tempo t (h). M_o : os teores acumulados do metal e do P ($mg\ kg^{-1}$) em todo o experimento (soma dos teores nas nove extrações).

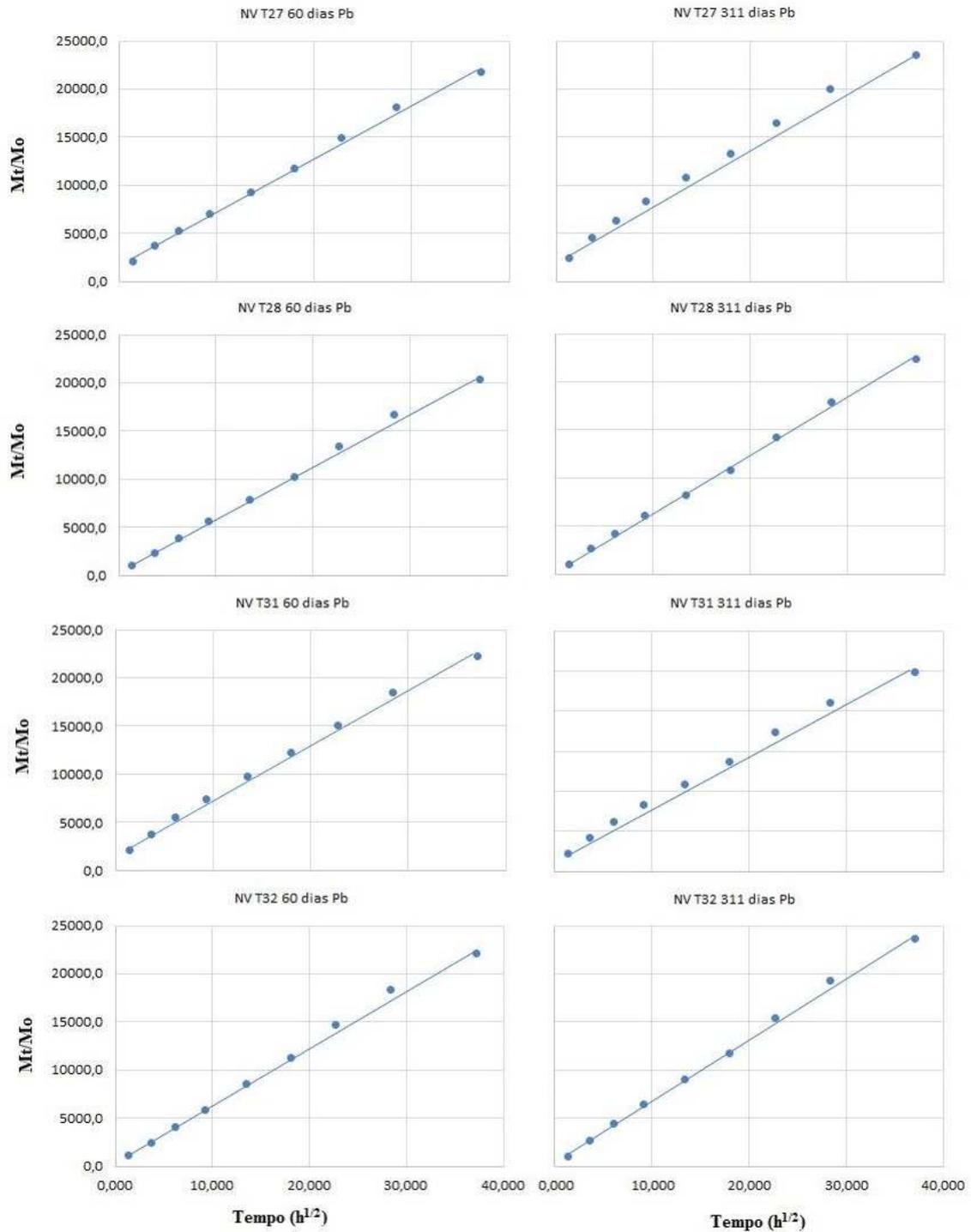


Figura 12. Gráficos da cinética de liberação de Pb no NV aos 60 dias e aos 311 dias de avaliação. M_t : os teores acumulados de Pb e P (mg kg^{-1}) até o tempo t (h). M_o : os teores acumulados do metal e do P (mg kg^{-1}) em todo o experimento (soma dos teores nas nove extrações).

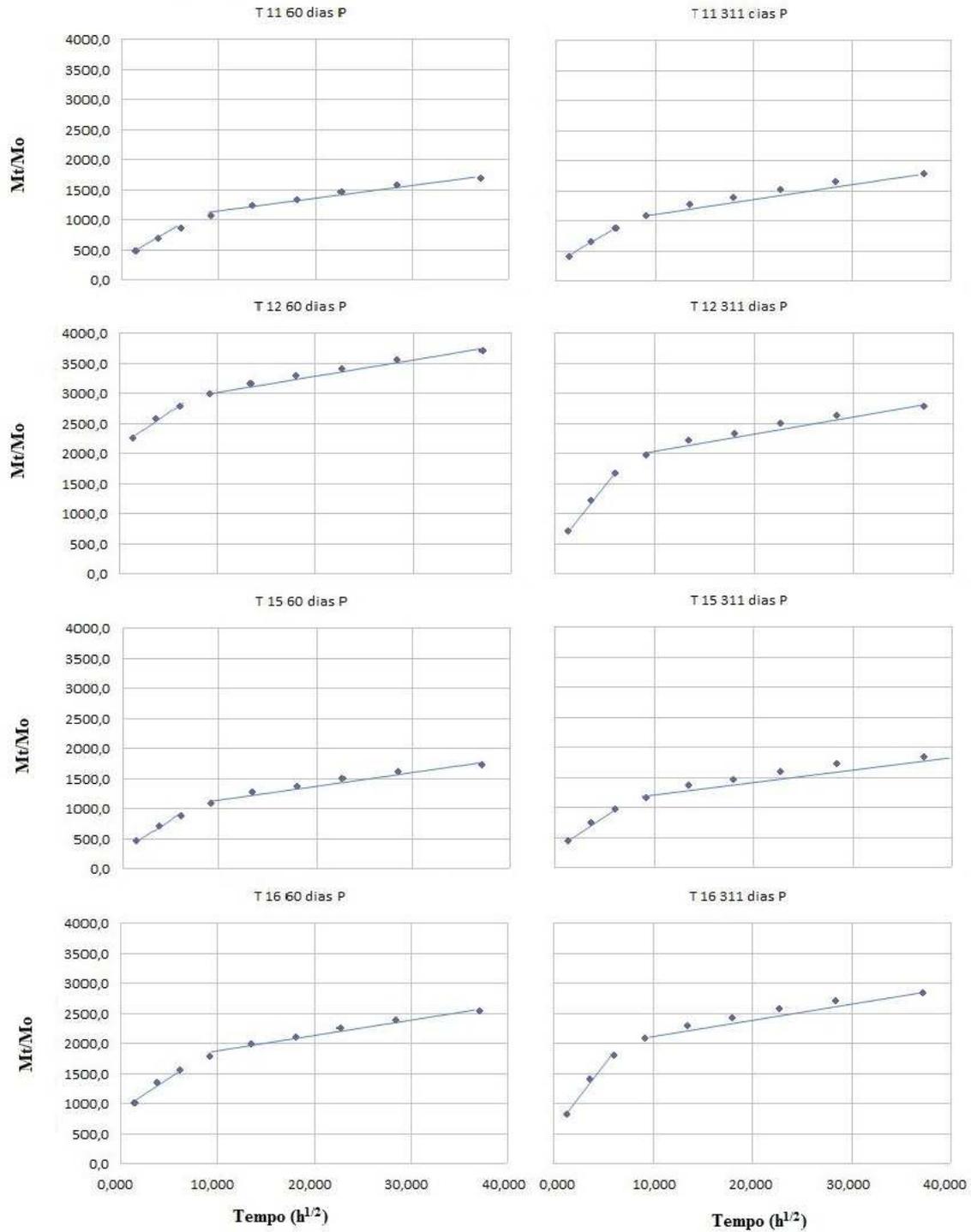


Figura 13. Gráficos da cinética de liberação de P no LV aos 60 dias e aos 311 dias de avaliação. M_t : os teores acumulados de Pb e P (mg kg^{-1}) até o tempo t (h). M_o : os teores acumulados do metal e do P (mg kg^{-1}) em todo o experimento (soma dos teores nas nove extrações).

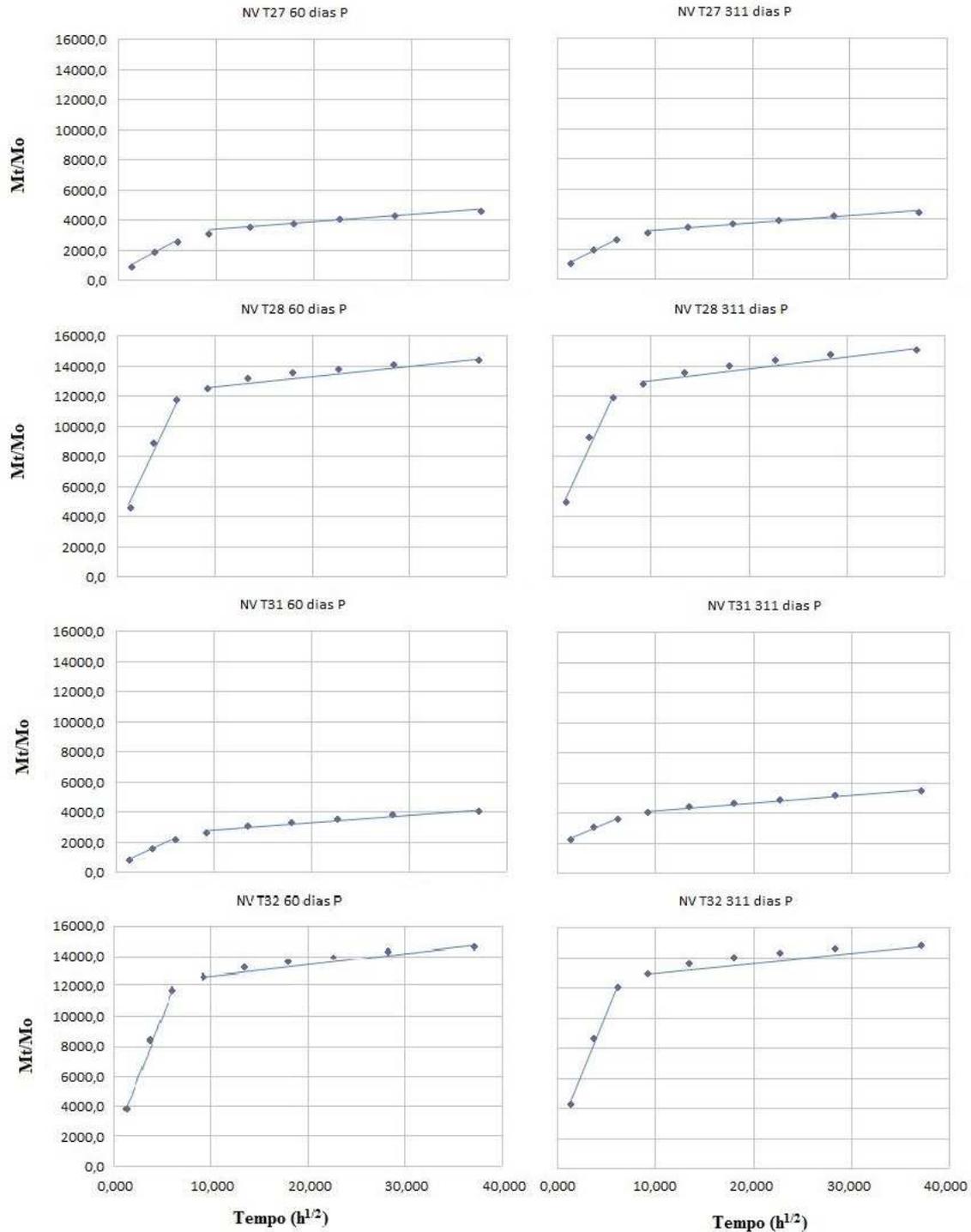


Figura 14. Gráficos da cinética de liberação de P no NV aos 60 dias e aos 311 dias de avaliação. Mt: os teores acumulados de Pb e P (mg kg^{-1}) até o tempo t (h). Mo: os teores acumulados do metal e do P (mg kg^{-1}) em todo o experimento (soma dos teores nas nove extrações).

Os maiores teores de Pb desorvidos nas seis primeiras etapas no LV, tanto aos 60 como aos 311 dias, representaram a fase inicial da cinética, mais rápida, e conseqüentemente apresentaram maior declividade da reta (Tabela 6). Esta fase, provavelmente, está relacionada

não somente à liberação de Pb adsorvido em sítios de menor energia de adsorção (Buschle *et al.*, 2010), mas também ao Pb ligado covalentemente nos sítios de troca e na estrutura de cristais menores e de menor cristalinidade da cloropiromorfita (Xie & Giammar, 2007). Aos 60 dias aproximadamente 90% do Pb foi desorvido nesta fase em todos os tratamentos no LV.

Tabela 6. Coeficientes da equação parabólica de difusão ($Mt = a + kt^{1/2}$) para as diferentes fases de liberação de Pb das amostras do LV e NV aos 60 e aos 311 dias de incubação.

Classe	Tratamento	Fase	Coeficiente angular (k)		R ²	R1 ⁽¹⁾
			(mg kg ⁻¹ h ^{-1/2})			
Avaliação aos 60 dias						
LV	11	1 ^a (n = 6)	393,6		0,960	0,50
		2 ^a (n = 3)	4,9		0,885	
LV	12	1 ^a (n = 6)	384,8		0,944	0,41
		2 ^a (n = 3)	9,9		0,835	
LV	15	1 ^a (n = 6)	415,0		0,966	0,48
		2 ^a (n = 3)	12,0		0,853	
LV	16	1 ^a (n = 6)	440,4		0,973	0,49
		2 ^a (n = 3)	31,9		0,861	
Avaliação aos 311 dias						
LV	11	1 ^a (n = 6)	436,7		0,991	0,05
		2 ^a (n = 3)	22,3		0,804	
LV	12	1 ^a (n = 6)	416,3		0,999	0,12
		2 ^a (n = 3)	48,5		0,750	
LV	15	1 ^a (n = 6)	479,6		0,979	0,06
		2 ^a (n = 3)	29,4		0,828	
LV	16	1 ^a (n = 6)	438,4		0,988	0,06
		2 ^a (n = 3)	24,7		0,783	
Avaliação aos 60 dias						
NV	27	1 ^a (n = 9)	560,7		0,997	
NV	28	1 ^a (n = 9)	553,9		0,998	
NV	31	1 ^a (n = 9)	568,2		0,996	
NV	32	1 ^a (n = 9)	607,3		0,997	
Avaliação aos 311 dias						
NV	27	1 ^a (n = 9)	593,4		0,994	
NV	28	1 ^a (n = 9)	600,2		0,998	
NV	31	1 ^a (n = 9)	644,0		0,994	
NV	32	1 ^a (n = 9)	643,2		0,998	

⁽¹⁾ R1 - relação coeficiente angular da 2a fase /coeficiente angular 1a fase.

O fato da liberação do Pb no NV ter apresentado uma única fase tanto aos 60 e aos 311 dias, com recuperação, de maneira geral, pouco menor que 50 %, indica que as 1.382 h foram insuficientes para atingir uma segunda fase de desorção, ou seja, possivelmente todo o Pb desorvido corresponde ao Pb adsorvido em sítios de menor energia e à cloropiromorfita de

menor tamanho e menor cristalinidade. Já para a liberação de P, ambos os solos apresentaram duas fases de liberação aos 60 e 311 dias (Tabela 7).

Tabela 7. Coeficientes da equação parabólica de difusão ($Mt = a + kt^{1/2}$) para as diferentes fases de liberação de P das amostras do LV e NV aos 60 e aos 311 dias de incubação.

Classe	Tratamento	Fase	Coeficiente angular (k)		R ²	R1 ⁽¹⁾
			(mg kg ⁻¹ h ^{-1/2})			
Avaliação aos 60 dias						
LV	11	1 ^a (n = 3)	79,0		0,989	0,41
		2 ^a (n = 6)	22,2		0,963	
LV	12	1 ^a (n = 3)	99,4		0,952	0,34
		2 ^a (n = 6)	25,4		0,976	
LV	15	1 ^a (n = 3)	86,7		0,987	0,37
		2 ^a (n = 6)	22,9		0,961	
LV	16	1 ^a (n = 3)	116,9		0,976	0,31
		2 ^a (n = 6)	26,5		0,969	
Avaliação aos 311 dias						
LV	11	1 ^a (n = 3)	99,0		0,997	0,34
		2 ^a (n = 6)	25,1		0,969	
LV	12	1 ^a (n = 3)	201,2		0,998	0,21
		2 ^a (n = 6)	28,2		0,953	
LV	15	1 ^a (n = 3)	111,7		0,989	0,31
		2 ^a (n = 6)	23,9		0,964	
LV	16	1 ^a (n = 3)	208,2		0,984	0,18
		2 ^a (n = 6)	26,5		0,959	
Avaliação aos 60 dias						
NV	27	1 ^a (n = 3)	352,6		0,987	0,14
		2 ^a (n = 6)	51,2		0,959	
NV	28	1 ^a (n = 3)	1504,6		0,984	0,04
		2 ^a (n = 6)	63,3		0,928	
NV	31	1 ^a (n = 3)	294,5		0,992	0,18
		2 ^a (n = 6)	50,7		0,964	
NV	32	1 ^a (n = 3)	1655,8		0,988	0,04
		2 ^a (n = 6)	73,2		0,944	
Avaliação aos 311 dias						
NV	27	1 ^a (n = 3)	335,3		0,991	0,13
		2 ^a (n = 6)	46,3		0,966	
NV	28	1 ^a (n = 3)	1456,9		0,979	0,05
		2 ^a (n = 6)	78,7		0,921	
NV	31	1 ^a (n = 3)	292,0		0,985	0,17
		2 ^a (n = 6)	48,3		0,973	
NV	32	1 ^a (n = 3)	1629,9		0,990	0,04
		2 ^a (n = 6)	65,4		0,913	

⁽¹⁾ R1 - relação coeficiente angular da 2a fase /coeficiente angular 1a fase.

Nos dois solos houve maior dessorção de Pb nos tratamentos que tiveram o pH elevado a 7,0 quando comparados com os de pH natural dos solos (Tabela 4). Este efeito pode ser observado na maior taxa de liberação de Pb, expressa pela declividade das retas (k), no pH

7,0 (Tabela 6). Quanto maior o pH maior foi a velocidade de liberação de Pb, indicando que o Pb apresentou menor estabilidade em condição de pH mais elevado e que a cloropiromorfita apresentou maior solubilidade quando formada nesta condição, comportamento contrário ao esperado (Lindsay, 1979; Xie & Giammar, 2007). Possivelmente a elevação do pH do solo favoreceu a substituição isomórfica de Cl^- por OH^- na cloropiromorfita, formando também a hidroxipiromorfita, que foi mais solúvel com a redução do pH promovida pela adição de ácido cítrico. Para os resultados de P não houve influência do pH na dessorção deste elemento.

Na Figura 15 é apresentada a análise de componentes principais (ACP) das fases da cinética de dissolução de Pb e P. A ACP demonstrou que os dois primeiros componentes principais explicaram 91,1 % da variabilidade dos dados (CP1 = 80,4 % e CP2 = 10,7 %). Houve agrupamento dos tratamentos por relação molar P:Pb e por tipo de solo. Não houve agrupamento em função dos valores de pH, uma vez que as amostras de LV e NV com pH natural e pH 7,0 foram posicionadas em um mesmo grupo. As amostras de NV foram posicionadas no quadrante positivo da CP1 por apresentarem maiores valores de coeficientes de declividades (k) na primeira fase em relação as amostras do LV. Como só houve uma fase na cinética de liberação do NV, as amostras de LV foram posicionadas no quadrante negativo da CP1 em função da existência de valores de declividades da segunda fase da cinética. As maiores doses de P foram importantes para a separação do NV em dois grupos de amostras na CP2: quadrante positivo com menores doses de P (relação molar P:Pb de 6:5), independente dos valores de pH, e quadrante negativo (CP2) com maiores doses de P (relação molar P:Pb de 12:5). De acordo com a fórmula mínima da cloropiromorfita a relação ideal de P:Pb é de 3:5, que foi a menor dose de P utilizada no experimento (Tabela 2 - Capítulo 1). As duas maiores doses de P testadas foram equivalentes às relações molares P:Pb de 6:5 e de 12:5.

Dessa forma, quando se aplicou mais P no NV (relação 12:5) a velocidade de liberação do elemento na cinética foi mais rápida. Esse efeito também pode ser verificado para o LV, com as duas amostras com a menor relação molar P:Pb (6:5) foram separadas e posicionadas no quadrante positivo da CP2. Observar que esse grupo está no sentido contrário às setas com os maiores valores de declividades de P na cinética.

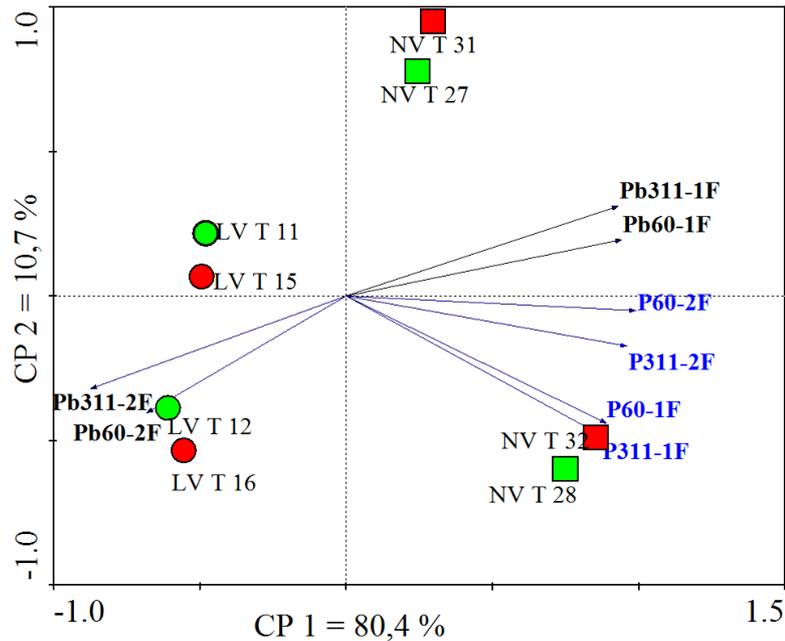


Figura 15. Análise de componentes principais (ACP) usando como variáveis de resposta (dependentes) os dados de declividade das retas. CP: componente principal; (●) LV T11 e LV T12: tratamentos do LV em pH natural; (●) LV T15 e LV T16: tratamentos do LV em pH elevado a 7,0; (■) NV T27 e NV T28: tratamentos do NV em pH natural; (■) NV T31 e NV T32: NV em pH elevado a 7,0. Pb 60-1F: declividade da reta da primeira fase da cinética de Pb aos 60 dias de avaliação; Pb 60-2F: declividade da reta da segunda fase da cinética de Pb aos 60 dias de avaliação; Pb 311-1F: declividade da reta da primeira fase da cinética de Pb aos 311 dias de avaliação; Pb 311-2F: declividade da reta da segunda fase da cinética de Pb aos 311 dias de avaliação; P 60-1F: declividade da reta da primeira fase da cinética de P aos 60 dias de avaliação; P 60-2F: declividade da reta da segunda fase da cinética de P aos 60 dias de avaliação; P 311-1F: declividade da reta da primeira fase da cinética de P aos 311 dias de avaliação; P 311-2F: declividade da reta da segunda fase da cinética de P aos 311 dias de avaliação.

3.4. CONCLUSÕES

A aplicação de P foi eficiente na estabilização do Pb e houve a formação da cloropiromorfita em todos os tratamentos, independentemente do solo, nível de contaminação, pH inicial do solo e dose de P. Não houve efeito do tempo de incubação no aumento ou redução da cristalinidade do mineral.

A presença da cloropiromorfita foi verificada nos tamanhos areia, silte e argila, aumentando em abundância quanto menor a fração analisada, comprovando, desta forma, a efetividade do processo de estabilização química do Pb através do uso de fosfato na formação de precipitados estáveis. Nas frações mais grosseiras houve o predomínio de partículas de cloropiromorfita com morfologia globular.

O NV apresentou comportamento monofásico na cinética de Pb e a maior declividade em relação ao LV, com comportamento bifásico, foi atribuído a maior quantidade total de Pb

liberado, apesar da quantidade ter sido de cerca de 50 % em relação ao total aplicado, neste solo. Desta forma, o Pb no NV apresentou maior estabilidade em relação ao LV, sugerindo menor risco ambiental em solos mais oxídicos, demonstrando elevada estabilidade do Pb e da cloropiromorfita neoformada ao menos em solos com textura muito argilosa e também de textura média.

3.5. AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Marcos Weidner Pontoni pelo relevante auxílio nas avaliações laboratoriais e condução dos experimentos, bem como à técnica da UFPR Maria Aparecida pelos auxílios prestados.

3.6. LITERATURA CITADA

BAJDA, T.; MARCHLEWSKI, T. & MANECKI, M. Pyromorphite formation from montmorillonite adsorbed lead. *Mineralogia*, 42:75-91, 2012.

BOTTO, I.L.; BARONE, V.L.; CATIGLIONI, J.L. & SCHALAMUK, I.B. Characterization of Natural Substituted Pyromorphite. *J. Mat. Sci.*, 32: 6549-6553, 1997.

BORGES, E.A.; LOSS, A.; SILVA, E.E.; SOUZA, S.R. & FERNANDES, M.S. Cinética de absorção de amônio e efluxo de prótons em variedades de milho. *Semina*, 30:513-526, 2009.

BUSCHLE, B.N.; PALMEIRO, J.K.; SADE, Y.B.; MELO, V.F.; ANDRADE, M.G.de & BATISTA, A.H. Cinética de liberação de chumbo de solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1864-1874, 2010.

CAO, X.D.; WAHBIC, A.; MA, L.; LI, B. & YANG, Y.L. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, 164:555-564, 2009.

CASSOL, D. Produção, acúmulo e exsudação de ácidos orgânicos em *Stylosanthes*, sob toxidez de alumínio. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias (Fisiologia Vegetal)) - Universidade Federal de Viçosa. 39p.

CHAVES, E.; PEDRON, F.A.; MELO, V.F. & DALMOLIN, R.S.D. Reserva mineral de K por diferentes métodos em Argissolos subtropicais. R. Bras. Ci. Solo, 39:1088-1099, 2015.

COSTA, A.C.S.da & BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo, v. 1. SBCS, 2009. p.573-610.

COTTER HOWELLS, J.D.; CHAMPNESS, P.E. & CHARNOCK, J.M. Mineralogy of Pb-P grains in the roots of *Agrostis capillaris* L. by ATEM and EXAFS. Mineralogical Magazine, 63:777-789, 1999.

DICK, D.P.; NOVONTHY, E.H.; DIECKOW, J. & BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e Mineralogia do Solo, v. 2. SBCS, 2009. p.573-610.

DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G.M.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C. & ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros Pesquisas em Geociências, 30:3-15, 2003.

FROST, R.L. & PALMER, S.J. A Raman spectroscopic study of the phosphate mineral pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$. Polyhedron, 26:4533-4541, 2007.

HETTIARACHCHI, G.M. & PIERZYNSKI, G.M. The use of phosphorus and other soil amendments for in situ stabilization of soil lead. Conference on Hazardous Waste Research, 125:133, 2000.

IHAKA, R. & GENTLEMAN, R. R: a language for data analysis and graphics. J. Comp. Graph. Stat., 5:299-314, 1996.

JACKSON, M.L. Soil chemical analysis-advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.

JCPD. Selected Powder Diffraction Data for Minerals (BERRY, L.G. editor). Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, 1974.

JIANG, G.J.; LIU, Y.H.; HUANG, L.; FU, Q.L.; DENG, Y.J. & HU, H.Q. Mechanism of lead immobilization by oxalic acid-activated phosphate rocks. *J. Environ. Sci.*, 24:919-925, 2012.

KÄMPF, N.; CURI, N. & MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R. (Eds.) *Química e Mineralogia do Solo*, v. 1. SBCS, 2009. p.333-379.

KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, John Wiley & Sons, 1954.

LINDSAY, W.L. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979.

MA, L.Q.; HARDISON, D.W.; HARRIS, W.G.; CAO, X. & ZHOU, Q. Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. *Water Air Soil Pollut.*, 178: 297-307, 2007.

MARTINS, A.P. & REISSMANN, C.B. Material vegetal e as rotinas laboratoriais nos procedimentos químico-analíticos. *Sci. Agr.*, 8:1-17, 2007.

MELAMED, R.; CAO, X.D.; CHEN, M. & MA, L.Q. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Sci. Total Environ.*, 305:117-127, 2003.

MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de Fe e de Al de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:19-32, 2001.

MELO, V.F.; CORRÊA, G.F.; RIBEIRO, A.N. & MASCHIO, P.A. Cinética de liberação de potássio e chumbo pelos minerais da fração argila de solos do triângulo mineiro. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:533-545, 2005.

NRIAGU, J.O. Lead orthophosphates—II. Stability of chloropyromorphite at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37:367-377, 1973.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C. & REZENDE, S.B. Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações. 2. ed. Lavras, MG: Editora UFLA, 2011. 206p.

RHEE, Y.J.; HILLIER, S. & GADD, G.M. Lead transformation to pyromorphite by fungi. *Curr. Biol.*, 22:237-241, 2012.

SCHECKEL, K.G. & RYAN, J.A. Effects of Aging and pH on Dissolution Kinetics and Stability of Chloropyromorphite. *U.S. Environ. Sci. Technol.*, 36:2198-2204, 2002.

SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides.VIII – Unit-cell dimensions of Al-substituted goethite sand estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36- 44, 1984.

SHEVADE, A.V.; ERICKSON, L.; PIERZYNSKI, G. & JIANG, S. Formation and stability of substituted pyromorphite: a molecular modeling study. *Journal of Hazardous Substance Research*, 3:1-12, 2001.

TER BRAAK, C.J.F. & SMILAUER, P. CANOCO reference manual and canodraw for Windows user's guide: Software for canonical community ordination version 4.5. Ithaca, Microcomputer Power, 2002. 500p.

XIE, L. & GIAMMAR, D.E. Equilibrium solubility and dissolution rate of the lead phosphate chloropyromorphite. *Environmental Science & Technology*, 41:8050-8055, 2007.

CONCLUSÕES GERAIS

A adição de fosfato mostrou-se mais eficiente na estabilização do Pb do que a capacidade dos solos em imobiliza-lo, sobretudo no maior nível de contaminação. Os atributos do solo textura e teor de óxidos de Fe favoreceram a estabilização do Pb no NV. A elevação do pH inicial para 7,0 propiciou a redução do Pb biodisponível, porém, a elevação do pH pode gerar um efeito competição entre os óxidos de Fe e o fosfato adicionado, indisponibilizando parte do Pb que ficaria imobilizado com maior estabilidade na estrutura cristalina da cloropiromorfita, e promovendo a adsorção covalentemente do Pb na matriz coloidal. A avaliação da solução de equilíbrio forneceu subsídios para melhor compreensão dos processos envolvidos na estabilização química do Pb através da formação da cloropiromorfita e foi eficiente na predição da formação do mineral, sugerindo que a avaliação da solução de equilíbrio pode ser uma alternativa de fácil obtenção e alta confiabilidade na avaliação da estabilização do Pb.

Ao final do estudo constatou-se que o uso de fosfato na estabilização química do Pb foi eficiente independentemente do tipo de solo e nível de contaminação, e que doses excessivas de P representam risco ambiental pelo excesso de P solúvel, sugerindo cautela na recomendação da dose de P em caso de remediação *in situ* de área contaminada por Pb. Para a remediação em áreas de risco potencial de toxidez por Pb sugere-se levar em conta a classe textural e teor de óxidos de Fe do solo, o pH, o nível de contaminação, a manutenção da umidade para propiciar as reações no solo e que a dose de fosfato seja de até 2 vezes a relação molar da cloropiromorfita (6 P : 5 Pb) quando aplicado na forma solúvel.