



NÚMERO: 451/2012
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ELISA AURORA SANTANA FERREIRA BOIN

**REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO POR CHUMBO POR
IMOBILIZAÇÃO INDUZIDA POR FOSFATO NA REGIÃO DE APIAÍ,
VALE DO RIBEIRA (SP)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM GEOCIÊNCIAS,
NA ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS.

ORIENTADOR: PROF. DR. BERNARDINO RIBEIRO DE FIGUEIREDO

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação
defendida pela aluna Elisa Aurora Santana Ferreira Boin,
e orientada pelo Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

CAMPINAS / SP - 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA “CONRADO PASCHOALE” DO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
UNICAMP

B636r Boin, Elisa Aurora Santana Ferreira, 1986-
Remediação de solo contaminado por chumbo por
imobilização induzida por fosfato na região de Apiaí, Vale
do Ribeira (SP) / Elisa Aurora Santana Ferreira Boin--
Campinas, SP.: [s.n.], 2012.

Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Geociências.

1. Remediação de solo. 2. Chumbo. 3. Fosfato
I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro de, 1946- II.
Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Geociências. III. Título.

Informações para a Biblioteca Digital

Título em inglês: Lead contaminated soil remediation by phosphate immobilization in Ribeira Valley, Brazil.

Palavras-chaves em inglês:

Soil remediation

Lead

Phosphate

Área de concentração: Geologia de Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências.

Banca examinadora:

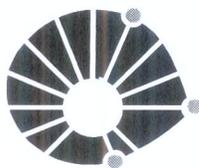
Bernardino Ribeiro de Figueiredo (Presidente)

Ricardo Perobelli Borba

Sergio Tagliaferri Bosso

Data da defesa: 23-05-2012

Programa de Pós-graduação em Geociências



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

AUTORA: Elisa Aurora Santana Ferreira Boin

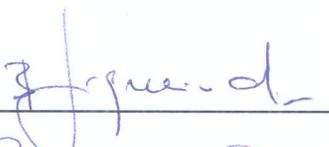
Remediação de solo contaminado por chumbo por imobilização induzida por fosfato na região de Apiaí, Vale do Ribeira (SP).

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Aprovada em: 23 / 05 / 2012

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

 - Presidente

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba



Prof. Dr. Sergio Tagliaferri Bosso



Campinas, 23 de maio de 2012

Dedico esta dissertação à minha família
e aos moradores de Apiaí (SP).

AGRADECIMENTOS

Agradeço principalmente aos meus pais, Ilka e Fernando, que mesmo sendo de outras áreas sempre estiveram acompanhando meu projeto de perto, me auxiliando com dicas acadêmicas, consolo e paciência nas horas difíceis e alegria todo o momento.

Ao Prof. Bernardino Ribeiro de Figueiredo pela orientação profissional e acadêmica e o carinho de um orientador.

À minha família querida: André, Paulo, Pedro e família, por estarem junto comigo desde sempre, aconselhando, brincando, vivendo...

Ao Raymisson, que sempre se preocupou comigo e com o andamento do projeto, me incentivou e me acompanhou nas odisséias a Apiaí.

À Eliana, que esteve ao meu lado durante todo o tempo que escrevi a dissertação e sempre deixa a minha casa limpa e alegre.

À minha segunda família: meus padrinhos lindos, Íris e Sérgio, e a sua trupe: Luana e João, queridíssimos que me acolheram carinhosamente durante essa jornada... Rosana e Mar pela eterna e perene amizade, Luisinha: pelo carinho e conselhos. Mesmo de longe, sempre perto.

Aos amigos de hoje e sempre, desde os da infância até os mais recentes. A alegria é a chave do sucesso. Se for citar nomes, precisarei de infinitas páginas...

À Lúcia, Margareth, Aparecida pelo apoio essencial nos laboratórios.

À Profa. Jacinta e ao Prof. Ricardo Borba, pelas ótimas dicas na qualificação e atenção com meu trabalho.

À Juliana, parceira de Mestrado, pela visão geológica das coisas que eu só via com olhos de engenheira química.

À Profa. Sandra Cristina (Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP), pelas análises de granulometria no LFS e por ter mostrado um pouco do mundo acadêmico lá em 2008.

Ao Prof. Zigomar e ao Júnior da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, pelas análises de densidade de solo.

Ao Prof. Wanilson e ao Érico pela análise granulometria no CILAS e análise de pH.

Ao Dailto e Érica por toda a paciência na busca infinita de piromorfitas no MEV.

Aos geoquímicos de plantão pelas dicas, trocas de figurinhas sobre diversos assuntos e muitas horas de laboratório juntos: Geraldo, Alice, Tehra, Carol, Gisele, Érico, Pati e Veri. Eu sou meio sumida mas agradeço os momentos que passamos juntos.

Ao Lamult, Laboratório de Multiusuários do Instituto de Física Gleb Wataghin e seus funcionários, Roseane e Jorge que auxiliaram na difratometria de raios-X.

Ao Ulisses Maestri, da Heringer®, por ter doado os materiais fosfatados em todos os momentos que precisei, enquanto as outras empresas só podiam vender.

À CPRM por ter autorizado o projeto e me acolhido em Apiaí, ao Geólogo Luiz Antônio Chiergatti, aos técnicos Reinaldo e Alexandre e seu Benedito pelo apoio no CIEM e incentivo ao meu projeto.

A todas as pessoas, colaboradoras diretas e indiretas, que fazem o IG funcionar, a Unicamp funcionar, etc. Todos que fazem parte dessa maravilhosa teia de fios invisíveis chamada humanidade.

A Deus e ao Mestre. Em um breve espaço de tempo de dois anos aprendi coisas que com certeza não aprenderia em diversas vidas, se Eles não estivessem comigo.

*“Embora ninguém possa voltar atrás
E fazer um novo começo,
Qualquer um pode começar agora
E fazer um novo fim.”*

Francisco Cândido Xavier

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
SUMÁRIO.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
Objetivos	2
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Ocorrência do chumbo.....	3
2.2 Mobilidade dos elementos-traço em solo.....	4
2.3 Chumbo, meio ambiente e a saúde humana	5
2.4 Técnicas de remediação de solo contaminado com chumbo	6
2.5 Remediação de solo por imobilização induzida por fosfato	7
<i>2.5.1 Tratamentos ex situ</i>	<i>8</i>
<i>2.5.2 Tratamentos in situ.....</i>	<i>9</i>
2.6 Métodos de extração parcial.....	9
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1 Materiais	11
<i>3.1.1 Solo.....</i>	<i>11</i>
<i>3.1.2 Materiais fosfatados.....</i>	<i>11</i>
3.2 Caracterização dos materiais	12
<i>3.2.1 Granulometria do solo</i>	<i>12</i>
<i>3.2.2 Granulometria dos materiais fosfatados.....</i>	<i>13</i>
<i>3.2.3 Análise do pH e teor de matéria orgânica do solo</i>	<i>13</i>
<i>3.2.4 Caracterização mineralógica e química do solo</i>	<i>13</i>
<i>3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	<i>14</i>

3.2.6	<i>Densidade do solo e de partículas</i>	14
3.3	Experimentos em bancada	15
3.4	Experimentos <i>in situ</i>	17
3.5	Análises dos extratos	18
3.6	Avaliação da área contaminada para efeito de remediação	20
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		21
4.1	Caracterização dos materiais fosfatados	21
4.2	Experimentos em bancada: caracterização do solo e análise das amostras tratadas	22
4.2.1	<i>Caracterização do solo</i>	22
4.2.2	<i>Análises do solo tratado nos experimentos em bancada</i>	24
4.2.3	<i>Fração solúvel em solo</i>	25
4.2.4	<i>Extração parcial em solo</i>	30
4.3	Experimentos <i>in situ</i>: caracterização do solo e análise das amostras tratadas	37
4.3.1	<i>Caracterização do solo</i>	37
4.3.2	<i>Análises do solo tratado nos experimentos <i>in situ</i></i>	38
4.4	Mecanismos de retenção de chumbo em solo com aplicação de fosfato	41
4.5	Avaliação da área contaminada e planejamento de remediação	45
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES		47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		49
ANEXOS		53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Figura do CIEM/CPRM – Apiaí (SP), com os locais de tratamento <i>in situ</i> e locais de coleta de solo para experimentos em bancada.	2
Figura 3.1: DAP na forma comercial (esquerda) e rocha fosfática na forma comercial (direita)..	12
Figura 3.2: Disposição das amostras durante o experimento em bancada: amostra (a) vista superior (b) vista lateral.....	16
Figura 3.3: Precipitação (mm) e temperatura (T°) médias de Apiaí e Campinas no período 1961-1990.....	17
Figura 3.4: Montagem experimental <i>in situ</i> . (a) perfuração das caixas (b) abertura de 1 m ² e 30 cm de profundidade (c) e (d) aplicação da rocha fosfática e experimento completo depois da homogeneização da amostra.....	18
Figura 4.1: Difratoograma da amostra de solo utilizada nos experimentos em bancada com rocha fosfática comercial.	41
Figura 4.2: Imagens eletrônicas de amostras de solo (a) rocha fosfática não utilizada no tratamento; (b) rocha fosfática após 6 meses de tratamento, (c) e (d) solo não tratado (e) e (f) solo coletado no local 3 após 6 meses de aplicação de fosfato.....	43
Figura 4.3: Difratoograma de amostra de solo no local 3 (experimento <i>in situ</i>) com rocha fosfática comercial.	44
Figura 4.4: Mapa da área da antiga usina localizada no CIEM/CPRM – Apiaí (SP), com a localização das concentrações de escória.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores orientadores para solo em mg.kg^{-1} (CONAMA 2009).....	5
Tabela 4.1: Composição química do DAP e rocha fosfática.....	21
Tabela 4.2: Composição química do solo dos experimentos em bancada (n=6)	23
Tabela 4.3: Parâmetros de qualidade do solo dos experimentos em bancada (n=3).....	24
Tabela 4.4: Valores de pH das amostras 1 e 2 dos experimentos em bancada	24
Tabela 4.5: Concentração de Pb na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2.....	27
Tabela 4.6: Concentração de Zn na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2.....	27
Tabela 4.7: Concentração de Cu na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2.....	28
Tabela 4.8: Concentração de As na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2.....	28
Tabela 4.9: Concentração de Cd na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2.....	29
Tabela 4.10: Concentração de Pb no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%).....	32
Tabela 4.11: Concentração de Zn no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%).....	32
Tabela 4.12: Concentração de Cu no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%).....	33
Tabela 4.13: Concentração de As no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%).....	33
Tabela 4.14: Concentração de Cd no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%).....	34

Tabela 4.15: Síntese dos resultados dos tratamentos em bancada	36
Tabela 4.16: Composição química de solo utilizado no tratamento <i>in situ</i> (n=8).....	37
Tabela 4.17: Parâmetros de qualidade dos solos usados nos experimentos <i>in situ</i> (n=3).....	38
Tabela 4.18: Concentração de elementos-traço na fração solúvel em solo dos experimentos <i>in situ</i>	40
Tabela 4.19: Concentração de elementos-traço no extrato parcial de solo dos experimentos <i>in situ</i>	40

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CIEM	Centro Integrado de Estudos Multidisciplinares
CPRM	Companhia de Pesquisas e Recursos Naturais – Serviço Geológico do Brasil
DAP	Fosfato diamônico
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	Espectrômetro de energia dispersiva
Embrapa	Empresa Brasileira de Agropecuária
FRX	Fluorescência de raios-X
HA	Hidroxiapatita
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Matéria orgânica
pH	Potencial hidrogeniônico
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
mg.kg^{-1}	miligrama por quilograma, equivalente a ppm
ng.L^{-1}	nanograma por litro, equivalente a ppb



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM CHUMBO POR IMOBILIZAÇÃO
INDUZIDA POR FOSFATO NA REGIÃO DE APIAÍ, VALE DO RIBEIRA (SP)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Elisa Aurora Santana Ferreira Boin

RESUMO

A exposição humana ao chumbo pode ser reduzida a partir de um controle de disponibilidade e mobilidade do mesmo por meio da aplicação de fertilizante fosfatado, induzindo a adsorção do chumbo e a formação de compostos insolúveis como a piromorfita. Os objetivos desta pesquisa foram caracterizar, física, química e mineralogicamente, o solo e os materiais fosfatados para otimização do tratamento de remediação e, a partir destas caracterizações, avaliar um método de remediação de solo adaptado para a região do CIEM/CPRM, em Apiaí (SP), baseado na imobilização do chumbo por fosfato. Nos experimentos em bancada foram analisados dois tipos de material: fosfato diamônico (DAP), na razão molar (P:Pb) 1:5, e rocha fosfática, na razão molar (P:Pb) 3:5, além da granulometria dos materiais fosfatados (comercial e moída) e o tempo de tratamento (3, 6 e 9 meses) em solo com 3,5% de chumbo. Experimentos *in situ* foram realizados em 3 locais com diferentes concentrações de chumbo (1204 mg.kg^{-1} , 94 mg.kg^{-1} e 5191 mg.kg^{-1}) utilizando rocha fosfática na razão molar (P:Pb) 4:1 e analisados em períodos de 3 e 6 meses. Foram realizadas análises de concentração de Pb, Zn, Cu, As e Cd na fração solúvel em solo e em extrato parcial mediante ataque com acetato de amônio 1M a pH 4,5. O DAP não se mostrou um bom imobilizador de Pb pois teve a eficácia diminuída com o tempo e induziu a redução do pH, liberando Pb e outros elementos-traço para as frações estudadas nesta pesquisa. A aplicação de rocha fosfática elevou o pH e reduziu a concentração de Pb e outros elementos-traço: 37% na fração solúvel em solo e 20% no extrato parcial de solo após 9 meses de tratamento. Além disso, não foram observadas alterações nas concentrações de outros elementos-traço. Nestes ensaios não houve diferenças expressivas nos resultados em relação à granulometria da rocha fosfática. Nos experimentos *in situ* a aplicação de rocha fosfática resultou na imobilização de até 99% do chumbo disponível na fração solúvel em solo e de até 81% do chumbo disponível em extrato parcial e reduziu a concentração de outros elementos-traço nestas frações. Foi observada a ocorrência de piromorfita no solo tratado, porém os principais processos de imobilização do chumbo foram a adsorção por minerais de argila, óxidos e na superfície da rocha fosfática. A utilização de rocha fosfática, como imobilizador de chumbo, se mostrou eficiente para remediação do solo do CIEM/CPRM em Apiaí, independente da concentração de Pb. É recomendado que o planejamento de remediação do local contemple as seguintes ações: remover e isolar a escória em cápsulas de concreto no subsolo e cobri-las com solo não contaminado; revolver o solo contaminado com rocha fosfática (4:1 – P:Pb), cobrindo esses locais com uma nova camada de solo não contaminado; cobrir toda a área com grama e plantas e monitorar a qualidade do solo e a da água, visto que há possibilidade de lixiviação de outros elementos-traço como As e Cd.

Palavras Chaves: 1. Remediação de solo. 2. Chumbo. 3. Fosfato



UNIVERSITY OF CAMPINAS
INSTITUTE OF GEOSCIENCE

LEAD CONTAMINATED SOIL REMEDIATION BY PHOSPHATE IMMOBILIZATION IN
RIBEIRA VALLEY, BRAZIL

MASTER SCIENCE DISSERTATION

Elisa Aurora Santana Ferreira Boin

ABSTRACT

Human exposure to lead can be reduced with a control of availability and mobility of lead through application of phosphatic fertilizers, inducing adsorption of lead and formation of insoluble compounds like pyromorphite. The goals of this research were to characterize physically, chemically and mineralogically the soil and the phosphate materials to optimize the remediation treatment based on immobilization of lead by phosphate in order to adapt a soil remediation method to the region studied. In the laboratorial experiments two types of material were analyzed: diammonium phosphate (DAP) at 1:5 molar ratio (P:Pb) and phosphate rock at 3:5 molar ratio (P:Pb), in addition to phosphate materials particle size (ungrounded and grounded) and the time of treatment (3, 6 and 9 months) in soil with 3.5% of lead contamination. *In-situ* experiments were carried out in 3 locations with different concentrations of lead (1,204 mg.kg⁻¹, 94 mg.kg⁻¹ and 5,191mg.kg⁻¹) using phosphate rock at 4:1 molar ratio (P:Pb) and collecting data at 3 and 6 months. Pb, Zn, Cu, and Cd concentration analyses were carried out in water soluble fraction and partial extract of ammonium acetate at pH 4.5 1M. DAP was not effective as lead immobilizer as diminished effectiveness over time and induces pH decrease, releasing Pb and other metals to the fractions here studied. Phosphate rock increased pH and reduced lead and other metal concentrations in the water soluble fraction (37% reduction of metal after 9 months of treatment) and partial extract (20% reduction after 9 months of treatment). Besides, it did not alter the concentrations of metals in this fraction and increased its performance over time. There were no expressive alterations in the results when comparing phosphate rock particle sizes. In the experiments *in-situ* the application of phosphate rock immobilized up to 99% of the lead available in soluble fraction and up to 81% of the lead available in partial extract. It also reduced other metals concentrations in these fractions. Although formation of pyromorphite took place, the main mechanism was lead adsorption by clay minerals, oxides and the surface of the phosphate rock. The use of phosphate rock as lead immobilizer showed to be efficient for soil remediation in the region studied independently of the lead concentration. It is recommended that the site remediation planning contemplate the following actions: removal and isolation of the slag in concrete capsules in the underground covering them with uncontaminated soil; mixing contaminated soil with phosphate rock (4:1 - P:Pb) and depositing a new layer of uncontaminated soil on these spots; replanting all the area with grass and plants and monitoring soil and water quality, seeing that there is a possibility of lixiviation of other trace elements such as As and Cd.

Key words: Soil remediation; Lead; Phosphate

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A ação antrópica tem gerado inúmeras formas de contaminação do ambiente, entre elas a contaminação do solo por chumbo, proveniente do uso de insumos agrícolas, mineração e descarte de resíduos industriais, o que representa grande ameaça ao ambiente e à saúde humana.

A exposição humana excessiva de chumbo pode causar alterações subcelulares e efeitos neurológicos, principalmente em crianças. As vias de exposição do chumbo são oral (a deglutição e geofagia), inalatória (aspiração) e cutânea. A encefalopatia é um dos mais sérios agravos à saúde induzidos pelo chumbo. Nefropatia, problemas na morfologia do espermatozoide e sequelas na gravidez como prematuridade, danos fetais, redução de peso e altura de bebês são exemplos de consequências do excesso de chumbo no corpo humano (Moreira & Moreira 2004).

Martins (2009) estudou o solo do Centro Integrado de Estudos Multidisciplinares (CIEM), unidade de desenvolvimento técnico e apoio operacional da Companhia de Pesquisa de Recursos Naturais (CPRM), localizada em Apiaí, Vale do Ribeira, SP (Figura 1.1). Nestes estudos, Martins (2009) obteve valores superiores a $10.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ Pb em solo. A contaminação desta área é proveniente da atividade da Usina Experimental de Chumbo e Prata de Apiaí, planta de beneficiamento de chumbo desativada em 1951 (Luz 1996). Na usina, o chumbo era beneficiado a partir da galena (PbS) e a escória era depositada ao redor das instalações. O processamento do minério produziu resíduos sólidos contaminados com elementos-traço tóxicos e partículas com altas concentrações de chumbo conforme descreve Clevenger *et al.* (1991).

Apiaí abriga 25% da área preservada da Mata Atlântica do Estado de São Paulo no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), sendo uma área de reconhecimento nacional de preservação do ambiente. Atualmente, o CIEM/CPRM é um centro social aberto ao público e recebe frequentemente visitas de estudantes de outras regiões e das crianças do bairro. É uma área bastante movimentada pois, além das visitas periódicas, o local tem um atalho por onde transita um grande número de pessoas.

A exposição humana ao chumbo pode ser reduzida a partir de um controle de disponibilidade e mobilidade do chumbo por meio da aplicação de fertilizante fosfatado, induzindo a formação de compostos insolúveis como a piromorfita. A utilização desta técnica

in situ reduz drasticamente o custo do processo por não envolver transporte e armazenamento do solo.

A estabilidade dos produtos formados, o baixo custo da operação e a comprovação científica mostram a viabilidade da técnica do presente estudo de remediação. A aplicação de um método adequado de remediação do solo contaminado por chumbo é relevante para manter a saúde e bem-estar dos habitantes e do ambiente de Apiaí (SP).

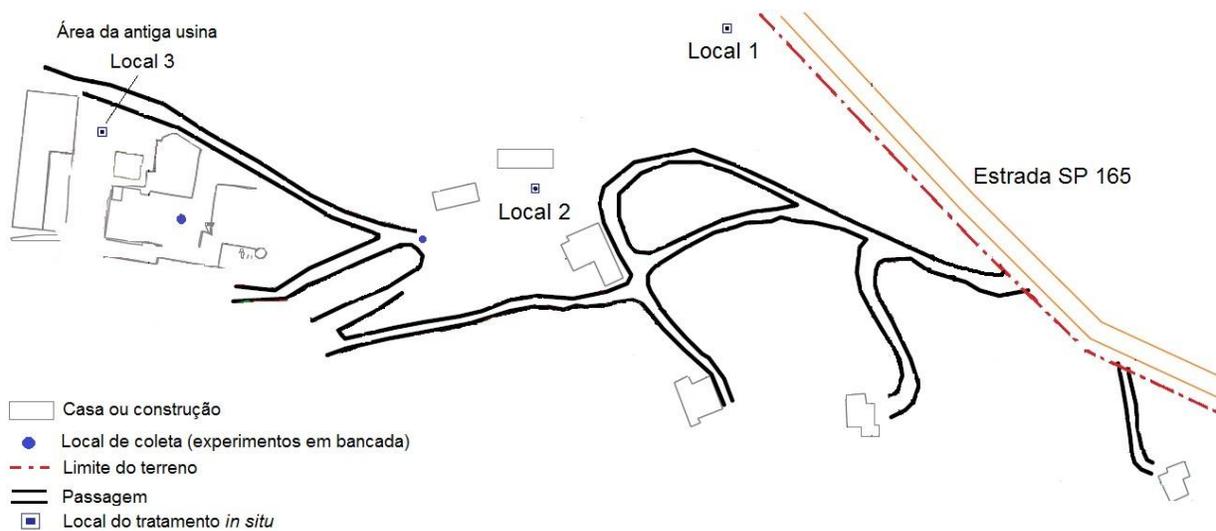


Figura 1.1: Figura do CIEM/CPRM – Apiaí (SP), com os locais de tratamento *in situ* e locais de coleta de solo para experimentos em bancada.

Objetivos

Os objetivos da pesquisa proposta foram caracterizar, física, química e mineralogicamente, o solo e os materiais fosfatados, para otimização do tratamento de remediação. A partir destas caracterizações, avaliou-se um método de remediação de solo, em experimentos em bancada e *in situ*, adaptado para a região do CIEM/CPRM, baseado na imobilização do chumbo por fosfato.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para estudar e projetar de forma adequada a remediação de solo contaminado por chumbo na região de Apiaí (SP), foi realizado um levantamento bibliográfico a respeito dos seguintes temas:

- Ocorrência do chumbo
- Mobilidade dos elementos-traço em solo
- Chumbo, meio ambiente e a saúde humana
- Técnicas de remediação de solo contaminado por chumbo
- Remediação de solo por imobilização induzida por fosfato
- Metodos de extração parcial

2.1 Ocorrência do chumbo

O chumbo provém principalmente da galena (PbS), mineral que tem prata comumente como impureza, podendo conter também zinco, cádmio, antimônio, bismuto e cobre. Por alteração, a galena se converte em anglesita (PbSO₄), cerussita (PbCO₃) e outros compostos (Clemens & Caritat 1998).

A galena pode ocorrer em veios, associada à esfarelita, pirita, marcassita, calcopirita, cerussita, anglesita, dolomita, calcita, quartzo, barita e fluorita. As minerações de Pb-Zn do Vale do Ribeira, de onde foi extraído o chumbo utilizado na Usina Experimental de Chumbo e Prata de Apiaí, são descritas basicamente como depósitos de Cu-Pb-Zn do tipo Peralu, hospedadas em rochas calciossilicáticas e rochas carbonáticas metamorfizadas, e Pb-Zn-Ag do tipo Pannels, em filões hospedados em rochas dolomíticas da Formação Votuverava (Figueiredo 2000).

Bosso & Enzweiler (2008) analisaram mineralogicamente amostras de escória e obtiveram majoritariamente óxidos de chumbo e outros elementos-traço, como resultado da pirometalurgia. Assim sendo, a escória do CIEM/Apiaí possivelmente também conta com as mesmas características.

Segundo Alleoni & Camargo (1995), o chumbo é também encontrado adsorvido em óxidos-hidróxidos e minerais de argila. Solos com intenso processo de intemperismo contêm acúmulo de óxidos de ferro (hematita e goethita) e alumínio (gibbsita), além de minerais de argila (silicatos de alumínio hidratados) como caulinita, vermiculita, ilita, montmorilonita e paligorskita. As cargas variáveis destes solos (carga superficial negativa dos óxidos de Fe e Al) atraem eletrostaticamente cátions metálicos como Cr, Cd, Zn, Co e Pb, podendo estes ser adsorvidos pelos óxidos-hidróxidos de Fe e Al (Moreira 2004). A estabilidade da adsorção está relacionada com o pH da solução e concentração do elemento-traço.

Conforme Chen *et al.* (2007) e Cao *et al.* (2002), o chumbo se encontra nas frações: trocável + solúvel (5 a 12%), ligado à matéria orgânica (5 a 15%), residual (20 a 30%), ligado a carbonatos (10 a 40%) e ligado a óxidos de ferro e manganês (20 a 40%), dependendo da concentração de ligantes. É possível, portanto, esperar que grande parte do chumbo seja encontrada, em solo, em frações não móveis.

2.2 Mobilidade dos elementos-traço em solo

A mobilidade dos elementos-traço depende da sua forma química e das suas ligações, ou seja, se estão solúveis em água como íons livres; se reagem com ácidos fracos; se estão ligados a carbonatos; óxidos, como de ferro e manganês; ligados à matéria orgânica ou na fração residual, alojados na matriz. Alterações nas condições físico-químicas, como alteração do potencial de oxirredução, diminuição de pH ou aumento da concentração dos ligantes orgânicos, podem mobilizar os elementos-traço tornando-os mais disponíveis.

Chen *et al.* (2007) estudaram a mobilidade do chumbo, do cádmio e do zinco em solo (0-20 cm) da província de Qiyang, China. Para os autores, o cádmio está presente: 5% na fração orgânica; 13-15% na fração residual; 18-25% ligado a carbonatos; 25-40% ligado a óxidos de ferro e manganês e 18-40% na fração solúvel + trocável, ou seja, grande parte do cádmio, dependendo das condições, pode estar disponível para a fauna e flora. O estudo do zinco mostrou que está presente: 9-17% na fração orgânica, 10-18% ligado a carbonatos, 10-18% na fração solúvel + trocável, 20-30% ligado a óxidos de ferro e manganês e 25-45% na fração residual. Portanto, a maior parte do zinco mostrou-se imóvel.

O íon arsenato é a forma predominante do arsênio (V), sendo em solos ácidos H_2AsO_4^- e em solos básicos HAsO_4^{2-} . A adsorção química do arsenato ocorre principalmente em óxidos de ferro e alumínio, aluminossilicatos amorfos e, em pequena extensão, em argilossilicatos (Smith *et al.* 1999). Quando o arsênio está na forma de íon arsenato (H_2AsO_4^-), apresenta comportamento similar ao fosfato, podendo ser adsorvido pelos minerais do solo e, por isso, a presença de fosfato pode gerar competição aniônica entre ambos. Assim como para o chumbo, a matéria orgânica e os óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio são fortes ligantes para o arsênio (McBride 1994)

O cobre apresenta baixa mobilidade no solo, diretamente influenciada pelo pH, formando óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfetos insolúveis. A matéria orgânica e o pH do solo atuam diretamente sobre a biodisponibilidade do cobre. Em solos com pH entre 4,0 a 6,0 os óxidos de Fe e Al são a principal causa da solubilização e fixação do elemento-traço (Casagrande *et al.* 2004).

2.3 Chumbo, meio ambiente e a saúde humana

Entre as possíveis fontes de contaminação de chumbo estão o beneficiamento de cobre, zinco, prata e chumbo, fábricas de baterias, esgotos, combustão por carvão, coprocessamento de resíduos e queima de gasolina chumbada por automóveis. Por se ligar à matéria orgânica dos solos, há maior concentração de Pb nos primeiros centímetros de solo. Usualmente, há baixa retenção de chumbo em plantas, que aumenta com a diminuição do pH do solo.

Na Tabela 2.1 constam os valores orientadores de elementos-traço para solo, publicados pelo CONAMA (2009), provenientes do relatório publicado pelo Ministério da Saúde de 2005.

Tabela 2.1: Valores orientadores para solo em mg.kg^{-1} (CONAMA 2009)

Substância	Prevenção	Intervenção		
		Agrícola/Área de proteção ambiental	Residencial	Industrial
Arsênio	15	35	55	150
Chumbo	72	180	300	900
Cobre	60	200	400	600
Cádmio	1,3	3	8	20
Zinco	300	450	1000	2000

A contaminação de chumbo pelo ser humano pode ocorrer por inalação ou deglutição de partículas contendo chumbo, geofagia e até por ingestão de água com chumbo na forma de coloide. De acordo com Moreira & Moreira (2004), os efeitos da contaminação são mais intensos em crianças, por razões neurológicas, metabólicas e comportamentais. O sistema nervoso é o conjunto de órgãos mais sensível a esse elemento-traço, podendo ocorrer encefalopatia, danos ao sistema nervoso periférico, disfunções psicológicas e neurocomportamentais. No sistema renal, o chumbo pode causar nefropatia com disfunção tubular renal reversível e nefropatia intersticial irreversível, resultado de exposição ocupacional de longo período. Também interfere na excreção dos sais de ácido úrico, resultando em gota saturnínica. No homem, há causas de danos à morfologia e contagem de esperma. Nas mulheres, há evidências de alteração da viabilidade do feto, seu desenvolvimento, ocorrência de nascimento prematuro e redução de peso e altura ao nascer.

Para melhor evidenciar o risco de exposição humana, há uma análise denominada Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas baseada nas concentrações de metais-traço existentes no local, realizada por planilhas elaboradas pela CETESB (Disponíveis no website da CETESB:<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia%C3%A7%C3%A3o-de-risco/8-planilha-para-avalia??o-de-risco>). As planilhas quantificam o risco à saúde humana em áreas contaminadas e no estabelecimento de concentrações máximas aceitáveis (CMAs). No caso do presente estudo, foi utilizada a planilha “Residentes em Áreas Urbanas”.

2.4 Técnicas de remediação de solo contaminado com chumbo

Técnicas bastante conhecidas e utilizadas de remediação de solo são a coprocessamento, a cobertura do solo e a disposição do solo contaminado em aterros ou containers. Todavia, estas técnicas não incluem a restauração do local, nem a prevenção de danos ambientais ou de futura contaminação (Pérez *et al.* 2009).

A aplicação da remediação pode ser: *in situ*, no local, ou *ex situ*. A aplicação *in situ* permite tratamento sem remoção e transporte de solo, porém requer longos períodos de tempo e resulta usualmente em menor uniformidade de tratamento. Já a *ex situ* requer escavação e transporte do solo e pode acarretar em maior contaminação pela escavação do solo. Contudo, o

tempo de processo é normalmente menor (Pérez *et al.* 2009). Na remediação *ex situ*, o solo contaminado pode ser tratado em leito preparado ou tanque.

O tratamento em leito preparado pode ser realizado removendo o solo do local contaminado e transportando para outra área, enquanto a área é descontaminada, ou removendo do local contaminado e armazenando até preparação do leito e posterior devolução do solo ao local (Boulding & Ginn 2004).

Solidificação e encapsulamento são técnicas de armazenamento e imobilização, podendo utilizar, como imobilizadores, o concreto ou a cal, e serem realizadas em tanque ou *in situ*. Ambos os procedimentos requerem mistura completa e uniforme entre solo e reagentes e a estabilidade em longo prazo é desconhecida. A separação pirometalúrgica, o tratamento com paredes permeáveis, a eletrocinética e a fitoremediação são também possíveis formas de remediação (Mulligan *et al.* 2001).

Uma técnica físico-química possível para remediação de solo contaminado com chumbo é a troca iônica, realizada *in situ* ou em leito preparado, cuja função é imobilizar e separar elementos-traço do solo processado.

2.5 Remediação de solo por imobilização induzida por fosfato

Materiais fosfatados têm potencial de imobilizar Pb em solos e resíduos contaminados devido à baixa solubilidade de ortofosfatos de chumbo (Ma *et al.* 1993), como a piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3X$, onde X = Cl, Br, OH ou F).

A piromorfita pode ser formada através da adição de material fosfatado no solo, proveniente de ácido, como H_3PO_4 , difosfato de cálcio (Cao *et al.* 2002) e, mais comumente, apatita – hidroxiapatita, rocha fosfática, bromoapatita e cloroapatita – $Ca_5(PO_4)_3-X$; X=OH, F, Br, Cl, respectivamente (Ma *et al.* 1993, Chen *et al.* 1997, Zhang *et al.* 1998). A rocha fosfática é amplamente utilizada como fertilizante fosfatado e é também fonte para a produção de outros fertilizantes, como DAP, superfosfato triplo, fosfato monoamônico e H_3PO_4 .

Há dois possíveis mecanismos de formação da imobilização do chumbo por materiais fosfatados citados na literatura: (1) dissolução do material fosfatado, seguida de precipitação e

formação de compostos insolúveis, como a piromorfita (Ma *et al.* 1993, Zhang & Ryan 1999, Zhang *et al.* 1998); (2) troca iônica entre Pb^{2+} em solução e Ca^{2+} na superfície do material fosfatado (Suzuki *et al.* 1981, Takeuchi & Arai 1990, Shashkova *et al.* 1999). Seguindo este mecanismo, é possível haver formação de materiais fosfatados mistos por adsorção de Pb ou dissolução do material fosfatado seguida de coprecipitação (Laperche & Traina 1998, Arnich *et al.* 2003 Mavropoulos *et al.* 2002). Segundo Raicevic *et al.* (2005), a imobilização do chumbo por apatita é baseada na dissolução da apatita, seguida de formação de novas fases mais estáveis de piromorfita e sua deposição na superfície da apatita. A influência de ocorrência destes mecanismos é extremamente dependente do pH e das propriedades físico-químicas do material fosfatado (Chrysochoou *et al.* 2007).

2.5.1 *Tratamentos ex situ*

Para experimentação pode ser realizado tratamento *ex situ* do solo contaminado em leito (Basta & McGowen 2004) ou em bancada (Ma *et al.* 1993, Cao *et al.* 2009, Laperche *et al.* 1997), a fim de testar determinado tratamento, mecanismo ou adaptação de outros tratamentos em uma escala piloto.

Ma *et al.* (1993) utilizaram hidroxiapatita em reação com solo contaminado com Pb em diferentes condições de pH. Amostras de 6 g de solo, com 30 mL de água, contendo 0, 0,5, 1 e 2 g de hidroxiapatita, foram agitadas em 5, 24 e 48 h. O pH do solo era 4,3 e concentração total de Pb era 2100 mg.kg^{-1} . A concentração de Pb no extrato após 5 h de reação era de $2273 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e foi reduzida a $220 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ao reagir com 0,5 g de hidroxiapatita e a $36 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ao reagir com 2 g de hidroxiapatita.

Em estudos utilizando calcário, rocha fosfática e DAP, Basta & McGowen (2004) avaliaram a imobilização de Pb em solo contaminado proveniente de usina de beneficiamento. O solo continha previamente 5150 mg.kg^{-1} de concentração total de Pb. Foram misturadas 60 e 180 g de rocha fosfática por kg de solo, equivalentes a razão molar (P:solo) de 1:5 e 3:5, respectivamente e 10 e 90 g DAP .kg^{-1} solo, equivalentes a razão molar (P:solo) de 1:15 e 3:5, respectivamente. As análises foram realizadas em colunas de solo saturadas com água, com volume de poro igual a 60 mL. O uso de rocha fosfática (3:5) resultou em aproximadamente 25%

de redução dos elementos-traço, enquanto o DAP, tanto na razão molar 1:15 como 3:5, resultou em aproximadamente 95% de redução dos elementos-traço. Todavia, houve liberação de As e P quando DAP foi utilizado.

2.5.2 *Tratamentos in situ*

Melamed *et al.* (2003) realizaram tratamentos *in situ* com H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ (juntamente com 50% de H_3PO_4) e rocha fosfática (juntamente com 50% de H_3PO_4), por 220 dias, obtendo 60% de transferência de chumbo da fração não residual para a residual, enquanto Chen *et al.* (2003), com os mesmos métodos, obtiveram 35%. As áreas de estudo consistiram em círculos de 4 m², limitados por uma membrana de polietileno de 2,5 mm de espessura para evitar inundação do experimento. A quantidade de material fosfatado adicionada foi de 4 P:Pb (razão molar), relativa à quantidade de Pb presente entre 0-20 cm de profundidade.

Segundo Melamed *et al.* (2003) e Chen *et al.* (2007), apesar do ácido fosfórico e do DAP serem necessários para catalisar a dissolução do Pb, eles induzem a diminuição do pH do solo, especialmente solos mais arenosos, podendo conseqüentemente ocorrer a lixiviação de elementos-traço. Portanto, em solo ácido e/ou na presença de outros elementos-traço, a utilização desses materiais pode não ser conveniente.

2.6 Métodos de extração parcial

Extrações parciais têm o objetivo de informar a disponibilidade de elementos-traço para plantas, animais e seres humanos. As frações solúvel e trocável são aquelas que indicam o maior potencial de mobilidade do chumbo, ou seja, maior periculosidade para o meio ambiente e para o ser humano. De acordo com Vaisänen & Kiljunen (2005), as extrações parciais podem ser divididas em três categorias: extração com água deionizada ou soluções ácidas diluídas como as de CH_3COOH , HCl , ou HNO_3 ; soluções de sais neutralizados, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, NH_4OAc , ou NH_4NO_3 ; extração com agentes complexantes, como EDTA e DTPA.

Dentre os ensaios de ataques parciais, um método de extração fracionada muito utilizado é o de Tessier *et al.* (1979), que utilizaram $MgCl_2$ como extrator da fração trocável. Modificações deste método se devem a Gatehouse *et al.* (1977) e Sandström (1984), que utilizaram NH_4OAc ,

Lim *et al.* (2005) e Sun *et al.* (2001), que utilizaram EDTA, e Meers *et al.* (2007) e Gaivizzo (2001), que utilizaram $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado com amostras de solo da região do CIEM/CPRM, em Apiaí (SP), com DAP e rocha fosfática, materiais fosfatados utilizados como fertilizantes agrícolas. O projeto consistiu em quatro etapas principais: (1) caracterização dos materiais, (2) experimentos em bancada, (3) aplicação *in situ* e (4) extração e análise em ICP-MS.

3.1 Materiais

3.1.1 Solo

Para a realização dos experimentos em bancada foi utilizada uma amostra composta de dois pontos de coleta, um próximo e um longe da usina. Para análise de solo no experimento *in situ* foram montadas três áreas de estudo (Figura 1.1). Nesse experimento *in situ* foram coletadas amostras compostas de cada área antes do tratamento e 3 e 6 meses após o tratamento.

As amostras de solo foram secas ao ar livre em bandejas de nylon e polietileno, desagregadas, homogeneizadas, peneiradas a 2 mm em peneira de nylon e armazenadas em sacos plásticos lacrados.

Para determinação de carbono orgânico, caracterização química e mineralógica e análise de composição química, alíquotas das amostras de solo foram moídas em moinhos de bola, durante 10 min a 200 rpm.

Para determinação de densidade de solo e de partículas foram coletadas amostras em anéis volumétricos, nas profundidades de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-30 cm, nas áreas do experimento *in situ* 1, 2 e 3 conforme indicadas na Figura 1.1.

3.1.2 Materiais fosfatados

O DAP e a rocha fosfática foram doados pela empresa de fertilizantes Heringer®, de Paulínia (SP). O fosfato diamônico (DAP) é comercializado em grãos e a rocha fosfática em

farelo (Figura 3.1). Os materiais fosfatados foram armazenados nos sacos provenientes da fábrica, ao abrigo de luz e umidade.



Figura 3.1: DAP na forma comercial (esquerda) e rocha fosfática na forma comercial (direita)

3.2 Caracterização dos materiais

O solo e os materiais fosfatados foram caracterizados, química e mineralogicamente, por difratometria de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e microscópica eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva (MEV-EDS). Determinou-se a granulometria para os materiais fosfatados, nas formas comercial e moída. Para o solo, determinou-se a granulometria, a densidade do solo e de partículas, o pH e o teor de matéria orgânica.

3.2.1 Granulometria do solo

A análise granulométrica do solo foi realizada em alíquotas de 1 g no granulômetro CILAS modelo 1090 líquido (faixa de 0,02 a 500 μm). As partículas entre 500 μm e 2,0 mm foram dadas como areia grossa. Utilizou-se como agente dispersante 30 mL de solução de hexametáfosfato de sódio a 4% por 24 horas em mesa agitadora com movimento orbital, a 100 rpm. Após esses procedimentos, a suspensão (amostra dispersa) foi colocada no granulômetro, onde passou por um novo processo de dispersão e homogeneização, utilizando agitação mecânica, circulação da suspensão pelo equipamento e ultrassom, por 60 segundos. A aquisição dos dados foi feita em duplicata, com aproximadamente 8000 leituras cada.

3.2.2 Granulometria dos materiais fosfatados

Os materiais fosfatados são estudados, em sua granulometria, como partículas aproximadamente arredondadas e têm seu diâmetro médio definido por:

$$D_m = \frac{1}{\int_0^1 \frac{dX}{D_{\#}}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde, D_m é o diâmetro médio, dX representa a fração mássica retida e $D_{\#}$ é o diâmetro médio da abertura da peneira, definido como a média aritmética entre as aberturas de duas peneiras consecutivas.

Para comparar o diâmetro médio dos materiais antes e após a moagem, amostras de DAP e rocha fosfática, na forma comercializada e moída, foram passadas em peneiras (Produtest) de 3,36 a 0,105 mm de abertura, com auxílio de agitador de peneiras (Produtest) por 10 minutos no nível 8 do reostato. As análises foram realizadas em duplicata.

3.2.3 Análise do pH e teor de matéria orgânica do solo

A análise do pH foi baseada no método utilizado na Embrapa Solos para avaliação da fertilidade do solo (Embrapa 1998). O pH do solo foi medido por imersão do eletrodo em suspensão solo:água deionizada, na proporção volumétrica 1:2,5, com medidor de pH H1221 (Hanna Instruments). Foi medido o pH dos produtos dos experimentos em bancada e dos pontos 1, 2 e 3 do experimento *in situ*.

O teor de carbono orgânico e de matéria orgânica em solo foi determinado pelo método Walkley-Black, utilizado na Embrapa Semiárido (Embrapa 1997). A porcentagem de matéria seca foi baseada na umidade do solo, calculada pela densidade de solo e partículas (81%). O material de referência para o teor de matéria orgânica foi SRM2709 San Joaquin Soil.

3.2.4 Caracterização mineralógica e química do solo

A caracterização mineralógica da rocha fosfática foi realizada por DRX no aparelho Difraktometer D500 (Siemens, Alemanha), no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (UNESP/Rio Claro). O DAP não foi analisado em DRX, por

ser um material sintético. A velocidade de aquisição de dados foi de 0,05 grau por 1,05 s. A radiação utilizada foi Cu K α (35 kV / 25 mA).

A caracterização mineralógica do solo, antes e após o tratamento *in situ*, foi realizada no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Física Gleb Wataghin, da UNICAMP, no aparelho D8 ADVANCE com DAVINCI (Bruker, Alemanha). A radiação utilizada foi Cu K α (40 kV / 10 mA), com passo de 0,5 s de 20° a 50° 2 θ .

A caracterização química do solo e dos materiais fosfatados estudados foi realizada por FRX, no aparelho PW 2404 (Philips), no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UNICAMP. Foi determinada a perda ao fogo, a 105 °C e 1000 °C, e preparadas pastilhas prensadas para analisar Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, As, Ba, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sn, Sr, V, Y, Zr, e Zn. As amostras de solos e dos materiais fosfatados com elevadas concentrações de chumbo e fosfato foram lidas no aplicativo Uniquant. Para amostras com menor concentração de chumbo foi utilizado o programa Solo 2010.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a MEV foram preparadas: uma amostra de rocha fosfática na forma comercial e duas amostras de solo resultantes do experimento *in situ* (local 3), não tratado e com 6 meses de tratamento. As amostras foram depositadas em lâminas de vidro, cobertas com fita adesiva preta e metalizadas com carbono. O equipamento utilizado foi o LEO 430i (Companhia Zeiss, Alemanha), acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) (Oxford Instruments, Reino Unido), com feixe de elétrons (2 μ m) ajustado a 20 kV e 3000-6000 μ A.

3.2.6 Densidade do solo e de partículas

Densidade de partículas, também conhecida como densidade dos sólidos ou densidade real, é a relação da soma das massas de partículas de solo (m_s) pela soma do volume que estas partículas ocupam (V_s), não sendo inclusos o volume ocupado pela água e pelo ar presentes no solo. A densidade de solo ou densidade considera o volume da água e do ar. Para calcular a densidade de solo, existem métodos como do torrão, da radiação gama e do anel volumétrico (Libardi 2005).

O volume total V de uma amostra de solo coletada num anel volumétrico é dado por $\pi.r^2.h$, onde r é o raio e h a altura do anel. Esse volume é dado pelo volume ocupado pelos sólidos (V_s), pela água (V_a) e pelo ar (V_{ar}), sendo que o conjunto dos volumes de água e ar é chamado também de volume de poros (V_p):

$$V_p = V_a + V_{ar} \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$V = V_s + V_p \quad \text{Eq. 3.3}$$

Visto que a massa de ar é desprezível, m_s é calculada colocando-se a amostra de solo em estufa, entre 105 e 110 °C, por 24 h. As densidades da água e do ar do solo são estimadas em 1000 kg.m⁻³ e 1,3 kg.m⁻³, respectivamente. A densidade das partículas é a relação m_s/V_s e a densidade do solo, m_s/V .

As amostras em anéis volumétricos foram limpas e levadas ao Laboratório de Solos da FEAGRI (UNICAMP), onde foram saturadas e pesadas (massa úmida). Foram então pressurizadas a 6 kPa, pesadas e, por fim, secas em estufa a 65 °C e novamente pesadas (massa seca).

A partir dos dados coletados também estipulou-se a umidade do solo e a porcentagem de matéria seca, utilizada para calcular a porcentagem de matéria orgânica.

3.3 Experimentos em bancada

Os experimentos em bancada foram projetados visando o estudo do tratamento do solo da área do CIEM/CPRM em relação aos materiais fosfatados (DAP e rocha fosfática), suas granulometrias (comercial e moída) e o tempo de contato P-Pb (3, 6 e 9 meses), tendo em vista as características climáticas do local. Para cada grupo de tempo houve uma amostra não tratada que passou pelas mesmas condições que as outras amostras.

O DAP foi aplicado na razão molar de 1:5 e a rocha fosfática, em 3:5 (P:Pb). Para o cálculo da quantidade de DAP e rocha fosfática necessários para a aplicação nos experimentos em bancada, utilizou-se os valores de P₂O₅ determinados por FRX: 24,1% para rocha fosfática e 51,5% para DAP.

Alíquotas de 300 g de amostra composta de granulometria inferior a 2,0 mm foram homogeneizadas com os materiais fosfatados. O planejamento experimental foi de 2x2x3 (granulometria x material fosfatado x tempo), em duplicata (amostra 1 e amostra 2), totalizando 30 amostras, contando as amostras não tratadas.

Posteriormente, foram dispostas em sacos plásticos de polietileno, nomeados com placas de polipropileno e dispostos em uma grade para que houvesse escoamento da água (Figura 3.2). Os experimentos foram alocados em ambiente fechado, com entrada de luz, próximo a um ambiente externo, sendo cobertos com papel de seda para evitar deposição de poeira.

Foi realizado um estudo de clima, comparando as cidades de Apiaí (SP) e Campinas (SP), a fim de adaptar os experimentos ao clima da região de Apiaí (Figura 3.3). Os dados de precipitação e temperatura foram extraídos do endereço eletrônico Jornal do Tempo (2011) e se baseiam em dados climatológicos de 1961 a 1990. Visto que as temperaturas mínimas e máximas de ambas as cidades não mostraram diferenças significativas, não foi necessário climatizar.

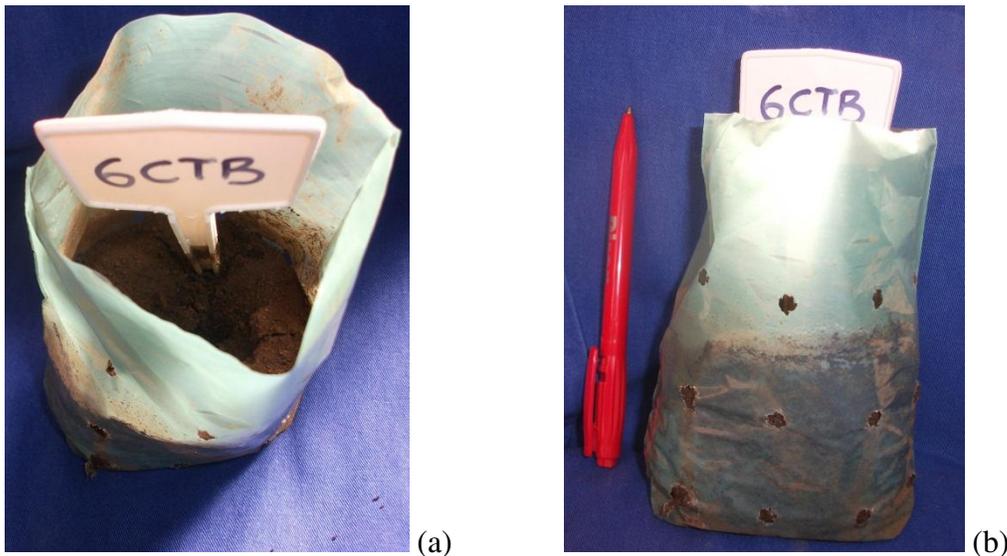


Figura 3.2: Disposição das amostras durante o experimento em bancada: amostra (a) vista superior (b) vista lateral

Como a média de precipitação em mm é igual a $162 \pm 40 \text{ L.m}^{-2}$, a área calculada de um experimento (abertura do saco plástico) é de $0,006 \text{ m}^2$ e supondo que um mês tenha 30 dias, cada experimento foi aguado com um volume médio de $30 \pm 8 \text{ mL}$ de água/dia.

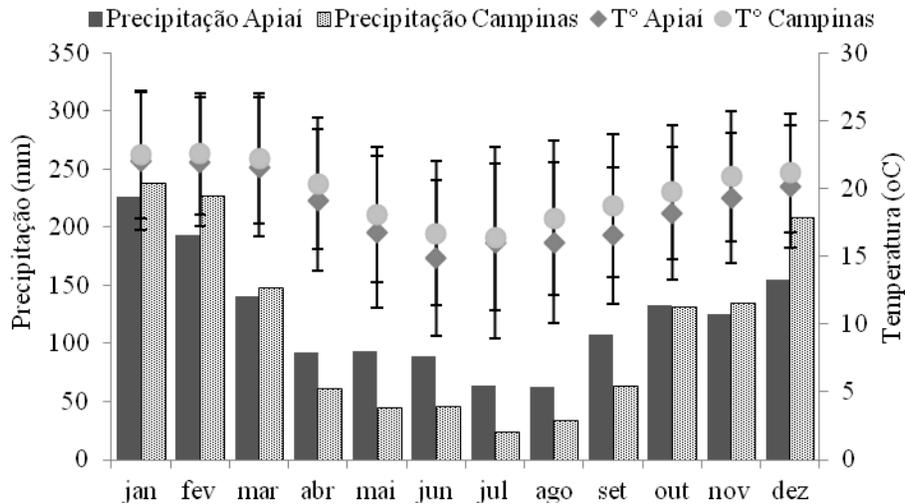


Figura 3.3: Precipitação (mm) e temperatura (T°) médias de Apiaí e Campinas no período 1961-1990

3.4 Experimentos *in situ*

A escolha dos locais para aplicação do fosfato *in situ* foi baseada nos resultados dos experimentos em bancada após três meses de aplicação do fosfato. Viu-se que, até aquele momento, a diferença entre as reduções de mobilidade do chumbo, para o DAP e a rocha fosfática, não eram significativas, e a rocha fosfática manteve o pH elevado, indicando menores possibilidades de lixiviação de elementos-traço. Por isso, foi utilizada rocha fosfática como material fosfatado, na razão molar de 4:1 (P:Pb), baseado em Chen *et al.* (2003) e Melamed *et al.* (2003).

Em cada um dos três pontos escolhidos, fez-se uma circunferência de 1 m de diâmetro e removeu-se o solo até 30 cm de profundidade. Foi colocada no local uma caixa d'água de polietileno (Fortlev, Brasil), de 310 L; o solo então foi removido foi depositado na caixa e misturado com rocha fosfática. As caixas foram previamente perfuradas, no fundo e nos lados, para escoamento da água da chuva. Para o cálculo da quantidade de rocha fosfática necessária,

utilizou-se a densidade de partículas média de $2,8 \text{ g.cm}^{-3}$ e porcentagem de P_2O_5 , determinada por FRX na rocha fosfática, de 24,1%. Amostras compostas de solo foram coletadas de cada local antes da aplicação e após 3 e 6 meses de tratamento, e conservadas até a realização das análises químicas.

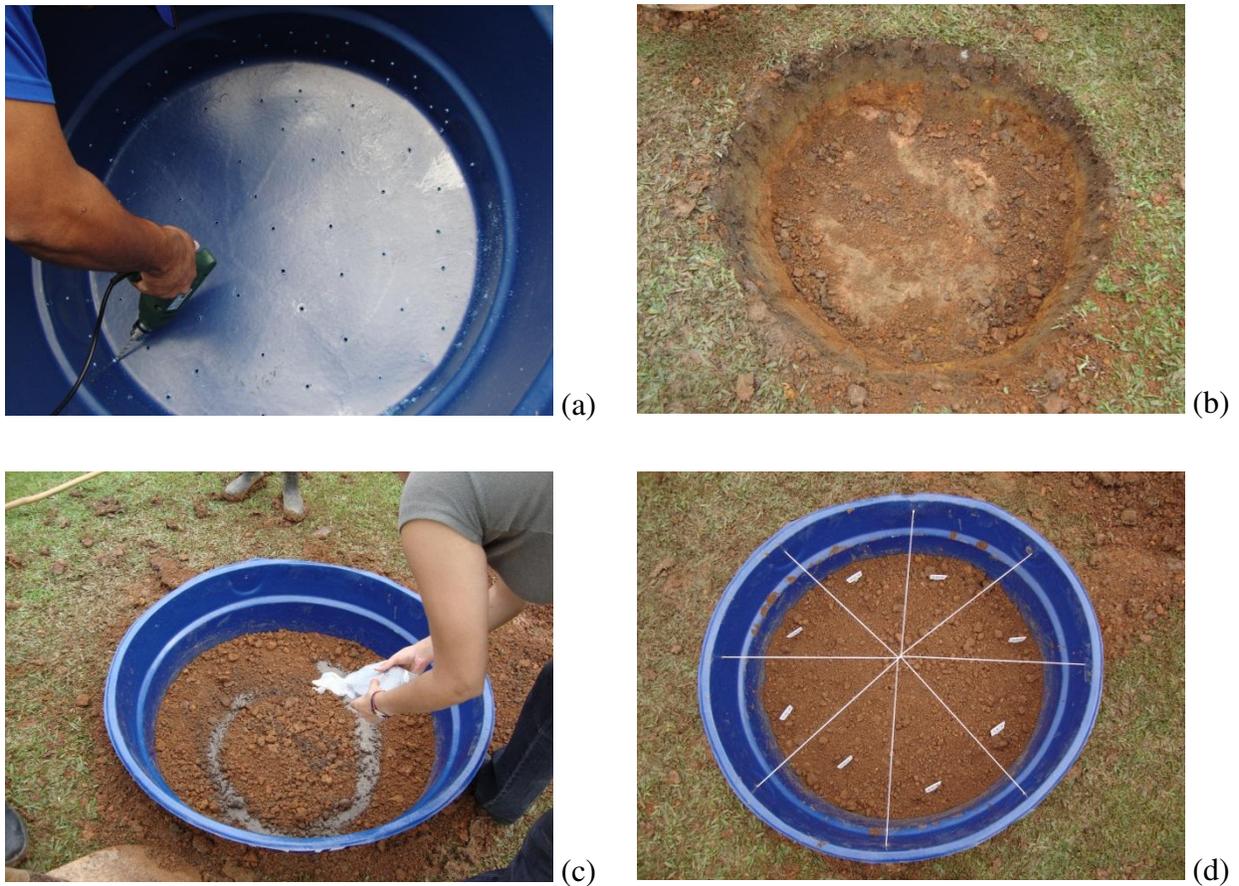


Figura 3.4: Montagem experimental *in situ*. (a) perfuração das caixas (b) abertura de 1 m^2 e 30 cm de profundidade (c) e (d) aplicação da rocha fosfática e experimento completo depois da homogeneização da amostra.

3.5 Análises dos extratos

Para determinação da concentração de chumbo na fração solúvel em solo foi utilizado um método adaptado da Embrapa (1998). Foram pesadas 10 g de amostra de solo moído em um tubo

de centrífuga e adicionada água ultra-pura (18,2 MΩ.cm) até a marca de 50 mL. Os tubos foram agitados 5 vezes, em 12 h, por 1 min, manualmente e vigorosamente. Após descanso de um dia, os tubos foram centrifugados por 10 min a 4000 rpm, sendo o sobrenadante filtrado com seringa de 20 mL e filtro de seringa de porosidade 0,45 µm, e transferido para outro tubo de centrífuga, para ser analisado em ICP-MS.

Visto que a utilização de DAP como imobilizador de chumbo em solo pode acarretar aumento da concentração de elementos disponíveis, principalmente As (Basta & McGowen 2004, Melamed *et al.* 2003), o monitoramento de outros elementos, juntamente com o chumbo, é relevante e, para tal, foi utilizado o ICP-MS. Todavia, neste equipamento, o As forma íons poliatômicos na presença de cloreto, causando interferência na leitura. Neste estudo, foi utilizado o acetato de amônio 1M a pH 4,5, conforme Sandström (1984) e Gatehouse *et al.* (1977), para a extração parcial, a fim de evitar estas interferências.

Uma avaliação preliminar nos materiais de referência SRM 2710 e SRM 2711, baseada em Väisänen & Kiljunen (2005), demonstrou que a concentração de elementos-traço tem valores elevados nas frações solúvel e trocável, quando extraídas por cloreto de magnésio e acetato de sódio (36-51% para Pb). Desta forma, a extração denominada parcial realizada neste estudo, com acetato de amônio 1M a pH 4,5, se assemelha à extração da fração trocável em solo.

Para a extração parcial foram pesadas 5 g de amostra de solo moído em um tubo de centrífuga e adicionados 20 mL de acetato de amônio 1M (ajustado a pH 4,5 com ácido acético). Os tubos foram agitados, manualmente e vigorosamente, por 1 min, agitados por 30 min em agitador mecânico planetário e centrifugados por 10 min a 4000 rpm. O sobrenadante foi filtrado com seringa e filtros de seringa (de mesma marca e especificação que a extração da fração solúvel) e transferido para um outro tubo de ensaio, sendo adicionados mais 10 mL de acetato de amônio ao precipitado. Os tubos de centrífuga foram novamente agitados manualmente por 1 min, mecanicamente por 30 min e centrifugados como anteriormente. O sobrenadante foi novamente filtrado e então analisado por ICP-MS. Foram efetuadas diluições, que variaram de 500 a 10000 vezes para a extração parcial.

Foram realizados um branco para cada extrato e uma triplicata a cada 10 amostras. Os materiais de referência utilizados foram NIST 1710 Montana Soil Highly Elevated Trace Element

Concentrations e 1711 Montana Soil Moderately Elevated Trace Element Concentrations, comparando valores com Väisänen & Kiljunen (2005).

As medições de concentração dos extratos solúvel e parcial foram realizadas em ICP-MS (XseriesII, Thermo, EUA), equipado com CCT (Collision Cell Technology). O limite de detecção (LD) foi determinado como sendo a média (\bar{x}) mais 3 desvios-padrão (s) de dez medidas do branco ($LD = \bar{x} + 3s$).

3.6 Avaliação da área contaminada para efeito de remediação

Com a ajuda da planta topográfica do terreno do CIEM/CPRM, foi realizado um levantamento da localização e volume de escória de chumbo mediante medição das áreas e das profundidades das ocorrências da escória na região da antiga usina.

Para efeito das recomendações sobre as possíveis ações de remediação na área do CIEM, foram consultados os estudos prévios de solos contaminados com chumbo, discutidos à luz dos resultados obtidos na presente pesquisa.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos nesta pesquisa e as discussões pertinentes aos assuntos estudados, visando atingir o objetivo de propor uma alternativa técnica adequada de remediação do solo contaminado por chumbo na região do CIEM/CPRM. Primeiramente, são apresentados os resultados a respeito dos materiais fosfatados (1), a caracterização do solo e análise obtida nos experimentos em bancada (2) e *in situ* (3).

4.1 Caracterização dos materiais fosfatados

A rocha fosfática comercial apresentou diâmetro médio dos grãos de 0,28 mm e a rocha fosfática moída, diâmetro médio de 0,13 mm, correspondente a 46% do diâmetro médio da amostra comercial. O DAP comercial indicou homogeneidade no tamanho das partículas e diâmetro médio de 2,8 mm. O DAP moído apresentou diâmetro médio de 2,2 mm, ou seja, 78% do tamanho das partículas da amostra comercial.

Tabela 4.1: Composição química do DAP e rocha fosfática (n=2)

Óxidos (%)	DAP	Rocha fosfática	Elementos (mg.kg ⁻¹)	DAP	Rocha fosfática
SiO ₂	0,70	2,08	As	25	nd
TiO ₂	0,01	0,03	Ba	288	nd
Al ₂ O ₃	0,54	0,40	Cr	466	204
Fe ₂ O ₃	0,61	0,33	Cu	72	11
MnO	0,00	0,00	Ga	3	nd
MgO	0,82	1,80	Ni	68	nd
CaO	1,16	45,70	S	11250	8340
Na ₂ O	0,40	1,12	Sr	75	2265
K ₂ O	0,18	0,12	Y	151	242
P ₂ O ₅	51,30	24,05	Zn	633	139
Perda ao fogo (105 °C)	6,00	1,40	Zr	26	nd
Perda ao fogo (1000 °C)	nd	9,50			
Total	nd	≈ 87,5%			

nd = não determinado

Os materiais fosfatados DAP e rocha fosfática foram caracterizados quimicamente via FRX, sendo os resultados exibidos na Tabela 4.1. Foi realizada também perda ao fogo a 105 °C e a 1000 °C. Para o DAP não foi possível obter perda ao fogo a 1000 °C, porque a temperatura de fusão do material é 155 °C. O somatório das composições químicas para o DAP não foi determinado por faltar dados da perda ao fogo a 1000 °C, e o somatório relativo à rocha fosfática foi aproximadamente 87,5%, devido a presença de variados elementos em quantidades abaixo do limite de detecção do aparelho. As amostras de fertilizantes foram analisadas no programa Uniquant, considerando uma matriz aproximada. Não havia materiais de referência com altos teores de fosfato para serem determinados em paralelo, ou utilizados como padrões.

Ambos os materiais contêm pequena quantidade de silício, titânio, alumínio, ferro, manganês, sódio e potássio. Não foi detectado chumbo nos fertilizantes. Há altas concentrações de Cr, Zn e S, provenientes de impurezas dos fertilizantes. Os valores de P₂O₅, 24,0% e 51,3% para rocha fosfática e DAP, respectivamente, foram utilizados para o cálculo da quantidade de fosfato necessário para reagir com o chumbo. Estes valores são compatíveis com valores encontrados em outros fertilizantes vendidos em lojas de agricultura (46% para o DAP e 23% para a rocha fosfática).

O estudo mineralógico realizado em DRX mostrou que a rocha fosfática contém, principalmente, minerais da família das apatitas, como a carbonatofluorapatita, carbonatohidroxiapatita e fluorapatita.

4.2 Experimentos em bancada: caracterização do solo e análise das amostras tratadas

4.2.1 Caracterização do solo

Conforme a Tabela 4.2, o solo utilizado nos experimentos em bancada continha 3,5% de chumbo e elevadas concentrações de zinco (4,4%), arsênio (6802 mg.kg⁻¹), e cobre (761 mg.kg⁻¹). Na Análise de Risco realizada (ANEXO F), foi detectado risco de contaminação por contato dérmico de arsênio e por ingestão de chumbo, zinco e arsênio, tanto em crianças quanto em adultos. Em relação às concentrações máximas aceitáveis (CMAs), a concentração de chumbo se

encontra 124 vezes maior para crianças e 13 vezes maior para adultos (para contaminação por ingestão). Portanto, a remediação deste local se apresenta necessária.

Os teores de carbono e matéria orgânica do solo foram de 1,1% e 1,9%, respectivamente. O solo utilizado nos experimentos em bancada foi caracterizado com 24,6% de fração argila, 65,5% de fração silte e 9,9% de fração areia, sendo classificado, então, como franco siltoso (EMBRAPA 1999). O solo deste experimento revelou-se, portanto, menos permeável que os solos estudados por Basta & McGowen (2004) e Melamed *et al.* (2003), que continham 4% e 3,3% de fração argila e 67% e 87,7% de areia, respectivamente.

A caracterização mineralógica mostrou que o solo estudado contém minerais do grupo dos filossilicatos, como a biotita, muscovita, lepidolita, flogopita; minerais de argila, como a illita e a paligorskita; minerais do grupo dos carbonatos, como a coalingita; do grupo dos silicatos, como o quartzo e a hemimorfita; do grupo dos óxidos, como a goethita. Na análise de DRX não foi detectada a presença de fases minerais com chumbo.

Tabela 4.2: Composição química do solo dos experimentos em bancada (n=6)

Óxidos (%)		Elementos (mg.kg ⁻¹)	
SiO ₂	29,6±0,3	As	6802±371
TiO ₂	0,85±0,03	Ba	179±13
Al ₂ O ₃	14,6±0,4	Cr	69±5
Fe ₂ O ₃	20,0±0,5	Cu	761±31
MnO	0,40±0,01	Ga	93±2
CaO	1,24±0,01	S	3148±160
K ₂ O	0,40±0,01	Sn	128±8
Pb	3,5±0,2	Sr	13±2
Zn	4,4±0,2	V	169±4
Perda ao Fogo (105 °C)	4,8±0,1		
Perda ao Fogo (1000 °C)	16,5±0,2		
Total 97,4 %			

Tabela 4.3: Parâmetros de qualidade do solo dos experimentos em bancada (n=3)

Teor de Carbono (%)	Teor de Matéria Orgânica (%)	pH	Fração areia (%)	Fração silte (%)	Fração argila (%)
1,1 ± 0,1	1,9 ± 0,3	6,7 ± 0,2	9,9 ± 0,6	65,5 ± 2,9	24,6 ± 3,1

4.2.2 Análises do solo tratado nos experimentos em bancada

As análises de solo consistiram inicialmente de medições dos valores de pH nas amostras 1 e 2 não tratadas e nas amostras tratadas com DAP comercial, DAP moído, rocha fosfática comercial e rocha fosfática moída, cujos valores são exibidos na Tabela 4.4 (o valor de pH das amostras variou de 0,01 a 0,04 – ver Tabela D.2 do Anexo D).

Na Tabela 4.4 pode ser observado que o valor de pH das amostras não tratadas estava entre 6,5 e 6,9 e que a utilização de DAP como imobilizador induziu a uma queda no valor do pH, tanto na forma moída como na forma comercial.

Tabela 4.4: Valores de pH das amostras 1 e 2 dos experimentos em bancada

	Amostra	3 meses	6 meses	9 meses
Não tratado	1	6,5	6,9	6,6
	2	6,6	6,9	6,5
DAP comercial	1	6,0	6,1	6,2
	2	6,0	6,0	6,4
DAP moído	1	5,9	6,3	6,4
	2	6,0	6,3	6,2
Rocha fosfática comercial	1	6,8	7,0	7,0
	2	6,9	6,9	6,8
Rocha fosfática moída	1	6,9	7,0	7,0
	2	6,9	7,0	6,7

Chen *et al.* (2007) e Basta & McGowen (2004) também observaram queda no valor do pH após utilização de DAP. Todavia, a utilização de rocha fosfática como imobilizador aumentou o pH do solo.

4.2.3 Fração solúvel em solo

A concentração de chumbo na fração solúvel em solo variou de 0,5 a 4,1 mg.kg⁻¹ (Tabela 4.5), exceto com o tratamento de DAP moído em 6 meses, quando a concentração aumentou, chegando a 12 mg.kg⁻¹. No tratamento com DAP, tanto moído como comercial, houve aumento da concentração de chumbo na fração solúvel em solo nos três períodos analisados, provavelmente resultado da diminuição de pH com o tratamento com DAP.

Como pode ser visto na Tabela 4.5, as amostras de solo resultante dos tratamentos com rocha fosfática mantiveram-se semelhantes, mostrando que o tamanho da partícula do material fosfatado não influenciou o mecanismo de imobilização do chumbo na fração solúvel em solo. O tratamento com rocha fosfática moída diminuiu a concentração de Pb e, com o passar do tempo e para rocha fosfática comercial, a redução foi no máximo de 51% em 6 meses, a maior redução de Pb obtida na fração solúvel em solo. Em 9 meses de tratamento com rocha fosfática, 31%-40% do Pb na fração solúvel se tornou indisponível, mostrando que a rocha fosfática é um bom imobilizador do Pb disponível na fração solúvel.

É relevante observar que o solo não tratado mostrou heterogeneidade, mesmo após ser revolvido e quarteado diversas vezes.

Também foram analisadas as concentrações de Zn, Cu, As e Cd na fração solúvel em solo, para verificar quais seriam as alterações em outros elementos presentes no solo com o tratamento com material fosfatado. Os resultados são exibidos nas Tabelas 4.5 a 4.9.

Na Tabela 4.6 observa-se que o tratamento com DAP, tanto comercial como moído, aumentou a concentração dos quatro elementos-traço na fração solúvel, chegando a valores até quatro vezes maiores que a concentração em solo não tratado para Zn, o elemento-traço mais afetado pelo tratamento com DAP. A diminuição de pH no tratamento com DAP pode causar a lixiviação de elementos-traço (Basta & McGowen 2004; Chen *et al.* 2007).

Em relação ao tempo, a concentração de Zn, após o tratamento com DAP, aumentou na seguinte ordem: 3 meses > 6 meses > 9 meses. Para Cu, a ordem no aumento da concentração foi: 9 meses > 3 meses > 6 meses.

Assim como para Pb, não ocorreram diferenças significativas nos resultados obtidos com rocha fosfática moída e comercial para a imobilização desses outros elementos-traço em fração solúvel em solo.

A concentração de Zn diminuiu com os tratamentos de rocha fosfática até 6 meses. Porém, em 9 meses houve aumento da concentração de Zn, o que pode ser explicado pela formação de minerais instáveis modificados de piromorfita (Raicevic *et al.* 2005). Contudo, o maior aumento da concentração de Zn foi de 7 para 12 mg.kg⁻¹ em fração solúvel em solo, considerado uma variação pequena. A concentração de cobre exibiu redução de 23% em 9 meses no tratamento com rocha fosfática.

Tabela 4.5: Concentração de Pb na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Solo não tratado	0,9	0,9		2,3	5,9		1,3	0,8	
Tratamento DAP comercial	2,0 (125)	1,5 (64)	95%	2,0 (-16)	4,6 (-21)	-19%	5,9 (347)	1,9 (150)	249%
Tratamento DAP moído	2,1 (138)	1,8 (92)	115%	12,0 (414)	12,2 (106)	260%	5,6 (323)	1,8 (136)	230%
Tratamento rocha fosfática comercial	0,9 (2)	1,0 (11)	6%	2,2 (-6)	1,8 (-69)	-38%	1,0 (-25)	0,5 (-37)	-31%
Tratamento rocha fosfática moída	0,9 (-2)	1,1 (19)	8%	2,3 (0)	2,3 (-62)	-31%	0,6 (-55)	0,6 (-25)	-40%

Tabela 4.6: Concentração de Zn na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Solo não tratado	13	13		7	8		6	9	
Tratamento DAP comercial	77 (480)	60 (377)	429%	48 (621)	34 (304)	463%	25 (307)	35 (299)	303%
Tratamento DAP moído	79 (491)	54 (334)	413%	29 (344)	27 (219)	282%	27 (330)	42 (372)	351%
Tratamento rocha fosfática comercial	8 (-43)	7 (-47)	-45%	5 (-24)	5 (-40)	-32%	6 (1)	11 (21)	11%
Tratamento rocha fosfática moída	7 (-47)	6 (-50)	-49%	6 (-15)	5 (-37)	-26%	6 (-2)	18 (99)	48%

Tabela 4.7: Concentração de Cu na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Solo não tratado	0,089	0,092		0,169	0,193		0,141	0,119	
Tratamento DAP comercial	0,094 (6)	0,085 (-8)	-1%	0,153 (-10)	0,166 (-14)	-12%	0,255 (81)	0,162 (36)	58%
Tratamento DAP moído	0,128 (44)	0,163 (77)	60%	0,291 (72)	0,272 (41)	57%	0,251 (78)	0,174 (47)	62%
Tratamento rocha fosfática comercial	0,108 (21)	0,106 (15)	18%	0,156 (-8)	0,153 (-21)	-14%	0,107 (-24)	0,093 (-21)	-23%
Tratamento rocha fosfática moída	0,109 (22)	0,114 (24)	23%	0,154 (-9)	0,157 (-18)	-14%	0,100 (-29)	0,103 (-13)	-21%

Tabela 4.8: Concentração de As na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Solo não tratado	0,380	0,434		0,291	0,503		0,249	0,228	
Tratamento DAP comercial	1,257 (231)	0,797 (84)	157%	1,244 (328)	0,886 (76)	202%	1,231 (394)	0,701 (207)	301%
Tratamento DAP moído	1,031 (171)	1,296 (199)	185%	1,253 (331)	1,347 (168)	249%	1,028 (313)	0,591 (159)	236%
Tratamento rocha fosfática comercial	0,327 (-14)	0,389 (-10)	-12%	0,293 (1)	0,264 (-47)	-23%	0,213 (-14)	0,176 (-23)	-19%
Tratamento rocha fosfática moída	0,396 (4)	0,349 (-20)	-8%	0,265 (-9)	0,278 (-45)	-27%	0,155 (-38)	0,266 (16)	-11%

Tabela 4.9: Concentração de Cd na fração solúvel em solo, variação em relação ao solo não tratado (%) e média da variação nas amostras 1 e 2

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Solo não tratado	0,120	0,115		0,062	0,065		0,054	0,082	
Tratamento DAP comercial	0,380 (217)	0,307 (167)	192%	0,262 (325)	0,145 (124)	224%	0,120 (121)	0,155 (88)	105%
Tratamento DAP moído	0,382 (218)	0,284 (147)	183%	0,122 (97)	0,121 (87)	92%	0,102 (87)	0,167 (103)	95%
Tratamento rocha fosfática comercial	0,070 (-42)	0,065 (-43)	-43%	0,050 (-19)	0,052 (-21)	-20%	0,055 (1)	0,092 (12)	7%
Tratamento rocha fosfática moída	0,066 (-45)	0,062 (-46)	-46%	0,049 (-20)	0,048 (-27)	-24%	0,051 (-7)	0,128 (56)	25%

As concentrações de arsênio e o cádmio (Tabela 4.8 e Tabela 4.9) também aumentaram em fração solúvel em solo com o tratamento com DAP. O tratamento de DAP comercial liberou As de forma crescente ao longo do tempo, chegando a aumentar de 0,25 para 1,23 mg.kg⁻¹ (9 meses). O aumento na concentração de Cd foi mais elevado em 3 e 6 meses (chegando a 0,06 para 0,26 mg.kg⁻¹ em 6 meses), e amenizado em 9 meses.

Os resultados do tratamento com rocha fosfática para esses elementos se mostraram semelhantes aos dos outros elementos-traço estudados: pequena variação entre o material moído e o material comercial e pequenas reduções de As e Cd, que mostraram ligeira alteração ao longo do tempo.

A aplicação de DAP, portanto, não se mostrou eficaz para prevenir a solubilização de Pb, pois aumentou a concentração de todos os elementos-traço estudados e diminuiu o pH, o que favorece a lixiviação de elementos-traço. A rocha fosfática mostrou-se eficaz na redução de Pb e outros elementos-traço na fração solúvel em solo, além de aumentar o pH, fator relevante na imobilização destes. A granulometria da rocha fosfática não se mostrou significativa na imobilização de elementos-traço disponíveis na fração solúvel.

4.2.4 Extração parcial em solo

Como pode ser observado na Tabela 4.10 (valores em mg.kg⁻¹), a concentração de Pb no extrato parcial de solo com acetato de amônio 1M a pH4,5 foi alta, tanto em solo não tratado como em solo tratado, chegando a 2,4% para um solo cuja concentração total de chumbo é de 3,5% (Tabela 4.2), indicando elevada contaminação e possível disponibilidade.

A Tabela 4.10 indica que, aos 3 meses, o tratamento que se mostrou mais eficaz foi o DAP moído, reduzindo em 21% a concentração de chumbo. Todavia, aos 6 e 9 meses houve redução da sua eficácia, com 13% e 12% de redução, respectivamente. Para o DAP comercial, a redução aos 3 e 6 meses foi aproximadamente igual (14% e 15%) e aos 9 meses foi de somente 3%. Deste modo, pode-se observar que o DAP teve sua eficácia diminuída com o tempo para imobilização de chumbo.

O tratamento com rocha fosfática moída reduziu aproximadamente 18% da concentração de Pb no extrato parcial em 3 meses e 14% e 13% em 6 e 9 meses, respectivamente, indicando

possível estabilidade do tratamento. A aplicação de rocha fosfática comercial também apresentou o mesmo desempenho, exceto para o período de 6 meses, quando a redução foi de apenas 4%. Em 9 meses, os dois tratamentos com rocha fosfática se mostraram eficientes e semelhantes.

Bosso e Enzweiler (2008), ao estudarem a escória de uma planta de beneficiamento de chumbo de Adrianópolis (PR), indicaram que era formada de óxido de chumbo e de outros compostos de chumbo, com 80% de solubilidade, tanto em pH 2,0 como pH 7,0. No presente estudo, a elevada concentração de Pb no extrato resultante de ataque parcial pode ser devida à presença de escória particulada nas amostras de solo. Porém, não pode ser descartada a possibilidade de existência de coloides nos extratos filtrados em membrana com poros de 0,45 μm .

Também foram analisadas as concentrações de Zn, Cu, As e Cd no extrato parcial de solo, para verificar se haveriam alterações nos teores de outros elementos presentes no solo durante o tratamento com material fosfatado. Os resultados constam das Tabelas 4.11 a 4.14. Nestas, a amostra 1 para 3 meses, no tratamento com rocha fosfática moída, apresentou valores inconsistentes para todos os elementos-traço, sendo por isso descartada nas análises subseqüentes.

Segundo a Tabela 4.11 (valores em mg.kg^{-1}), as concentrações de Zn no extrato parcial de solo foram elevadas mesmo após o tratamento, variando de até 4,4% em solo não tratado para até 2,9% (menor concentração obtida). Entre os tratamentos realizados, os que se mostraram mais efetivos na diminuição de concentração de Zn disponível no extrato parcial de solo foram os tratamentos com rocha fosfática. Os tratamentos com DAP se mostraram eficientes em 3 meses, chegando a 15% de redução, porém em 6 meses houve diminuição da eficácia e em 9 meses, com DAP comercial, houve liberação de Zn, mostrando que há possibilidade do DAP isponibilizar mais Zn com o passar do tempo.

Para a rocha fosfática moída o desempenho do tratamento aumentou com o passar do tempo, chegando a 13% de redução de Zn aos 9 meses. A rocha fosfática comercial apresentou para o Zn, assim como para o Pb, diminuição na eficácia em 6 meses, porém em 3 e 9 meses a redução na concentração de Zn foi de 9 e 15%.

Tabela 4.10: Concentração de Pb no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%)

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Não tratado	22369	23907		24747	23405		24595	23337	
Tratamento DAP comercial	20134 (-10)	19442 (-19)	-14%	21018 (-15)	19851 (-15)	-15%	23349 (-5)	22993 (-1)	-3%
Tratamento DAP moído	17435 (-22)	19002 (-21)	-21%	20501 (-17)	21333 (-9)	-13%	19755 (-20)	22290 (-4)	-12%
Tratamento rocha fosfática comercial	19160 (-14)	19198 (-20)	-17%	23085 (-7)	23307 (0)	-4%	19698 (-20)	20991 (-10)	-15%
Tratamento rocha fosfática moída	8951 (-60)	19710 (-18)	-18%	21185 (-14)	20051 (-14)	-14%	23927 (-3)	17983 (-23)	-13%

Tabela 4.11: Concentração de Zn no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%)

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Não tratado	41090	40220		38993	36604		43772	39062	
Tratamento DAP comercial	38948 (-5)	38727 (-4)	-4%	38272 (-2)	35576 (-3)	-2%	43469 (-1)	44010 (13)	6%
Tratamento DAP moído	34336 (-16)	37708 (-6)	-11%	35325 (-9)	38677 (6)	-2%	40128 (-8)	41769 (7)	-1%
Tratamento rocha fosfática comercial	33470 (-19)	35774 (-11)	-15%	37627 (-4)	35899 (-2)	-3%	38275 (-13)	36803 (-6)	-9%
Tratamento rocha fosfática moída	728 (-98)	38582 (-4)	-4%	35334 (-9)	34597 (-5)	-7%	43328 (-1)	29247 (-25)	-13%

Tabela 4.12: Concentração de Cu no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%)

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Não tratado	56	56		85	45		69	60	
Tratamento DAP comercial	42 (-26)	37 (-34)	-30%	31 (-63)	46 (2)	-30%	35 (-49)	42 (-30)	-39%
Tratamento DAP moído	36 (-35)	30 (-47)	-41%	29 (-66)	32 (-30)	-48%	59 (-15)	59 (-1)	-8%
Tratamento rocha fosfática comercial	48 (-13)	49 (-13)	-13%	62 (-27)	64 (41)	7%	78 (12)	71 (18)	15%
Tratamento rocha fosfática moída	384 (588)	71 (28)	28%	68 (-20)	61 (35)	8%	70 (1)	54 (-9)	-4%

Tabela 4.13: Concentração de As no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%)

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Não tratado	89	90		79	84		84	90	
Tratamento DAP comercial	88 (-1)	90 (0)	-1%	113 (42)	77 (-9)	17%	104 (23)	91 (2)	13%
Tratamento DAP moído	72 (-20)	82 (-9)	-14%	84 (6)	89 (6)	6%	81 (-4)	90 (0)	-2%
Tratamento rocha fosfática comercial	81 (-10)	86 (-5)	-7%	85 (6)	81 (-4)	1%	76 (-10)	72 (-20)	-15%
Tratamento rocha fosfática moída	21 (-77)	77 (-15)	-15%	73 (-9)	70 (-16)	-13%	87 (4)	87 (-3)	0%

Tabela 4.14: Concentração de Cd no extrato parcial em solo e variação em relação ao solo não tratado (%)

	3 meses			6 meses			9 meses		
	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}	Amostra 1 mg.kg ⁻¹ (%)	Amostra 2 mg.kg ⁻¹ (%)	(%) _{média}
Não tratado	35	36		42	38		43	44	
Tratamento DAP comercial	34 (-3)	32 (-12)	-7%	39 (-8)	38 (1)	-4%	43 (-1)	44 (1)	0%
Tratamento DAP moído	32 (-10)	33 (-8)	-9%	40 (-5)	38 (0)	-3%	37 (-14)	41 (-6)	-10%
Tratamento rocha fosfática comercial	33 (-7)	34 (-5)	-6%	38 (-9)	38 (1)	-4%	36 (-16)	40 (-9)	-12%
Tratamento rocha fosfática moída	3 (-92)	36 (-2)	-2%	38 (-10)	37 (-3)	-6%	43 (1)	29 (-33)	-16%

Para o cobre, os tratamentos com maior eficácia foram com DAP principalmente em 3 e 6 meses (Tabela 4.12), chegando a 48% de redução. Em 9 meses, o tratamento com DAP moído não resultou em uma diminuição da concentração de Cu significativa como nos outros meses. Já o DAP comercial apresentou 39% de redução da concentração de Cu aos 9 meses. Nos primeiros 3 meses de tratamento com rocha fosfática houve aumento da concentração de Cu de até 28%, contudo a partir de 6 meses não foram observadas mudanças significativas de concentração de Cu, indicando que possivelmente, com o passar do tempo, não haverá mais liberação de Cu.

Em tratamentos com rocha fosfática houve diminuição na concentração de As (Tabela 4.13), principalmente para a rocha fosfática comercial. A rocha fosfática moída apresentou redução de até 15% da concentração de As, porém aos 9 meses não apresentou nenhuma redução, indicando possível futura liberação de As. Em tratamentos com DAP, principalmente DAP comercial, foram obtidas concentrações de As maiores do que no solo não tratado, como também foi observado nas pesquisas de Chen *et al.* (2007) e Basta & McGowen (2004).

Na Tabela 4.14 pode-se observar que em todos os tratamentos as concentrações de Cd no extrato parcial de solo foram menores que no solo não tratado. Todavia, em 9 meses os tratamentos com rocha fosfática e DAP moído obtiveram maior redução, de 43,5 para 36,3 mg.kg⁻¹. O DAP comercial apresentou diminuição de eficácia com o tempo.

Na Tabela 4.15 é apresentada uma síntese dos resultados obtidos nos tratamentos realizados, com uma avaliação do despenho dos materiais fosfatados em relação ao tempo nos experimentos realizados em bancada. Apesar de 3 meses de tratamento ter demonstrado eficácia, averiguou-se que este período de tratamento não é suficiente, visto que houve mudanças após 6 e 9 meses da aplicação de fosfato.

O DAP, tanto na forma moída como comercial, reduziu sua eficácia com o tempo, além de aumentar o pH, possibilitando lixiviação de Pb e outros elementos-traço. A rocha fosfática comercial se mostrou o material mais adequado para este solo, por manter a eficiência do tratamento em 9 meses, indicando possível estabilização do método de remediação, o que não ocorreu com a rocha fosfática moída e com o DAP.

Tabela 4.15: Síntese dos resultados dos tratamentos em bancada

DAP	Fração solúvel: liberação de Pb e outros elementos-traço aos 9 meses
Comercial	Extrato parcial: boa imobilização de Pb (até 15%), porém com diminuição da eficácia com o passar do tempo para imobilização de Pb; liberação de Zn e As; redução de Cu e possível liberação de Cd com o tempo. Melhor tempo de contato P-Pb: 3 meses > 6 meses > 9 meses
DAP	Fração solúvel: liberação de Pb e outros elementos-traço em todos os períodos
Moído	Extrato parcial: boa imobilização de Pb em 3 meses (21%), com diminuição da eficácia com o passar do tempo (9 meses = 12%). Menor redução da concentração de Zn, Cu e As com o passar do tempo, chegando liberação de As de outras frações em 6% aos 9 meses. Redução de Cd de 10% em 9 meses. Melhor tempo de contato P-Pb: 3 meses > 6 meses > 9 meses
Rocha	Fração solúvel: redução de Pb em até 38% em 6 meses, diminuindo a eficácia em 9 meses (31%). Pequeno aumento da concentração de Zn e Cd com o tempo. Diminuição da concentração de As e Cu disponível em 20%, aproximadamente.
Fosfática	Extrato parcial: redução de Pb em todos os meses com máximo em 3 meses (17%). Redução da eficácia em 6 meses para todos os elementos-traço. Aumento da eficácia em 9 meses, chegando a 15% para Pb e As.
Comercial	Melhor tempo de contato P-Pb: 3 meses > 9 meses > 6 meses
Rocha	Fração solúvel: redução de Pb em até 40% em 9 meses. Mesmo efeito da rocha fosfática comercial para os outros elementos-traço.
Fosfática	Extrato parcial: redução de até 18% da concentração de Pb nos primeiros 3 meses, diminuindo para 13% em 9 meses. Maior redução de Zn ao longo do tempo, assim como de Cu e Cd. Decrescente redução de As com o passar do tempo, possibilitando futura lixiviação de As.
Moída	Melhor tempo de contato P-Pb: 3 meses > 6 meses > 9 meses

4.3 Experimentos *in situ*: caracterização do solo e análise das amostras tratadas

4.3.1 Caracterização do solo

A Tabela 4.16 ilustra a composição química das amostras de solo utilizadas nos experimentos *in situ*. Considerando os valores indicadores do CONAMA (2009), Tabela 2.1, o local 2 se enquadrou dentro dos valores de prevenção para As e Zn, e abaixo para o cenário residencial para Cu e Pb. O local 1 teve valores abaixo para área residencial para Cu e Zn, e acima para As e Pb. O local 3 estava com todas as concentrações de elementos-traço acima do permitido para área residencial.

Tabela 4.16: Composição química de solo utilizado no tratamento *in situ* (n=8)

Óxidos (%)	1	2	3	Elementos (mg.kg ⁻¹)	1	2	3
SiO ₂	37,02 ± 1,34	49,79 ± 0,55	45,48 ± 0,71	As	65 ± 6	13 ± 1	431 ± 111
TiO ₂	1,86 ± 0,04	1,94 ± 0,05	1,42 ± 0,02	Ba	225 ± 9	171 ± 7	148 ± 17
Al ₂ O ₃	23,06 ± 0,50	16,63 ± 0,44	21,90 ± 0,19	Cr	140 ± 4	109 ± 3	103 ± 4
Fe ₂ O ₃	18,81 ± 0,62	11,99 ± 0,25	13,88 ± 0,24	Cu	195 ± 8	94 ± 2	767 ± 166
MnO	0,33 ± 0,01	0,48 ± 0,02	0,40 ± 0,03	Ga	37 ± 1	29 ± 1	33 ± 3
MgO	0,40 ± 0,03	0,44 ± 0,01	0,18 ± 0,01	Nb	19 ± 1	30 ± 1	14 ± 2
CaO	0,41 ± 0,02	0,27 ± 0,05	0,18 ± 0,02	Ni	68 ± 5	42 ± 1	33 ± 2
Na ₂ O	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,03 ± 0,01	Pb	1204 ± 150	94 ± 13	5191 ± 1352
K ₂ O	0,26 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,13 ± 0,01	Rb	15 ± 1	16 ± 1	7 ± 1
P ₂ O ₅	0,16 ± 0,01	0,10 ± 0,00	0,06 ± 0,00	S	155 ± 31	420 ± 31	630 ± 85
Umidade superficial (105 °C)	4,25 ± 0,14	4,70 ± 0,20	3,50 ± 0,21	Sr	25 ± 1	19 ± 2	7 ± 1
Umidade interna (1000 °C)	12,99 ± 0,24	13,15 ± 0,79	11,69 ± 0,16	V	419 ± 14	280 ± 4	206 ± 10
				Y	21 ± 1	18 ± 0	9 ± 1
				Zn	367 ± 19	103 ± 7	1684 ± 374
				Zr	249 ± 10	303 ± 4	183 ± 19
Total Local 1: 99,96%		Total Local 2: 99,96%		Total Local 3: 99,79%			

A análise granulométrica do solo usado nos experimentos *in situ* (Tabela 4.17) mostrou que as frações predominantes nos locais foram silte (59 a 74%) e argila (18 a 41%), com a presença subordinada da fração areia (menor que 16%). Os teores de carbono e de matéria orgânica do solo utilizado nos experimentos *in situ* (em torno de 1% e de 2%, respectivamente)

foram baixos, à semelhança dos indicados anteriormente para as amostras de solo utilizadas nos experimentos em bancada.

Tabela 4.17: Parâmetros de qualidade dos solos usados nos experimentos *in situ* (n=3)

Local	Teor de Carbono (%)	Teor de Matéria Orgânica (%)	Fração argila (%)	Fração silte (%)	Fração areia (%)
1	1,11	1,91	22,2 ± 0,0	62,1 ± 0,0	15,6 ± 0,1
2	1,05	1,81	18,4 ± 0,0	74,2 ± 0,0	7,4 ± 0,0
3	1,12	1,93	41,3 ± 0,1	58,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0

Para aplicar adequadamente a rocha fosfática, na forma comercial, ao solo *in situ*, foram realizadas análises de densidade de solo e de partículas. A densidade de solo, que inclui no cálculo a massa de água presente na amostra, teve valor médio de $1,29 \pm 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$. A densidade de partículas, que utiliza somente a massa de solo no cálculo, teve valor médio de $2,83 \pm 0,22 \text{ g.cm}^{-3}$, valor esperado para um solo com elevado teor de óxidos de ferro e alumínio e elementos-traço. A densidade de partículas tem usualmente valor próximo a $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$, densidade do quartzo, componente comum na maioria dos solos. A variação ocorre entre $2,3\text{-}3,0 \text{ g.cm}^{-3}$ e depende da presença de materiais mais leves, como matéria orgânica, ou mais pesados, como óxidos de alumínio e ferro (Sousa 1998). A umidade de solo média foi de 18,7%.

4.3.2 Análises do solo tratado nos experimentos *in situ*

Nos experimentos *in situ* foi aplicada apenas a rocha fosfática na forma comercial. As concentrações de elementos-traço na fração solúvel em solo dos experimentos *in situ* estão indicadas na Tabela 4.18. No local 1 houve redução de 1 mg.kg^{-1} da concentração de Pb em fração solúvel em solo em 3 meses de tratamento e com 6 meses de tratamento houve liberação de 5 mg.kg^{-1} Pb. Já o tratamento no local 2 diminuiu as concentrações de Pb na fração solúvel e o local 3 mostrou expressiva redução da concentração de Pb (98%-99%), tanto em 3 quanto em 6 meses. Os resultados foram similares aos de Cao *et al.* (2009), que obtiveram redução de Pb na fração solúvel em solo de 75%-94%.

Em 3 e 6 meses de tratamento, os outros elementos-traço estudados tiveram suas concentrações aumentadas entre 1 mg.kg^{-1} (Cu e As) e 17 mg.kg^{-1} (Zn) no local 1. Todavia, a concentração de Zn na fração solúvel foi reduzida expressivamente, tanto no local 2 como no local 3, chegando a 99% de redução. No local 3, a concentração de Cu na fração solúvel chegou a 80% de redução, sendo que o Cd teve 98% de redução de sua concentração. Com isso, pode-se observar alta eficiência da imobilização de Pb, Zn e Cd, disponíveis na fração solúvel, utilizando rocha fosfática como imobilizador. Todavia, entre 3 e 6 meses houve aumento de 15 mg.kg^{-1} na concentração de As na fração solúvel em solo.

Na Tabela 4.19 são mostradas as concentrações de elementos-traço em extrato parcial de solo, antes e após o tratamento *in situ* com rocha fosfática. A concentração de Pb no extrato parcial de solo dos tratamentos realizados *in situ* foi reduzida nos três locais (17 a 81%). O local 1 continha 625 mg.kg^{-1} , o local 2 continha 12 mg.kg^{-1} e o local 3 continha 5044 mg.kg^{-1} antes do tratamento. O presente estudo corrobora o resultado de Melamed *et al.* (2003), que em estudo *in situ*, utilizando como imobilizador 50% rocha fosfática e 50% de H_3PO_4 , obtiveram 70% de redução; e Chen *et al.* (2007), que obtiveram de 35 a 57% de redução, utilizando rocha fosfática como imobilizador em experimento *in situ*. No extrato parcial, as concentrações de Zn e Cu também foram reduzidas com o tratamento em até 74% para Zn e 48% para Cu. O As e o Cd nos locais 1 e 2 não ultrapassaram $1,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, enquanto que o local 3 chegou ter 9 mg.kg^{-1} de aumento de As.

O local 1 apresentava pH de 7,2 quando aplicada a rocha fosfática, que se manteve durante os 6 meses de tratamento. Os outros locais apresentaram pH menor, em torno de 5,5 quando aplicada a rocha fosfática, e com o tempo houve aumento do pH. No entanto, o fato do local 1 apresentar pH elevado pode ter diminuído a mobilização do fosfato e, conseqüentemente, levou à menor eficácia do tratamento neste local, corroborando Laperche *et al.* (1997) e Zhang *et al.* (1997). Além disso, como ressaltado na caracterização do solo, o local 1 tinha partículas de maior tamanho (principalmente silte e areia), enquanto o local 2 continha maior quantidade de silte (74%) e o local 3 maior quantidade de argila (41%). Portanto, além do pH, o tamanho das partículas também podem ter influenciado na eficácia do tratamento, em função da área de superfície.

Tabela 4.18: Concentração de elementos-traço na fração solúvel em solo dos experimentos *in situ*

Local		Pb mg.kg ⁻¹ (%)	Zn mg.kg ⁻¹ (%)	Cu mg.kg ⁻¹ (%)	As mg.kg ⁻¹ (%)	Cd mg.kg ⁻¹ (%)	pH
1	Não tratado	10	3	16	1	0,0	7,2 ± 0,0
	Tratado 3 meses	9 (-11)	20 (639)	17 (7)	2 (93)	nd nd	7,2 ± 0,0
	Tratado 6 meses	14 (39)	nd	20 (22)	5 (443)	0,2 (319)	7,4 ± 0,0
2	Não tratado	4,6	29	13	2,4	0,4	5,4 ± 0,1
	Tratado 3 meses	0,3 (-94)	6 (-79)	12 (-10)	2,3 (-5)	0,8 (116)	6,3 ± 0,1
	Tratado 6 meses	0,9 (-80)	nd	13,6 (1)	4,4 (82)	0,8 (122)	6,4 ± 0,1
3	Não tratado	480	9116	110	15	84	5,9 ± 0,1
	Tratado 3 meses	5 (-99)	155 (-98)	22 (-80)	29 (93)	4 (-95)	6,8 ± 0,1
	Tratado 6 meses	7 (-98)	56 (-99)	29 (-74)	34 (130)	2 (-98)	7,0 ± 0,1

nd= não determinado (abaixo do limite de detecção)

Tabela 4.19: Concentração de elementos-traço no extrato parcial de solo dos experimentos *in situ*

Local		Pb mg.kg ⁻¹ (%)	Zn mg.kg ⁻¹ (%)	Cu mg.kg ⁻¹ (%)	As mg.kg ⁻¹ (%)	Cd mg.kg ⁻¹ (%)	pH
1	Não tratado	625	75	8	0,1	0,2	7,2 ± 0,0
	Tratado 3 meses	521 (-17)	70 (-7)	9 (13)	0,2 (43)	0,7 (269)	7,2 ± 0,0
	Tratado 6 meses	256 (-59)	49 (-34)	7 (-10)	0,3 (105)	0,7 (270)	7,4 ± 0,0
2	Não tratado	12	10	1,6	0,1	0,1	5,4 ± 0,1
	Tratado 3 meses	3 (-75)	6 (-40)	1,3 (-19)	0,3 (300)	1,1 (808)	6,3 ± 0,1
	Tratado 6 meses	2 (-81)	2 (-74)	0,8 (-48)	0,2 (108)	1,1 (840)	6,4 ± 0,1
3	Não tratado	5044	791	286	9	3,9	5,9 ± 0,1
	Tratado 3 meses	1786 (-65)	535 (-32)	214 (-25)	18 (110)	4,4 (13)	6,8 ± 0,1
	Tratado 6 meses	1175 (-77)	476 (-40)	179 (-38)	15 (67)	4,2 (8)	7,0 ± 0,1

nd= não determinado (abaixo do limite de detecção)

4.4 Mecanismos de retenção de chumbo em solo com aplicação de fosfato

Para maior compreensão do mecanismo de imobilização do Pb pela rocha fosfática, foram realizados estudos de mineralogia por difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

A análise mineralógica do solo, antes e após 9 meses de tratamento em bancada com rocha fosfática comercial (Figura 4.1), indica a formação de piromorfita no processo de imobilização, corroborando estudos prévios a respeito da imobilização do chumbo por materiais fosfatados (Miretzky & Fernandez-Cirelli 2007).

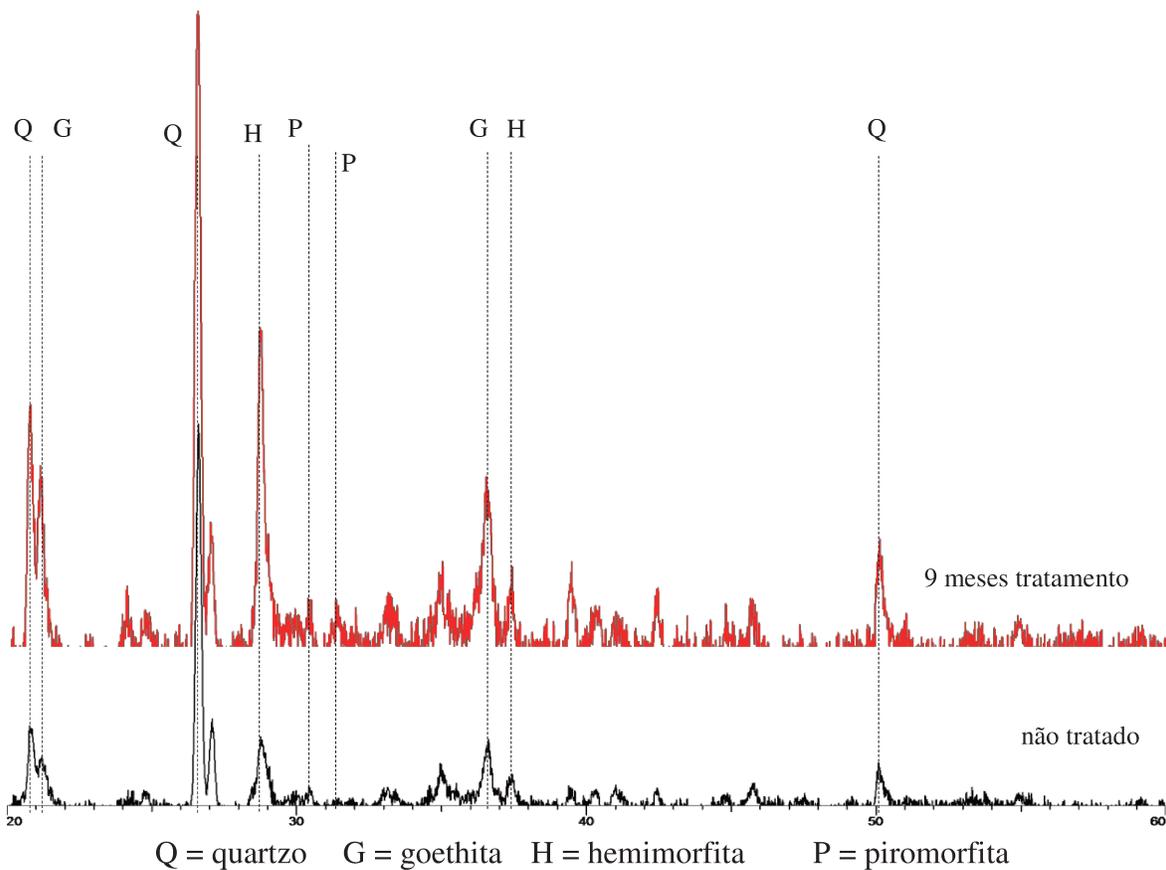


Figura 4.1: Difratoograma da amostra de solo utilizada nos experimentos em bancada com rocha fosfática comercial.

A Figura 4.2 mostra as micrografias obtidas no MEV, onde, na Figura 4.2a, a fluorapatita (principal componente da rocha fosfática) tem sua superfície com poucas rugosidades ou poros visíveis. Todavia, após o tratamento, a fluorapatita foi envolvida por diversas partículas, como pode ser visto na Figura 4.2b, elucidando que a formação de piromorfita ocorre na superfície da rocha fosfática, como descrito em Raicevic *et al.* (2005). Contudo, não é possível certificar pelo EDS que todas as partículas são piromorfita ou se há Pb alojado nestes sítios da rocha fosfática, o que indica outra possível forma de imobilização: adsorção do Pb pela rocha fosfática.

O solo não tratado (Figura 4.2c e d) apresentou partículas de chumbo (pontos claros) em maior quantidade e tamanho do que no solo tratado, elucidando a reação entre o chumbo e a rocha fosfática. Além disso, o chumbo encontrou-se na forma de óxido em grãos, alojado em aglomerados de minerais de argila, comprovando a hipótese de que o chumbo está amorfo e adsorvido e, por isso, não foi detectado na DRX, nem no solo dos experimentos em bancada e nem no solo dos experimentos *in situ*.

As Figura 4.2e e f são micrografias de partículas de solo tratado. Nestas partículas, há aglomerados de argila e de rocha fosfática. A Figura 4.2e pode ser tanto um aglomerado de argila (pontos 2 e 3) com piromorfita (pontos 1 e 6) adsorvida, quanto uma rocha fosfática com argila e chumbo adsorvidos. Analogamente, a Figura 4.2f, que é formada de argila e chumbo nos pontos 1 e 7, fluorapatita nos pontos 2 e 4 e argila nos pontos restantes.

No difratograma do solo do local 3 (Figura 4.3), pode-se notar que sua composição é basicamente minerais de argila e quartzo antes do tratamento. Há somente um pico de formação de piromorfita após 6 meses de tratamento, sobreposto com um pico da muscovita. A formação de um único pico ocorreu, provavelmente, devido à rápida formação da piromorfita e consequente imperfeição da estrutura. Tanto nas micrografias, como no difratograma, é possível ver que a maior parte do chumbo, após 6 meses, se encontra adsorvido em minerais de argila, minerais óxidos, nos grãos de rocha fosfática e na forma de piromorfita.

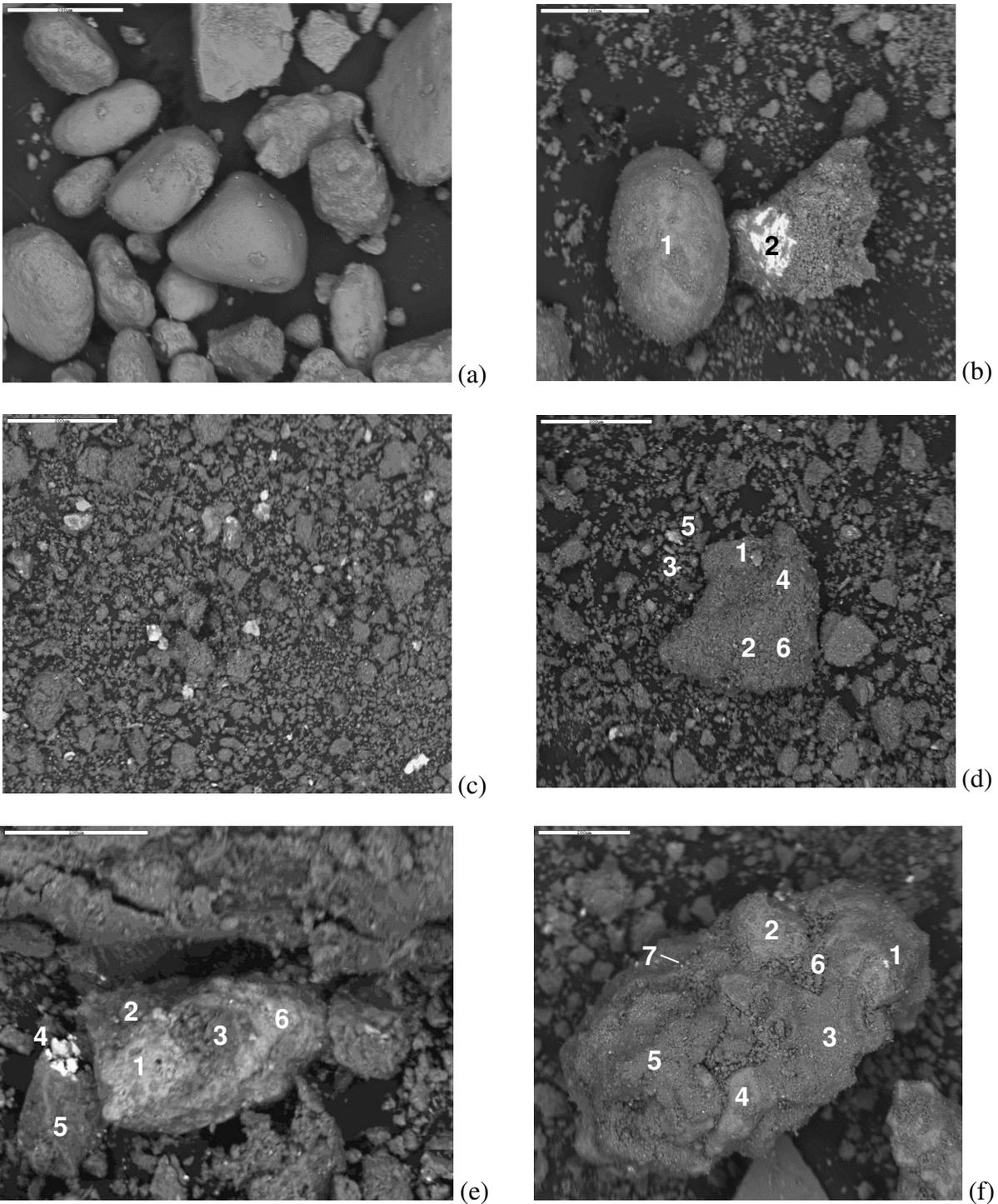
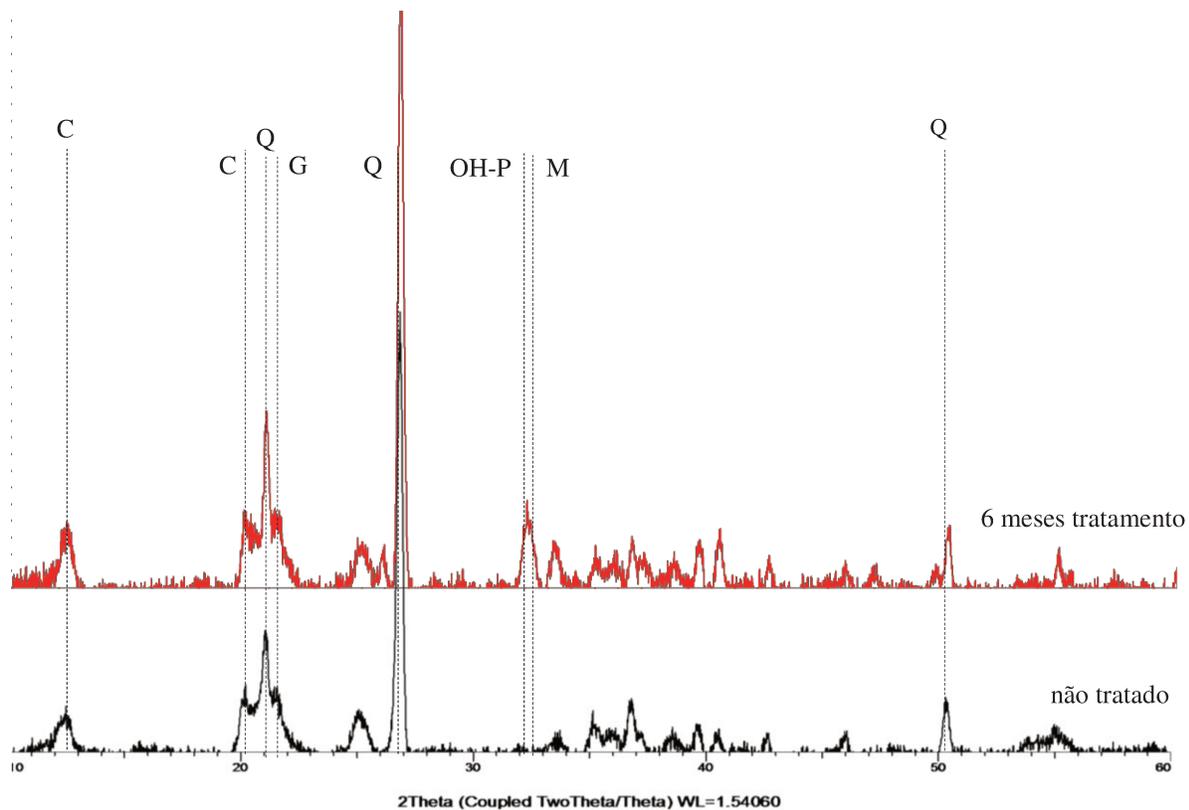


Figura 4.2: Imagens eletrônicas de amostras de solo (a) rocha fosfática não utilizada no tratamento; (b) rocha fosfática após 6 meses de tratamento, (c) e (d) solo não tratado (e) e (f) solo coletado no local 3 após 6 meses de aplicação de fosfato

Os poros formados na rocha fosfática, ao comparar o grão virgem e o grão após 6 meses em solo, indicam o mecanismo de dissolução de sua superfície e consequente formação da piromorfita, além de aumento da superfície de contato e, portanto, maior quantidade de sítios de adsorção de chumbo e outros elementos-traço, além de alojamento de minerais de argila.

Portanto, a caracterização mineralógica e a microscopia eletrônica mostraram que há dois possíveis mecanismos de imobilização do chumbo por fosfato: (1) adsorção de Pb pela rocha fosfática e (2) formação da piromorfita na superfície da rocha fosfática, por dissolução da rocha fosfática, seguida de reação de formação de piromorfita. Além destes mecanismos, há também o aumento do pH com a aplicação da rocha fosfática, que diminui a mobilidade dos elementos-traço como chumbo, zinco e cobre.



Q = quartzo G = goethita C = caulinita OH-P = hidroxipiromorfita M = muscovita

Figura 4.3: Difratoograma de amostra de solo no local 3 (experimento *in situ*) com rocha fosfática comercial.

4.5 Avaliação da área contaminada e planejamento de remediação

Foi realizado um mapeamento simplificado na área da antiga usina de beneficiamento de chumbo, onde há maior quantidade de escória visível. A área mapeada é mostrada na Figura 4.4. No local, havia escória amontoadá e escória mesclada com o solo. A presença de escória no solo foi observada de 5 a 20 cm de profundidade (há possibilidade de existir escória a profundidades maiores).

A área com escória amontoadá foi dividida em duas, uma com altura de 20 a 40 cm e outra de 40 a 100 cm. Esta última área não possuía escória misturada ao solo, mas somente em depósitos sobre o solo. Segundo os funcionários do local, o volume de escória amontoadá era maior, porém esta escória foi espalhada pelo terreno do CIEM/CPRM e na estrada de terra localizada à frente do terreno. Portanto, há presença de escória no solo em outras partes do CIEM; todavia, é complexo dizer onde e em que quantidade.

Segundo este estudo, o volume aproximado de escória é de 140 m³. O local pode ser remediado através de encapsulamento da escória, com concreto, no subsolo. Um planejamento prévio inclui a preparação de duas cápsulas de concreto seladas, de 7 x 2 x 5 m (comprimento x altura x largura), a serem depositadas abaixo da antiga instalação da usina.



Figura 4.4: Mapa da área da antiga usina localizada no CIEM/CPRM – Apiaí (SP), com a localização das concentrações de escória

Para o solo, o ideal seria remover a grama, revolver o solo com rocha fosfática, cobri-lo com solo não contaminado proveniente de outro local, replantar a grama e ornamentar. Seria recomendável, também, analisar o solo e a água, periodicamente, com a instalação de um poço perto do córrego, para avaliar a concentração de elementos-traço na água. É de interesse, também, a avaliação da biodisponibilidade do chumbo nas plantas alimentícias, passível de estudo com tubérculos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados do presente estudo, algumas conclusões podem ser enunciadas com relação à caracterização dos materiais fosfatados, caracterização do solo e análise dos experimentos em bancada e *in situ*, e remediação da área contaminada.

Os experimentos em bancada revelaram que o tratamento com rocha fosfática, na forma comercial, foi o mais adequado para a imobilização de elementos-traço em solo, por promover a elevação do pH e a redução significativa da concentração de Pb e outros elementos-traço na fração solúvel e no extrato parcial, mostrando-se eficaz a partir de 3 meses de aplicação. O DAP, em ambas as granulometrias, não apresentou grande eficácia com o tempo, embora tenha contribuído para a imobilização parcial de chumbo nos três primeiros meses, revelando-se, assim, um material inviável para a remediação do solo no CIEM/CPRM.

A granulometria do material fosfatado não influenciou significativamente os resultados alcançados. Tanto a forma comercial como a moída foram eficazes na imobilização de chumbo e outros elementos-traço em solo, o que demonstra não haver necessidade de moer a rocha fosfática para aplicação no local estudado.

Os experimentos *in situ* revelaram que a utilização de rocha fosfática se mostrou eficiente na redução do chumbo disponível nas frações solúvel (99%) e extração parcial (81%). Essa eficiência também foi constatada na imobilização de outros elementos-traço, como zinco e cádmio.

Verificou-se a formação de piromorfita no solo após o tratamento com rocha fosfática. Porém, o principal mecanismo de imobilização observado foi a adsorção de chumbo por minerais de argila, óxidos e na superfície de grãos da rocha fosfática. Tanto a formação de piromorfita, como a adsorção de chumbo, se mostraram eficazes aos 6 meses de tratamento *in situ*, mostrando a viabilidade de aplicação deste método para a remediação do solo contaminado por chumbo no CIEM em Apiaí, Vale do Ribeira.

Baseado nos resultados desta pesquisa, é aqui proposto um projeto de remediação de solo do CIEM/CPRM em Apiaí (SP) que consistiria em imobilizar o chumbo utilizando rocha fosfática, na razão molar P:Pb 4:1, na sua forma comercial, sem a necessidade de ser moída,

devendo-se atentar para o monitoramento de pH e para as concentrações de outros elementos tóxicos, como arsênio e cádmio.

Sugere-se que a escória deva ser removida e acomodada em cápsulas de concreto, que poderão ser enterradas na área da antiga usina. No terreno, como um todo, sugere-se que a grama seja removida, para permitir que o solo seja revolvido com rocha fosfática, com citado acima, coberto com solo não contaminado e o paisagismo do local refeito com nova grama. Análises periódicas do solo e da água, através de instalação de um poço perto do córrego, devem ser realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alleoni L. R. F., Camargo O. A. 1995. Solos ácidos: atributos e manejo. *B. inf. Soc. Bras. Ci. Solo*, **20**:9-17.
- Arnich N., Lanhers M.C., Laurensot F., Podor R., Montiel A., Burnel D. 2003. In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Environ. Pollut.*, **124**:139–149.
- Basta N.T., McGowen S.L. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. *Environ. Pollut.*, **127**:73-82.
- Bosso S.T., Enzweiler, J. 2008. Bioaccessible lead in soils, slag and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. *Environ. Geochem. Health*, **30**:219-229.
- Boulding J.R., Ginn J.S. 2004. Practical handbook of soil, vadose zone and ground-water contamination – assessment, prevention and remediation. 2ndEd., Washington: Lewis Publishers, 691p.
- Cao X., Ma L.Q., Chen M, Singh S.P., Harris H.G. 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site. *Environ. Sci. Technol.*, **36**:5296–5304.
- Cao X., Ma L.Q., Singh S. P., Zhou Q. 2008. Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions. *Environ. Pollut.*, **152**:184-192.
- Casagrande J.C., Jordão C.B., Alleoni L.R.F., Camargo O.A. 2004. Copper desorption in a soil with variable charge. *Sci. Agri.*, **61**:196-202.
- Chen M., Ma L.Q., Singh S.P., Cao R.X., Melamed, R. 2003. Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Adv. Environ. Res.*, **8**:93-102.
- Chen S.B., Zhu Y.G., Ma Y.B. 2007. The effect of grain size of rock phosphate amendment on metal immobilization in contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, **134**:74–79.
- Chen X., Wright J.V., Conca J.L., Peurrung L.M. 1997. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. *Environ. Sci. Technol.*, **31**:624-631.
- Chrysochoou M., Dermatas D., Grubb D. 2007. Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: the unclear role of phosphate. *J. Hazard. Mater.*, **144**:1–14.

- Clemens R., Caritat P. 1998. *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Nova Iorque: Springer. p. 249-251.
- Clevenger T. E., Salwan C., Koirtyhann S.R. 1991. Lead speciation of particle on air filters collected in the vicinity of a lead smelter. *Environ. Sci. Technol.*, **25**:1128-1133.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 2009. *Resolução no. 420, de 28 de dezembro de 2009*.
- Cornelis R. 2005. *Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine & occupational health*. Nova Iorque: Wiley & Sons. p. 76.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. 2.ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 212p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) 1998. *Análises químicas para avaliação da fertilidade do solo – Métodos usados na Embrapa Solos*. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Documento n°3. 40p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) 1999. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 2ª. Edição 412p.
- Figueiredo B.R., 2000. *Minérios e ambiente*. Campinas: Editora da Unicamp. 399p.
- Gaivizzo L.H.B. 2001. *Fracionamento e mobilidade de metais pesados em solo com descarte de lodo industrial*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 123p.
- Gatehouse S., Russell D.W., Van Moort J.C. 1977. Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, **8**:483-494.
- Jornal do Tempo. *Previsão do Tempo para Apiaí – SP*. Disponível em: <<http://jornaldotempo.uol.com.br/previsaodotempo.html/brasil/Apiaí-SP/>>. Acessado em: 05 de junho de 2011.
- Laperche V., Traina S.J. 1998. Immobilization of Pb by hydroxyapatite. .In: Jenne E. A. *Adsorption of metals by geomedia*. Londres: Academic. 583p.
- Laperche V., Logan T.J., Gaddam P., Traina S.J. 1997. Effect of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, **31**:2745–2753.

- Libardi, P. L. 2005. *Dinâmica da água no solo*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 344p.
- Lim T., Peng-Cheong C., Goh K. 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. *Chemosphere*, **58**:1031–1040.
- Luz, R. C. 1996. *Santo Antônio das Minas de Apiahy*. Apiaí: Gráfica Regional.
- Ma Q.Y., Traina S.J., Logan T.J., Ryan J.A. 1993. In Situ Lead Immobilization by Apatite. *Environ. Sci. Technol.*, **27**:1803-1810.
- Martins J. 2009. *Análises de solos e sedimentos de corrente nas áreas das usinas de fundição de chumbo do Calabouço (CIEM-CPRM) e de beneficiamento de minério aurífero do Morro do Ouro (Parque Municipal do Ouro) no município de Apiaí – SP*. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Paulista, 132p.
- Mavropoulos E., Rossi A., Costa A., Perez C., Moreira J., Saldanha M. 2002. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, **36**:1625–1629.
- McBride M.B., 1994. *Environmental chemistry of soils*. Nova Iorque: Oxford University, 406p.
- Meers E., Du Laing G., Unamuno V., Ruttens A., Vangronsveld J., Tack F.M.G., Verloo M.G. 2007. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, **141**:247-259.
- Melamed R., Cao X., Chen M., Ma L.Q. 2003. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Sci. Total Environ.*, **305**:117-127.
- Miretzky P., Fernandez-Cirelli A. 2007. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **6**:121-133.
- Moreira C. S. 2004. *Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos*. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP. 120p.
- Moreira F.R., Moreira J.C. 2004. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev. Panam. Salud Publica.*, **15**:119–29.
- Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, **60**:193-207.

- Pérez D.V., Marques M., Aguiar C.R.C. 2009. Remediação de áreas contaminadas no Brasil: considerações sobre os desafios da Ciência do solo. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, **34**:16-19.
- Raicevic S., Kaludjerovic-Radoicic T., Zouboulis A.I. 2005. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. *J. Hazard. Mater.*, **117**:41-53.
- Sandström H. 1984. Selective sequential dissolution of organic-rich stream sediments from Talvivaara, Finland. *J. Geochem. Explor.*, **21**:341-353.
- Shashkova I., Rat'Ko A., Kitikova N. 1999. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline-earth metal phosphates. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, **160**:207–215.
- Smith E., Naidu R., Alson A.M. 1999. Chemistry of arsenic in soils: I. Sorption of arsenate and arsenite by four Australian soils. *J. Environ. Qual.*, **28**:1719-1726.
- Sousa J.S.I. 1998. *Enciclopédia agrícola brasileira: C-D*. Piracicaba: Edusp. 620p.
- Sun B., Zhao F.J., Lombi E., McGrath S.P. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.*, **113**:111-120.
- Suzuki Y., Kyoichi I., Miyake M. 1981. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77**:1059–1062.
- Takeuchi Y., Arai H. 1990. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**:75–80.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51**:844–851.
- Väisänen A., Kiljunen A. 2005. Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of toxic elements in contaminated soils. *Int. J. Environ. An. Ch.*, **85**:1037-1049.
- Zhang P., Ryan J. 1999. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, **3**:618–624.
- Zhang P., Ryan J., Bryndzia L. 1997. Pyromorphite formation from goethite adsorbed lead. *Environ. Sci. Technol.*, **31**:2673–2678.
- Zhang P., Ryan J.A., Yang J. 1998. In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.*, **32**:2763–2768.

ANEXOS

ANEXO A- REGIÃO DE APIAÍ E CIEM/CPRM

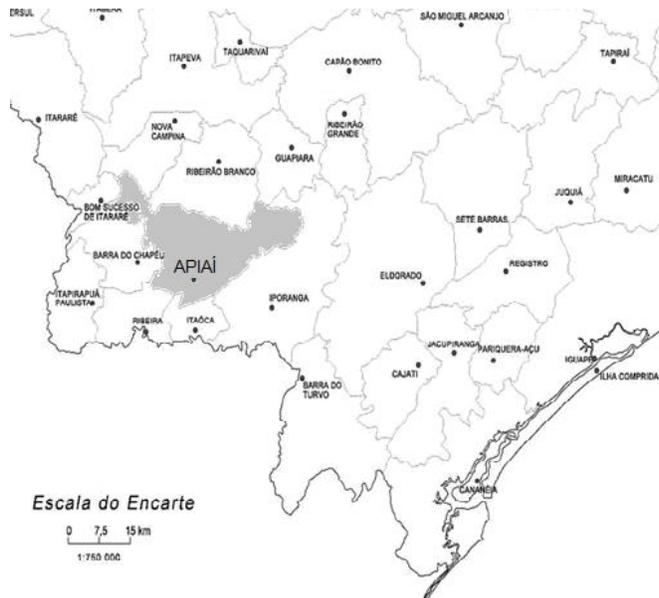


Figura A.1: Mapa da região sul do estado de São Paulo – município de Apiaí, hachurado (acima esquerda), casa do CIEM/CPRM (acima direita) e ruínas da antiga usina de beneficiamento (abaixo).



Figura A.2: Usina Experimental de Chumbo e Prata de Apiaí, 1942 (Luz 1996)

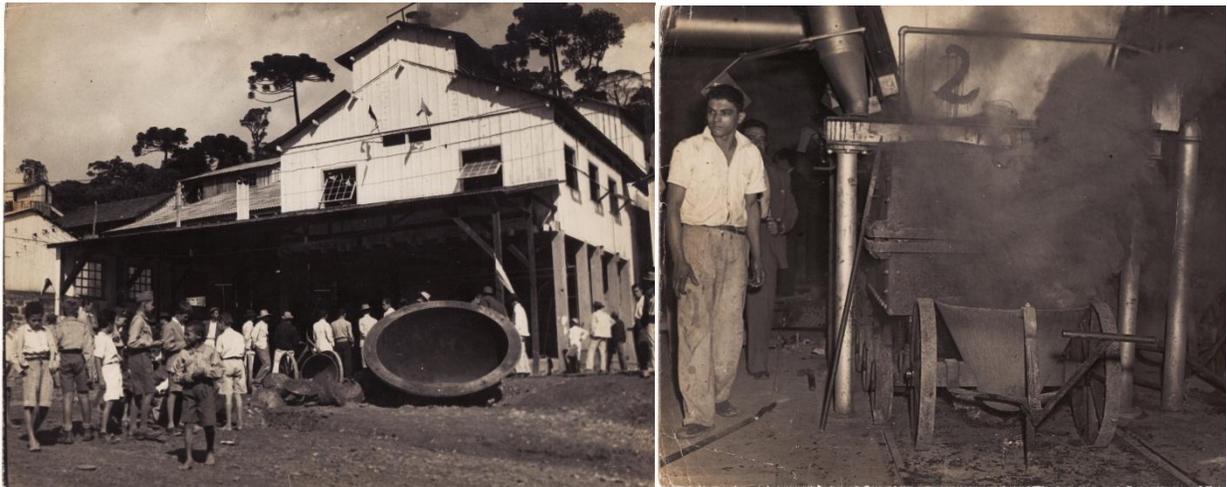


Figura A.3: Vista frontal da Usina no dia da Inauguração (esquerda) e forno em funcionamento (direita) – arquivo pessoal de Cecília Barbosa

ANEXO B – MEMÓRIAS DE CÁLCULO

B.1 Cálculo de teor de matéria orgânica (Embrapa 1997)

Com os dados obtidos na titulação, calcula-se a % C:

$$\% C = \frac{(\text{meq.g de Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{meq.g de Fe}^{2+}) \times 0,003 \times (\% \text{ de matéria seca}) \times \text{fd}}{P} \quad \text{Eq. B.1}$$

Considerando-se que a matéria orgânica do solo tenha 58 dag/kg de C, tem-se:

$$\text{teor de MO} = \% C \times 100/58 \text{ g/kg} \quad \text{Eq. B.2}$$

Onde:

meq.g de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ = Volume de dicromato pipetado x normalidade da solução de dicromato

meq.g de Fe^{2+} = Volume de sulfato ferroso gasto na titulação x normalidade determinada pela prova em branco.

% umidade = Percentagem de matéria seca a 65/ 60 ° C

P = Peso da amostra tomado para a oxidação

fd = fator de diluição; normalmente 5,0 (cinco)

B.2 Cálculo da massa de material fosfatado (mat. fosf). necessária para experimento em bancada

$$\text{massa Pb na amostra} = \frac{\% \text{Pb no solo (obtida por FRX)} * \text{massa da amostra solo}}{100} \quad \text{Eq. B.3}$$

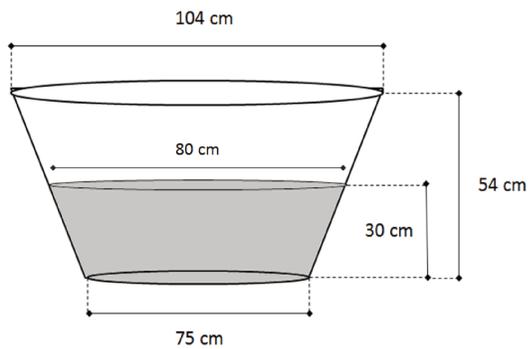
$$\text{massa P no mat. fosf.} = \text{razão mássica } \frac{P}{Pb} * \text{massa Pb amostra} \quad \text{Eq. B.4}$$

$$\text{massa P}_2\text{O}_5 \text{ no mat. fosf.} = \frac{\text{massa P mat. fosf.}}{\text{razão mássica } 2P/P_2O_5} \quad \text{Eq. B.5}$$

$$massa\ de\ mat.\ fosf. = \frac{massa\ P_2O_5 * 100}{\% P_2O_5\ mat.\ fosf.\ (obtida\ por\ FRX)} \quad Eq.\ B.6$$

B.3 Cálculo da massa de rocha fosfática necessária para experimento *in situ*:

O volume de solo (V_s) foi calculado segundo as especificações da caixa d'água de 310 L. Contudo, calculou-se V_s da base da caixa até a altura de 30 cm, sendo que a caixa tem o formato de um tronco de cone.



$$V_s = \pi * \frac{h}{3} * (R^2 + r^2 + Rr) \quad Eq.\ B.7$$

$$V_s = \pi * \frac{30}{3} * (80^2 + 75^2 + 80 * 75)$$

$$V_s \approx 57.000\ cm^3 \approx 0,57\ m^3$$

Para se calcular a massa de solo (M_s) foi utilizado o valor de densidade do solo de $2,8\ g/cm^3 = 2800\ kg/m^3$, primariamente estimado, baseado na quantidade de elementos-traço presentes no solo e posteriormente confirmado com a análise de densidade de solo.

$$M_s = densidade\ solo * V_s \quad Eq.\ B.8$$

Com o valor de M_s calculou-se a quantidade de rocha fosfática necessária para aplicação *in situ* com a Eq. B.9.

$$massa\ RF = \frac{\left(\frac{massa\ P}{razão\ mássica\ 2P/P_2O_5} \right)}{\% P_2O_5\ em\ RF\ (obtido\ por\ FRX)} \quad Eq.\ B.9$$

$$= \frac{(M_s * [Pb]\ no\ solo * 10^{-4} * razão\ mássica\ P/Pb)}{\% P_2O_5\ em\ RF\ (obtido\ por\ FRX)}$$

ANEXO C – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FOSFATADOS

C.1 Caracterização mineralógica (DRX)

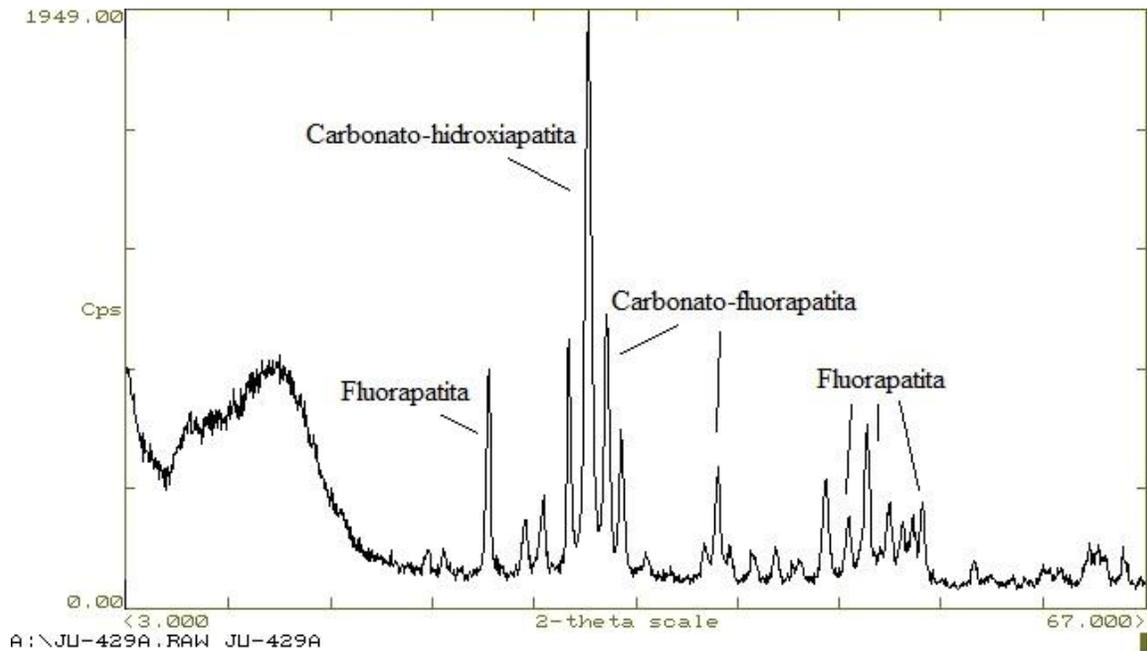


Figura C.1: Difratoograma da amostra de rocha fosfática

Tabela C.1: Caracterização química dos materiais fosfatados

Óxidos (%)	DAP-1	DAP-2	Média	RF-1	RF-2	Média
SiO ₂	0,70	0,69	0,70	2,09	2,07	2,08
TiO ₂	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03
Al ₂ O ₃	0,55	0,53	0,54	0,40	0,40	0,40
Fe ₂ O ₃	0,61	0,61	0,61	0,33	0,33	0,33
MnO	0,002	0,003	0,002	0,00	0,00	0,00
MgO	0,82	0,81	0,82	1,80	1,80	1,80
CaO	1,15	1,16	1,16	45,9	45,5	45,7
Na ₂ O	0,41	0,38	0,40	1,12	1,11	1,12
K ₂ O	0,18	0,18	0,18	0,12	0,12	0,12
P ₂ O ₅ *	51,5	51,1	51,3	24,2	23,9	24,1
Perda ao fogo (105 °C)	6,1	5,9	6,0	1,4	1,4	1,4
Perda ao fogo (1000 °C)	nd ⁽²⁾	nd ⁽²⁾	-	9,1	9,9	9,5

Elementos (mg.kg ⁻¹)	DAP-1	DAP-2	Média	RF-1	RF-2	Média
As	19	30	25	nd ⁽¹⁾	nd ⁽¹⁾	-
Ba	286	290	288	nd ⁽¹⁾	nd ⁽¹⁾	-
Cr	471	461	466	206	202	204
Cu	71	73	72	12	10	11
Ga	0,9	4,1	3	nd ⁽¹⁾	nd ⁽¹⁾	-
Ni	69	68	69	nd ⁽¹⁾	nd ⁽¹⁾	-
S	11800	10700	11250	8440	8240	8340
Sr	75	76	76	2270	2260	2265
Y	152	151	152	241	242	242
Zn	631	635	633	141	137	139
Zr	27	26	27	nd ⁽¹⁾	nd ⁽¹⁾	-

nd⁽¹⁾ = não determinado; nd⁽²⁾ = não determinado (decomposição a 155 °C)

**ANEXO D – RESULTADOS ANALÍTICOS DO SOLO UTILIZADO NOS
EXPERIMENTOS EM BANCADA**

Tabela D.1: Concentração total do solo (sem tratamento) utilizado nos experimentos em bancada

Óxidos (%)	Amostra						Média
	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	30,0	29,4	29,3	30,0	29,5	29,4	29,6 ± 0,3
TiO ₂	0,89	0,83	0,83	0,84	0,86	0,82	0,85 ± 0,03
Al ₂ O ₃	15,3	14,3	14,6	14,9	14,4	14,2	14,6 ± 0,4
Fe ₂ O ₃	19,3	20,5	20,2	19,6	20,0	20,6	20,0 ± 0,5
MnO	0,39	0,40	0,40	0,39	0,40	0,41	0,39 ± 0,01
MgO	0,49	0,49	0,48	0,51	0,48	0,48	0,49 ± 0,01
CaO	1,23	1,23	1,24	1,25	1,25	1,25	1,24 ± 0,01
Na ₂ O	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	-
K ₂ O	0,40	0,41	0,40	0,40	0,41	0,40	0,40 ± 0,01
P ₂ O ₅	0,25	0,24	0,26	0,25	0,25	0,24	0,25 ± 0,01
Perda ao fogo (105 °C)	4,9	4,8	4,8	4,9	4,9	4,7	4,8 ± 0,0
Perda ao fogo (1000 °C)	16,8	16,3	16,4	16,6	16,7	16,2	16,5 ± 0,2

Elementos (mg.kg ⁻¹)	Amostra						Média
	1	2	3	4	5	6	
As	6270	7140	6900	6510	6750	7240	6802 ± 371
Ba	170	179	162	185	199	181	179 ± 13
Cr	70	75	72	61	70	65	69 ± 5
Cu	731	800	745	749	743	800	761 ± 31
Ga	91	93	94	90	93	94	93 ± 2
Pb (%)	3,2	3,6	3,5	3,4	3,5	3,6	3,5 ± 0,2
S	2950	3020	3380	3090	3180	3270	3148 ± 160
Sn	115	131	138	124	128	132	128 ± 8
Sr	16	12	13	16	13	10	13 ± 2
V	175	168	167	166	171	164	169 ± 4
Zn (%)	4,1	4,6	4,5	4,2	4,3	4,7	4,4 ± 0,2

Tabela D.2: Valores de pH de solo dos experimentos em bancada.

Amostra		3 meses	6 meses	9 meses
Solo não tratado	Amostra 1	6,53	6,86	6,58
	Amostra 2	6,58	6,87	6,53
Tratado DAP comercial	Amostra 1	5,96	6,07	6,24
	Amostra 2	6,04	6,01	6,38
Tratado DAP moído	Amostra 1	5,93	6,3	6,4
	Amostra 2	5,96	6,26	6,18
Tratado rocha fosfática comercial	Amostra 1	6,82	6,97	6,99
	Amostra 2	6,89	6,93	6,79
Tratado rocha fosfática moída	Amostra 1	6,85	6,98	7,03
	Amostra 2	6,89	6,99	6,72
Triplicata		6,86	6,95	6,18
		6,87	6,91	6,21
		6,94	6,94	6,23
Desvio padrão		0,04	0,02	0,03

Tabela D.3: Concentração de elementos-traço em extrato solúvel dos experimentos em bancada (em mg.kg⁻¹)

		3 meses	6 meses	9 meses			3 meses	6 meses	9 meses
Pb	NT-1	0,9	2,3	1,3	As	NT-1	0,4	0,3	0,2
	NT-2	0,9	5,9	0,8		NT-2	0,4	0,5	0,2
	DC-1	2,0	2,0	5,9		DC-1	1,3	1,2	1,2
	DC-2	1,5	4,6	1,9		DC-2	0,8	0,9	0,7
	DM-1	2,1	12,0	5,6		DM-1	1,0	1,3	1,0
	DM-2	1,8	12,2	1,8		DM-2	1,3	1,3	0,6
	RC-1	0,9	2,2	1,0		RC-1	0,3	0,3	0,2
	RC-2	1,0	1,8	0,5		RC-2	0,4	0,3	0,2
	RM-1	0,9	2,3	0,6		RM-1	0,4	0,3	0,2
	RM-2	1,1	2,3	0,6		RM-2	0,3	0,3	0,3
Zn	NT-1	13	7	6	Cd	NT-1	0,12	0,06	0,05
	NT-2	13	8	9		NT-2	0,12	0,06	0,08
	DC-1	77	48	25		DC-1	0,38	0,26	0,12
	DC-2	60	34	35		DC-2	0,31	0,14	0,15
	DM-1	79	29	27		DM-1	0,38	0,12	0,10
	DM-2	54	27	42		DM-2	0,28	0,12	0,17
	RC-1	8	5	6		RC-1	0,07	0,05	0,05
	RC-2	7	5	11		RC-2	0,07	0,05	0,09
	RM-1	7	6	6		RM-1	0,07	0,05	0,05
	RM-2	6	5	18		RM-2	0,06	0,05	0,13
Cu	NT-1	0,09	0,17	0,14					
	NT-2	0,09	0,19	0,12					
	DC-1	0,09	0,15	0,25					
	DC-2	0,09	0,17	0,16					
	DM-1	0,13	0,29	0,25					
	DM-2	0,16	0,27	0,17					
	RC-1	0,11	0,16	0,11					
	RC-2	0,11	0,15	0,09					
	RM-1	0,11	0,15	0,10					
	RM-2	0,11	0,16	0,10					

NT = solo não tratado; DC = solo tratado com DAP comercial; DM = solo tratado com DAP moído, RC = solo tratado com rocha fosfática comercial, RM = solo tratado com rocha fosfática moído. Os números 1 e 2 indicam as amostras.

Tabela D.4: Concentração de elementos-traço em extrato parcial dos experimentos em bancada

		3 meses	6 meses	9 meses			3 meses	6 meses	9 meses
Pb (%)	NT-1	2,2	2,5	2,5	As (mg.kg ⁻¹)	NT-1	89	79	84
	NT-2	2,4	2,3	2,3		NT-2	90	84	90
	DC-1	2,0	2,1	2,3		DC-1	88	113	104
	DC-2	1,9	2,0	2,3		DC-2	90	77	91
	DM-1	1,7	2,1	2,0		DM-1	72	84	81
	DM-2	1,9	2,1	2,2		DM-2	82	89	90
	RC-1	1,9	2,3	2,0		RC-1	81	85	76
	RC-2	1,9	2,3	2,1		RC-2	86	81	72
	RM-1	0,9	2,1	2,4		RM-1	21	73	87
	RM-2	2,0	2,0	1,8		RM-2	77	70	87
Zn (%)	NT-1	4,1	3,9	4,4	Cd (mg.kg ⁻¹)	NT-1	35	42	43
	NT-2	4,0	3,7	3,9		NT-2	36	38	44
	DC-1	3,9	3,8	4,3		DC-1	34	39	43
	DC-2	3,9	3,6	4,4		DC-2	32	38	44
	DM-1	3,4	3,5	4,0		DM-1	32	40	37
	DM-2	3,8	3,9	4,2		DM-2	33	38	41
	RC-1	3,3	3,8	3,8		RC-1	33	38	36
	RC-2	3,6	3,6	3,7		RC-2	34	38	40
	RM-1	0,1	3,5	4,3		RM-1	3	38	43
	RM-2	3,9	3,5	2,9		RM-2	36	37	29
Cu (mg.kg ⁻¹)	NT-1	56	85	69					
	NT-2	56	45	60					
	DC-1	42	31	35					
	DC-2	37	46	42					
	DM-1	36	29	59					
	DM-2	30	32	59					
	RC-1	48	62	78					
	RC-2	49	64	71					
	RM-1	384	68	70					
	RM-2	71	61	54					

NT = solo não tratado; DC = solo tratado com DAP comercial; DM = solo tratado com DAP moído, RC = solo tratado com rocha fosfática comercial, RM = solo tratado com rocha fosfática moída. Os números 1 e 2 indicam as amostras.

ANEXO E – RESULTADOS ANALÍTICOS DO SOLO NO EXPERIMENTO *IN SITU*

Tabela E.1: Composição química do solo no local 1

Óxidos (%)	Amostras – Local 1								Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	
SiO ₂	37,0	37,2	39,8	35,6	36,2	35,7	37,1	37,6	37,0 ± 1,3
TiO ₂	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,9 ± 0,0
Al ₂ O ₃	23,4	22,9	22,1	23,6	23,4	23,4	23,0	22,7	23,0 ± 0,5
Fe ₂ O ₃	18,9	18,9	17,4	19,2	19,2	19,4	18,8	18,7	18,8 ± 0,6
MnO	0,33	0,33	0,33	0,31	0,33	0,32	0,32	0,33	0,33 ± 0,01
MgO	0,35	0,40	0,39	0,41	0,44	0,38	0,46	0,40	0,40 ± 0,03
CaO	0,39	0,41	0,45	0,42	0,41	0,38	0,42	0,40	0,41 ± 0,02
Na ₂ O	0,07	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08 ± 0,01
K ₂ O	0,25	0,26	0,29	0,26	0,26	0,26	0,26	0,27	0,26 ± 0,01
P ₂ O ₅	0,15	0,16	0,16	0,18	0,16	0,16	0,17	0,16	0,16 ± 0,01
Perda ao fogo (105 °C)	4,15	4,28	4,07	4,33	4,43	4,45	4,16	4,16	4,25 ± 0,14
Perda ao fogo (1000 °C)	12,9	12,9	12,6	13,4	12,9	13,2	13,0	13,0	13,0 ± 0,2
Elementos (mg.kg ⁻¹)	Amostra								Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	
As	74	57	66	71	66	60	62	66	65 ± 5
Ba	224	226	242	220	219	225	213	233	225 ± 9
Cr	148	138	137	140	137	141	140	139	140 ± 3
Cu	194	193	183	207	198	203	197	187	195 ± 8
Ga	37	36	34	37	38	38	36	37	37 ± 1
Nb	19	20	21	17	19	18	19	20	19 ± 1
Ni	66	65	64	69	73	77	64	68	68 ± 5
Pb	1266	1092	1393	1339	1138	953	1320	1130	1204 ± 149
Rb	15	15	15	13	14	14	15	15	15 ± 1
S	137	176	105	155	169	201	128	171	155 ± 31
Sn	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	-
Sr	25	24	26	26	26	24	25	24	25 ± 1
V	412	420	396	432	422	442	416	408	418 ± 14
Y	20	20	19	21	21	22	21	21	21 ± 1
Zn	378	359	379	386	385	336	369	346	367 ± 19
Zr	248	251	268	236	244	236	250	255	248 ± 10
Total (%)	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9	99,9	

Tabela E.2: Composição química do solo no local 2

Óxidos (%)	Amostras – Local 2								Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	
SiO ₂	49,5	49,8	49,3	49,1	50,0	50,4	50,7	49,5	49,8 ± 0,5
TiO ₂	1,87	1,92	1,91	1,93	1,96	1,98	2,04	1,92	1,94 ± 0,05
Al ₂ O ₃	16,1	16,5	16,4	17,1	17,4	16,7	16,6	16,2	16,6 ± 0,4
Fe ₂ O ₃	11,7	12,1	11,8	12,1	12,2	11,8	12,4	11,8	12,0 ± 0,2
MnO	0,46	0,47	0,46	0,48	0,46	0,48	0,50	0,49	0,48 ± 0,02
MgO	0,43	0,43	0,45	0,44	0,43	0,46	0,43	0,46	0,44 ± 0,01
CaO	0,33	0,27	0,31	0,26	0,20	0,25	0,21	0,32	0,27 ± 0,05
Na ₂ O	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06 ± 0,00
K ₂ O	0,25	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,25	0,26 ± 0,01
P ₂ O ₅	0,10	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10 ± 0,00
Perda ao fogo (105 °C)	4,9	4,6	4,9	4,7	4,3	4,8	4,5	4,8	4,7 ± 0,2
Perda ao fogo (1000 °C)	14,1	13,2	13,9	13,2	12,4	12,5	12,0	13,9	13,1 ± 0,8
Elementos (mg.kg ⁻¹)	Amostra								Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	
As	14	13	15	14	11	13	12	14	13 ± 1
Ba	173	178	172	167	161	164	170	181	171 ± 7
Cr	113	111	111	108	109	106	108	106	109 ± 2
Cu	94	96	95	94	96	93	91	94	94 ± 2
Ga	29	28	30	30	30	31	28	29	29 ± 1
Nb	29	30	29	29	30	30	30	29	29 ± 1
Ni	43	42	41	43	43	42	40	40	42 ± 1
Pb	109	91	108	99	75	88	81	104	94 ± 13
Rb	16	16	15	16	17	17	16	16	16 ± 1
S	460	434	449	411	387	400	375	440	419 ± 31
Sn	<4	4	6	8	7	6	6	<4	6 ± 1
Sr	22	19	21	19	17	19	18	21	19 ± 2
V	285	285	277	284	280	280	272	280	280 ± 4
Y	18	18	18	18	18	18	17	18	18 ± 0
Zn	112	102	110	106	95	98	95	109	103 ± 7
Zr	305	303	298	302	305	309	304	299	303 ± 3
Total (%)	100,0	99,9	100,1	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	

Tabela E.3: Composição química do solo no local 3

Óxidos (%)	Amostra – Local 3								Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	
SiO ₂	45	46	46	44	46	46	46	45	45 ± 1
TiO ₂	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4 ± 0,0
Al ₂ O ₃	22,2	21,6	21,7	22,0	21,9	22,0	21,8	22,0	21,9 ± 0,2
Fe ₂ O ₃	14,4	13,7	13,8	14,0	13,7	13,7	13,9	13,8	13,9 ± 0,2
MnO	0,39	0,38	0,40	0,35	0,41	0,42	0,44	0,41	0,40 ± 0,03
MgO	0,18	0,19	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,18	0,18 ± 0,01
CaO	0,18	0,18	0,17	0,20	0,15	0,17	0,20	0,21	0,18 ± 0,02
Na ₂ O	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03 ± 0,01
K ₂ O	0,14	0,13	0,12	0,14	0,13	0,12	0,13	0,14	0,13 ± 0,01
P ₂ O ₅	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06 ± 0,00
Perda ao fogo (105 °C)	3,7	3,4	3,4	4,0	3,2	3,5	3,4	3,5	3,5 ± 0,2
Perda ao fogo (1000 °C)	11,7	11,5	11,5	11,9	11,7	11,6	11,7	11,9	11,7 ± 0,2

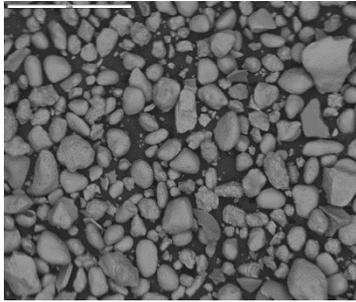
Elementos (mg.kg ⁻¹)	Amostra								Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	
As	363	548	432	603	298	294	432	477	431 ± 111
Ba	150	125	156	120	163	170	153	144	148 ± 17
Cr	109	96	105	104	107	101	101	103	103 ± 4
Cu	606	846	755	1010	668	504	861	884	767 ± 166
Ga	31	35	30	38	32	30	31	36	33 ± 3
Nb	17	14	13	12	15	14	13	14	14 ± 1
Ni	33	37	34	31	30	31	35	32	33 ± 2
Pb	4160	6500	4850	7260	3660	3590	5550	5960	5191 ± 1352
Rb	9	6	7	5	8	8	7	7	7 ± 1
S	491	646	721	659	632	612	537	741	630 ± 84
Sn	34	46	34	54	<25	<25	<25	45	-
Sr	8	5	7	<6	6	6	8	8	7 ± 1
V	221	199	193	218	204	201	201	208	205 ± 10
Y	9	10	9	7	10	10	8	9	9 ± 1
Zn	1460	1830	1530	2280	1300	1210	1800	2060	1684 ± 374
Zr	210	172	184	158	207	196	172	167	183 ± 19
Total (%)	100,3	99,7	99,7	99,5	99,6	99,9	100,2	100,3	

Tabela E.4: Valores de pH do solo nos locais 1, 2 e 3 sem tratamento

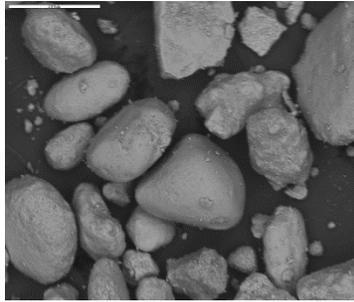
Amostra	Local 1	Local 2	Local 3
1	7,21	5,31	5,95
2	7,21	5,39	5,89
3	7,20	5,37	5,88
4	7,18	5,35	6,01
5	7,22	5,25	5,88
6	7,22	5,36	5,75
7	7,20	5,38	5,68
8	7,15	5,52	5,80
Média	7,20 ± 0,02	5,37 ± 0,08	5,86 ± 0,11

Tabela E.5: Valores de pH do solo nos locais 1, 2 e 3 após 3 e 6 meses de tratamento

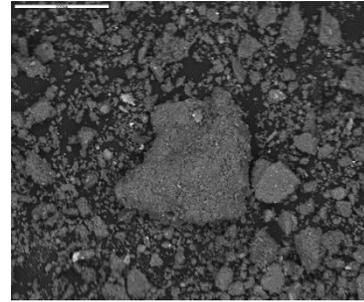
Amostra	Local 1		Local 2		Local 3	
	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
1	5,37	5,87	6,25	6,87	6,99	6,42
2	5,38	5,9	6,22	6,75	6,97	6,38
3	5,35	5,82	6,37	6,81	7,07	6,33
Média	5,37 ± 0,02	5,86 ± 0,04	6,28 ± 0,08	6,81 ± 0,06	7,01 ± 0,05	6,38 ± 0,05



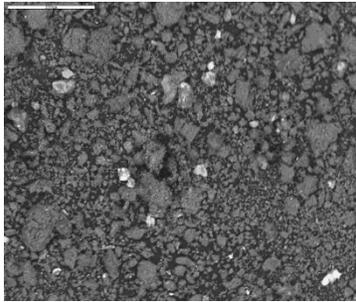
(a)



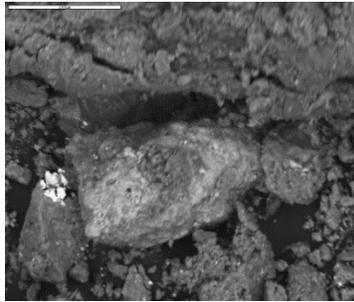
(b)



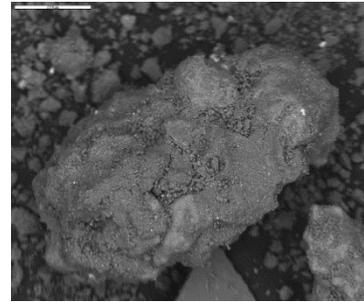
(c)



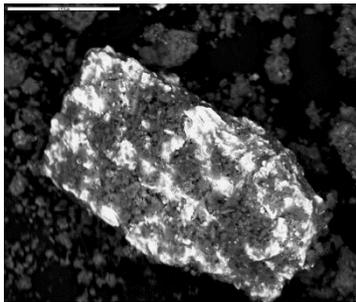
(d)



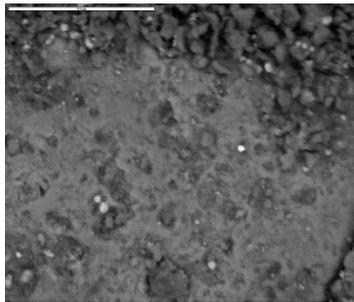
(e)



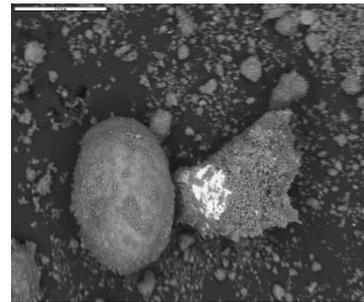
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura E.1: Imagens eletrônicas de materiais (a) e (b) rocha fosfática não aplicada ao solo; (c) e (d) solo não tratado (e), (f) e (g) solo após 6 meses de tratamento; (h) superfície da rocha fosfática com poros e minerais alojados; (i) aglomerado e rocha fosfática em solo com 6 meses de tratamento

ANEXO F – ANÁLISE DE RISCO DA ÁREA DO CIEM/CPRM

Tabela F.1: Risco carcinogênico e não carcinogênico para solo superficial – Cenário Residencial Urbano – Criança

CONTAMINANTE	EFEITO	RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO						RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO	RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO
		CONTATO DIRETO							
		INALAÇÃO				CONTATO DÉRMICO	INGESTÃO		
		VAPORES		PARTÍCULAS					
Chumbo	C	NA		ND		ND		ND	NA
	NC	NA		ND		0,59	124,3	124,9	NA
Zinco	C	NA		ND		ND		ND	NA
	NC	NA		ND		8,97E-03	1,88	1,9	NA
Arsênio	C	NA		2,72E-09		1,61E-04	1,12E-03	1,28E-03	NA
	NC	NA		5,06E-04		4,28	29,8	34,1	NA
Cobre	C	NA		ND		ND		ND	NA
	NC	NA		ND		3,06E-04	0,06	0,06	NA

Tabela F.2: Risco carcinogênico e não carcinogênico para solo superficial – Cenário Residencial Urbano – Adulto

CONTAMINANTE	EFEITO	RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO						RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR NA FONTE DE CONTAMINAÇÃO	RISCO CUMULATIVO POR SQI PARA RECEPTOR FORA DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO
		CONTATO DIRETO							
		INALAÇÃO				CONTATO DÉRMICO	INGESTÃO		
		VAPORES		PARTÍCULAS					
Chumbo	C	NA		ND		ND		ND	NA
	NC	NA		ND		0,10	13,3	13,4	NA
Zinco	C	NA		ND		ND		ND	NA
	NC	NA		ND		1,46E-03	0,20	0,2	NA
Arsênio	C	NA		2,18E-08		1,27E-03	5,82E-03	7,09E-03	NA
	NC	NA		8,10E-04		6,76	31,1	37,8	NA
Cobre	C	NA		ND		ND		ND	NA
	NC	NA		ND		1,89E-04	0,03	0,03	NA

Tabela F.3: Concentrações máximas aceitáveis para solo superficial em cenário residencial urbano para crianças – Contato direto

CONTAMINANTE	EFEITO	INALAÇÃO				CONTATO DÉRMICO		INGESTÃO	
		VAPORES		PARTÍCULAS					
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
Chumbo	C	NA	0	ND	0	ND	0	ND	0
	NC	NA	0	ND	0	5,89E+04	1	281,6	124
Zinco	C	NA	0	ND	0	ND	0	ND	0
	NC	NA	0	ND	0	4,91E+06	0	2,35E+04	2
Arsênio	C	NA	0	2,57E+06	0	43,6	156	6,3	1087
	NC	NA	0	1,38E+06	0	163,5	42	23,5	290
Cobre	C	NA	0	ND	0	ND	0	ND	0
	NC	NA	0	ND	0	6,54E+05	0	3,13E+03	0

Tabela F.4: Concentrações máximas aceitáveis para solo superficial em cenário residencial urbano para adultos – Contato direto

CONTAMINANTE	EFEITO	INALAÇÃO				CONTATO DÉRMICO		INGESTÃO	
		VAPORES		PARTÍCULAS					
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
Chumbo	C	NA	0	ND	0	ND	0	ND	0
	NC	NA	0	ND	0	3,62E+05	0	2628,0	13
Zinco	C	NA	0	ND	0	ND	0	ND	0
	NC	NA	0	ND	0	3,02E+07	0	2,19E+05	0
Arsênio	C	NA	0	3,12E+06	0	53,7	127	11,7	582
	NC	NA	0	8,40E+06	0	1005,9	7	219,0	31
Cobre	C	NA	0	ND	0	ND	0	ND	0
	NC	NA	0	ND	0	4,02E+06	0	2,92E+04	0