

CARACTERIZAÇÃO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO E SEU USO NA RETENÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SISTEMAS MONOELEMENTARES

Enio Tarso de Souza Costa*, Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Nilton Curi, Guilherme Lopes e Elton Luiz Visioli

Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, CP 37, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Luiz Carlos Alves de Oliveira

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 37, 37200-000 Lavras - MG, Brasil

Recebido em 10/3/08; aceito em 23/10/08; publicado na web em 6/3/09

CHARACTERIZATION OF AN ALUMINUM INDUSTRY BY-PRODUCT AND ITS USE ON CADMIUM AND LEAD RETENTION IN MONOELEMENTARY SYSTEMS. The present work aimed to characterize an aluminum industry by-product *in natura* (L.A. nat) and after phosphate and thermal pretreatments; evaluate the adsorption/desorption capacity of Cd and Pb by this L.A. nat form and after the aforementioned pretreatments, comparing them with an *in natura* iron mining by-product (L.F. nat). The L.A. nat presented a high pH as well as a high Na concentration and also an oxide-rich mineralogy. Pretreatment of the by-product had no significant effect upon Cd and Pb adsorption/desorption. The L.A. nat performed better than the L.F. nat as an Cd and Pb adsorbent.

Keywords: pretreatment; amendment; trace elements.

INTRODUÇÃO

A lama da mineração de alumínio (*red mud*) é um resíduo gerado em grandes proporções pela extração do alumínio da bauxita via processo Bayer. Não existem relatos na literatura de sua quantidade gerada no Brasil, porém consta no Anuário Mineral Brasileiro de 2005 publicado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) no ano de 2006 que a produção bruta do minério com um teor de 35,30% de Al_2O_3 foi de 31,19 milhões de t, resultando em cerca de 11,01 milhões de t do metal.¹ Considerando que 1 t de alumínio extraído resulta na geração de 1,5 t de lama,² estima-se que a produção de lama no Brasil no ano de 2005 foi de aproximadamente 16,52 milhões de t.

Este material tem sido depositado atualmente em barragens de rejeito, mas existem diversos trabalhos que comprovam sua eficiência como adsorvente de elementos-traço em soluções aquosas^{3,4} e como amenizante de solos contaminados com vários elementos.⁵⁻¹⁰ Seu alto pH irá proporcionar aumento no pH dos solos, aumentando a capacidade de adsorção de metais. Uma outra vantagem está na sua constituição muito rica em óxidos, o que lhe imprime a característica de um bom adsorvente. Alguns autores¹¹ sugerem que alguns subprodutos industriais ricos em ferro podem ser usados para a remediação de solos contaminados com elementos-traço. A grande maioria desses amenizantes é de natureza alcalina e aumenta o pH do solo, diminuindo a disponibilidade de Cd, Zn e Cu.¹² Vale ressaltar que para a utilização de resíduos é indispensável que se faça uma criteriosa caracterização para evidenciar potencialidades e riscos na sua utilização, bem como inferir sobre os possíveis mecanismos que estarão envolvidos nas reações de adsorção e dessorção.

Um resíduo pode ser utilizado como amenizante na sua forma *in natura*, ou seja, sem passar por nenhum processamento antes do seu uso, o que pode viabilizar as operações por não ter custos adicionais. Porém, com o simples fato de se fazer um pré-tratamento (e.g., aquecimento, adição de ligantes orgânicos ou inorgânicos) pode-se alterar a superfície do material, melhorando sua capacidade como adsorvente. Dessa forma, o pré-tratamento, mesmo tendo um custo adicional, pode se tornar

viável por proporcionar melhorias substanciais ao produto bruto.

As superfícies dos constituintes do solo podem ser alteradas com o decorrer do tempo, em função de vários fatores pedogenéticos. Como exemplo, cita-se a transformação da goethita em hematita, via solução, pela dissolução da primeira, liberando ferro, com conseqüente formação da segunda, por precipitação e alteração da estrutura do óxido.¹³ Uma outra forma de modificação dessas superfícies no estado sólido é pela elevação da temperatura, provocando a volatilização de alguns elementos e um rearranjo de toda a estrutura do material.

Pode-se ainda mudar a superfície adsorvente pela alteração do balanço de suas cargas. Por exemplo, ligantes, como o fósforo, na forma de fosfato, quando previamente adsorvidos, podem modificar ou, até mesmo, reverter a carga líquida da superfície de óxidos, de positiva para negativa, e promover a formação de complexos ternários óxido-P-metal. Dessa forma, o fosfato atua como uma ponte entre a superfície do adsorvente e o metal.¹⁴

Em estudo envolvendo a adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo em Latossolos, apresentando balanço de cargas positivas em subsuperfície e submetidos ou não a pré-tratamento com fósforo, verificou-se que este pré-tratamento provocou um aumento na carga líquida negativa (provocado pela redução do ponto de efeito salino nulo), proporcionando um aumento na adsorção de Cd, Cu e Pb e uma redução na quantidade dessorvida de Pb.¹⁵ Dada a complexidade do sistema solo, o estudo das reações de sorção em sistemas monoelementares é muito importante para elucidar algumas particularidades que ocorrem com cada elemento nesse sistema.

Considerando-se a importância das reações de adsorção/dessorção em ambientes contaminados, bem como a necessidade de uma boa caracterização de materiais com potencial adsorvente de elementos-traço, o presente trabalho teve como objetivos caracterizar um subproduto da indústria de alumínio (*red mud*), doravante denominado de lama da mineração de alumínio, na sua forma *in natura* e após ter sido submetida ao pré-tratamento com ácido fosfórico e térmico e, avaliar a capacidade de adsorção/dessorção de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) pela lama da mineração de alumínio na sua forma *in natura* e após ter sido submetida ao pré-tratamento com ácido fosfórico e térmico, comparando-a com a lama da mineração de ferro *in natura*.

*e-mail: eniotarso@yahoo.com.br

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de lama da mineração de alumínio foram coletadas em vários pontos do reservatório da Alcoa em Poços de Caldas e homogeneizadas, obtendo-se uma amostra composta. Esta foi seca ao ar, macerada em gral e passada em peneira de 1 mm para posteriores pré-tratamentos e análises.

Foram feitos pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico e, tanto estes materiais pré-tratados quanto a lama da mineração de alumínio *in natura* foram submetidos a análises e testes de adsorção e dessorção com Cd e Pb em sistemas monoelementares.

Para o pré-tratamento com ácido fosfórico, pesaram-se 100 g de lama da mineração de alumínio *in natura* e adicionaram-se 150 mL de solução de H_3PO_4 (relação lama:solução de 1:1,5), nas seguintes concentrações: 0; 21,5; 43,0 e 86,0 mmol de $P L^{-1}$. Este pré-tratamento foi realizado tendo como solução de fundo $Ca(NO_3)_2$ a 5 mmol L^{-1} . As amostras foram agitadas por 72 h, alternando-se 12 h de repouso e 12 h de agitação, para que ocorressem as reações de adsorção do fosfato com o adsorvente. Após 72 h, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 30 min e o sobrenadante foi coletado para leitura de fósforo no colorímetro. Após a coleta do sobrenadante, foram adicionados ao material remanescente nos tubos de centrifuga 200 mL de solução de $Ca(NO_3)_2$ a 5 mmol L^{-1} (relação lama:solução 1:2) para que se processassem a lavagem da solução residual da adsorção e a dessorção do fosfato previamente adsorvido. As amostras foram agitadas por mais 12 h, centrifugadas e foi retirado o sobrenadante para leitura de fósforo no colorímetro. Em seguida, o material remanescente nos tubos de centrifuga foi congelado e liofilizado.

Das quantidades adicionadas de fosfato no pré-tratamento da lama da mineração de alumínio ($0,0\pm 0,0$; $32,3\pm 1,6$; $64,5\pm 0,2$ e $129,0\pm 3,5$ mmol kg^{-1}), as quantidades adsorvidas foram de $0,0\pm 0,0$; $19,1\pm 3,9$; $38,5\pm 0,9$ e $98,7\pm 8,6$ mmol kg^{-1} e as quantidades dessorvidas foram de $0,0\pm 0,0$; $1,3\pm 0,0$; $6,9\pm 0,3$ e $7,6\pm 3,3$ mmol kg^{-1} , respectivamente. Descontando-se as quantidades dessorvidas das quantidades adsorvidas, temos que as quantidades de fosfato efetivamente retidas na lama da mineração de alumínio pré-tratada foram de $0,0\pm 0,0$; $17,9\pm 3,9$; $31,6\pm 1,2$ e $91,1\pm 11,8$ mmol kg^{-1} , respectivamente.

Para o pré-tratamento térmico, pesaram-se 100 g de lama da mineração de alumínio *in natura* em cadinhos de porcelana. Estes foram colocados na mufla nas seguintes temperaturas: 105, 300 e 600 °C, durante 30 min, contados a partir do equilíbrio da temperatura correspondente a cada tratamento. Em seguida, os cadinhos foram colocados para resfriar em dessecador. Ambos os pré-tratamentos foram feitos em duplicata e, ao final, as amostras foram misturadas, obtendo-se uma amostra composta para posteriores testes de adsorção e dessorção.

Como tentativa de avaliar o uso da lama da mineração de alumínio como substrato, foram preparadas amostras do material na sua forma *in natura* para análise de fertilidade, segundo método padrão para análise de solo.¹⁶

Foi feito, nas mesmas amostras, ataque sulfúrico,^{16,17} para a determinação de silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), titânio (Ti) e fósforo (P), sendo os resultados expressos nas formas de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 , respectivamente). A razão molar Al_2O_3/Fe_2O_3 foi calculada em função dos valores expressos em percentagens de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , divididos pelos seus respectivos pesos moleculares.

As quantidades semitotais dos elementos Cd e Pb, tanto na lama da mineração de ferro *in natura*, quanto na lama da mineração de alumínio *in natura* e após ter sido submetida aos pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico, foram determinadas pela digestão em forno de microondas, segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA.¹⁸ Vale ressaltar que as quantidades são ditas semitotais porque o método USEPA 3051A não extrai os elementos

presentes nas estruturas de silicatos. As leituras dos extratos foram feitas usando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama (leituras na faixa de concentração em $mg L^{-1}$) e com forno de grafite (leituras na faixa de concentração em $\mu g L^{-1}$). O controle de qualidade das análises foi feito por meio do uso de amostras de solo com concentrações de Cd e Pb conhecidas, do *North American Proficiency Test Program* da *Soil Science Society of America*.

Para a caracterização qualitativa da carga de superfície dos diferentes adsorventes testados, procedeu-se à determinação do ponto de carga zero (PCZ) dos mesmos, por meio da medição da mobilidade eletroforética, usando-se um aparelho Zeta-Meter System 3.0. Foram tomadas as médias de 20 leituras da mobilidade eletroforética nos valores de pH 1, 3, 5, 7, 9 e 11 para determinar o PCZ.

As amostras dos adsorventes lama da mineração de ferro *in natura*, lama da mineração de alumínio *in natura* e após ter sido submetida ao pré-tratamento térmico foram submetidas à difração de raios-X pelo método do pó,¹⁹ em aparelho Phillips, modelo PW 1830/40, utilizando a radiação cobalto K com filtro de níquel. As mesmas amostras foram submetidas à espectroscopia Mössbauer usando o aparelho CMTE modelo MA250, com fonte de $^{57}Co/RH$.

Os experimentos de adsorção e dessorção com Cd e Pb em sistemas monoelementares foram feitos em valores de pH 5,5 e 6,5, e no valor de pH natural da suspensão dos adsorventes testados, os quais se encontram descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação e descrição dos materiais adsorventes estudados

Identificação	Descrição
L.F. nat	Lama da mineração de ferro <i>in natura</i>
L.A. nat	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i>
L.A. 0 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 0 mg kg^{-1} de fosfato
L.A. 1.000 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 1.000 mg kg^{-1} de fosfato
L.A. 2.000 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 2.000 mg kg^{-1} de fosfato
L.A. 4.000 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 4.000 mg kg^{-1} de fosfato
L.A. 105 T	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada a 105 °C
L.A. 300 T	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada a 300 °C
L.A. 600 T	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada a 600 °C

Os testes de adsorção/dessorção constaram, basicamente, de três etapas: ajuste do pH, adsorção e dessorção.

Na primeira etapa, ajuste do pH, pesaram-se, em triplicata, 0,3 g dos adsorventes, os quais foram suspensos em 20 mL de $Ca(NO_3)_2$ 0,01 mol L^{-1} para ajuste do pH (relação adsorvente:solução de 1:67). Para isso, utilizaram-se quantidades predeterminadas de HNO_3 a 1 mol L^{-1} e solução saturada de $Ca(OH)_2$, as quais foram calculadas por equações de regressão ajustadas às curvas de titulação obtidas em experimento anterior. Após a adição do ácido ou da base, alternaram-se 12 h de repouso e 12 h de agitação, com as leituras de pH sendo feitas diariamente até se atingir a estabilidade. Considerou-se o pH estável quando a variação da leitura foi menor que 0,2 unidades, o que ocorreu em torno de 5 dias. Todos os experimentos foram conduzidos em $Ca(NO_3)_2$, pois o Ca^{2+} tende a ser o principal cátion básico no

complexo sortivo dos solos e o NO_3^- possui pequena capacidade de formar par iônico com metais em solução.²⁰

Na segunda etapa, adsorção, logo após a estabilização do pH na solução com o adsorvente, adicionaram-se 10 mL da solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 1 mmol L^{-1} (relação adsorvente:solução final de 1:100). As amostras foram mantidas nos tubos de centrifuga por mais 72 h, alternando-se 12 h de agitação e 12 h de repouso, para que se processassem as reações. Em seguida, as amostras foram centrifugadas durante 20 min a 3.000 rpm e o sobrenadante coletado para leitura da quantidade remanescente em solução. A quantidade adsorvida do metal foi calculada pela diferença entre a adicionada e a remanescente na solução de equilíbrio.

Na terceira etapa, dessorção, ao resíduo remanescente da adsorção nos tubos de centrifuga, adicionaram-se 30 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L^{-1} , a fim de promover a dessorção dos elementos-traço adsorvidos. As amostras foram mantidas nos tubos de centrifuga por mais 72 h, alternando-se 12 h de agitação e 12 h de repouso. Em seguida, foram centrifugadas, durante 20 min a 3.000 rpm, sendo o sobrenadante coletado para leitura da quantidade dessorvida. A quantidade dessorvida foi calculada descontando-se a concentração do metal retido na solução de equilíbrio proveniente da adsorção prévia. As leituras das quantidades adsorvidas e dessorvidas foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica de chama e com forno de grafite para as leituras na faixa de concentração em mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tentativa de se usar a lama da mineração de alumínio *in natura* como um substrato, ela foi submetida à análise padrão de fertilidade do solo. Como se pode observar pelos resultados descritos na Tabela 2, este material apresenta algumas características que impossibilitam

Tabela 2. Atributos químicos da lama da mineração de alumínio *in natura*

Atributo ⁽¹⁾	Unidade	Valores médios
pH em água (1:2,5)	-	10,0 ± 0
P (Mehlich-1)	mg dm ⁻³	0,9 ± 0
K (Mehlich-1)	mg dm ⁻³	193,5 ± 3,5
Na (Mehlich-1)	mg dm ⁻³	27526,4 ± 624,5
Ca ⁺² (KCl 1 mol L ⁻¹)	cmol _c dm ⁻³	0,3 ± 0
Mg ⁺² (KCl 1 mol L ⁻¹)	cmol _c dm ⁻³	0,1 ± 0
Al ⁺³ (KCl 1 mol L ⁻¹)	cmol _c dm ⁻³	0 ± 0
Acidez potencial (H + Al) (SMP)	cmol _c dm ⁻³	0,2 ± 0
Soma de bases	cmol _c dm ⁻³	120,6 ± 2,7
CTC efetiva	cmol _c dm ⁻³	120,6 ± 2,7
CTC a pH 7,0	cmol _c dm ⁻³	120,8 ± 2,7
Saturação por bases	%	99,8 ± 0
Saturação por Al	%	0 ± 0
Saturação por Na	%	99,3 ± 0
P remanescente	mg L ⁻¹	3,7 ± 0,3
Zn (Mehlich-1)	mg dm ⁻³	0,1 ± 0
Fe (Mehlich-1)	mg dm ⁻³	2,3 ± 1,8
Mn (Mehlich-1)	mg dm ⁻³	1,0 ± 0,4
Cu (Mehlich-1)	mg dm ⁻³	0,3 ± 0,1

⁽¹⁾ Conforme ref. 16

a sua utilização como substrato na sua forma *in natura*. Alguns atributos químicos, tais como, alto pH e alta concentração de sódio (Na), não permitiriam o desenvolvimento da grande maioria das plantas cultivadas. Além disso, é um material pobre em nutrientes, o que limita ainda mais o seu uso como substrato.

Estudos comprovaram que o pH da lama pode ser reduzido, pela irrigação com água do mar, para aproximadamente 8. Uma outra vantagem observada foi a substituição de Na por Ca, Mg e K, porém, apesar da salinidade ser reduzida, o material permaneceu ainda com uma concentração salina muito elevada.²¹ Esses resultados corroboram o presente trabalho, pois mesmo após ter sido tratada, a lama apresentou restrições para o crescimento da maioria das espécies de plantas, no entanto, isso não inviabiliza seu potencial de uso como adsorvente e amenizante de solos contaminados com elementos-traço.

Com base no resultado do ataque sulfúrico, o teor de óxidos da lama da mineração de alumínio *in natura* foi de 15,76% de SiO_2 , 31,68% de Al_2O_3 , 15,53% de Fe_2O_3 , 3,06% de TiO_2 , 0,20% de P_2O_5 e 3,20% da razão molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Observa-se que o material apresentou aproximadamente o dobro da concentração de Al_2O_3 , quando comparado com Fe_2O_3 e SiO_2 . Estudos efetuados com a lama da mineração de alumínio reportaram o seguinte: 9,58-15,74% de SiO_2 , 17,28-20,39% de Al_2O_3 , 30,45-38,80% de Fe_2O_3 , 4,98-18,80% de TiO_2 e 0,20-0,50% de P_2O_5 .^{3,8,10,22} Nota-se por estes resultados, que o material deste estudo se diferencia daquele descrito na literatura internacional, basicamente pelo seu teor de Fe_2O_3 . Pelo fato de não se conhecer o processo de determinação dos óxidos descritos na literatura internacional, a comparação, às vezes, se torna um tanto quanto subjetiva.

As quantidades semitotais de Cd e Pb dos adsorventes encontram-se na Tabela 3. Nota-se que a lama da mineração de ferro na sua forma *in natura* apresenta valores para Cd e Pb bem menores que os da lama da mineração de alumínio *in natura*. Em geral, as quantidades de Cd e Pb presentes na lama não inviabilizam seu uso como adsorvente. Valores reportados na literatura^{6,8,10} variam de 8,2 a 23,0 mg kg^{-1} para Cd e de 163 a 175 mg kg^{-1} para Pb, indicando que as concentrações encontradas neste estudo são bem menores. A comparação entre os valores torna-se um tanto quanto subjetiva, pois as metodologias usadas pelos autores foram diferentes, apesar de ter sido evidenciada, pela literatura, uma grande variabilidade existente no material.

Tendo-se em mente que as cargas superficiais dos adsorventes desempenham um papel muito importante nas reações de troca que

Tabela 3. Teores semitotais de Cd e Pb nos materiais adsorventes estudados

Adsorvente ⁽¹⁾	Cd ⁽²⁾	Pb ⁽²⁾
	----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----	-----mg kg^{-1} -----
L. F. nat	0,53	6,77
L. A. nat	19,92	69,39
L. A. 0 P	29,84	82,29
L. A. 1000 P	26,46	80,12
L. A. 2000 P	23,12	78,77
L. A. 4000 P	30,14	81,42
L. A. 105 T	40,61	74,19
L. A. 300 T	35,90	71,88
L. A. 600 T	42,62	76,38

⁽¹⁾A identificação dos materiais adsorventes estudados encontra-se na Tabela 1. ⁽²⁾Determinações das quantidades semitotais de metais pelo método USEPA 3051A.

ocorrem nos solos, foi determinado o ponto de carga zero (PCZ) para se ter uma referência da carga líquida da superfície dos adsorventes para um determinado valor de pH (Tabela 4). O adsorvente L.F. nat apresentou maior valor de PCZ quando comparado ao L.A. nat. O pré-tratamento com ácido fosfórico reduziu os valores de PCZ dos adsorventes, provavelmente, devido à adsorção do fosfato, resultando em maior balanço líquido de cargas negativas nas suas superfícies.

Tabela 4. Ponto de carga zero dos adsorventes

Adsorvente ⁽¹⁾	PCZ ⁽²⁾
L. F. nat	6,36
L. A. nat	5,95
L. A. 0 P	4,78 ±0,16
L. A. 1000 P	4,28 ±0,15
L. A. 2000 P	4,34 ±0,12
L. A. 4000 P	4,72 ±0,02
L. A. 105 T	5,30 ±0,28
L. A. 300 T	6,11 ±0,35
L. A. 600 T	5,52 ±0,05

⁽¹⁾A identificação dos materiais adsorventes estudados encontra-se na Tabela 1. ⁽²⁾PCZ – Ponto de carga zero.

O pré-tratamento térmico provocou mudanças nas superfícies dos adsorventes, devido a perdas de determinados elementos em função do aquecimento, o que, conseqüentemente, altera o balanço de cargas da superfície. O PCZ é um importante parâmetro a ser considerado para estes adsorventes, devido a sua constituição oxidada. Os óxidos apresentam caráter anfótero devido às cargas dependentes do pH. Eles podem desenvolver cargas negativas quando o pH do meio for maior que o PCZ e cargas positivas quando o valor de pH estiver abaixo do PCZ.^{14,23}

Dentre os vários constituintes da lama da mineração de alumínio, a sílica, com ponto de carga zero (PCZ) próximo de 2,3, contribui para abaixar o PCZ final da lama, enquanto que o Fe₂O₃, com PCZ próximo de 8,6, contribui para aumentar o PCZ final da lama, sendo reportado na literatura um valor igual a 3,2.³

No que diz respeito à caracterização mineralógica, na Figura 1 podem-se verificar os difratogramas de raios-X dos adsorventes. O difratograma do adsorvente L.F. nat apresentou picos bem evidentes, indicando a presença de hematita, goethita e quartzo. Já os adsorventes L.A. nat; L.A. 105 T e L.A. 300 T apresentaram picos indicando a presença de hematita, goethita, maghemita, quartzo e gibbsita.

Com o pré-tratamento da lama da mineração de alumínio a 600 °C (L.A. 600 T), os picos da gibbsita nos espaçamentos 0,433 e 0,483 nm e o pico da goethita no espaçamento 0,416 nm desapareceram, indicando o efeito do pré-tratamento térmico em alterar a composição mineralógica do material adsorvente. A hematita pode derivar da desidroxilação da goethita a temperaturas abaixo de 600 °C e, durante a desidroxilação, as ligações OH são substituídas por ligações oxigênio e desenvolve-se o compartilhamento de faces entre octaedros.¹³

Determinações feitas na lama da mineração de alumínio com o uso da difração de raios-X evidenciaram a presença de muscovita, hematita, goethita, quartzo, calcita, anatásio, sodalita, gibbsita e maghemita,²⁴ enquanto que outros trabalhos^{8,10} encontraram, como principais constituintes, alumínio na forma de boehmita e gibbsita, hematita, cancrinita, ilmenita, rutilo e quartzo.

Outros trabalhos envolvendo a lama da mineração de alumínio retratam que sua composição mineralógica é muito variável consti-

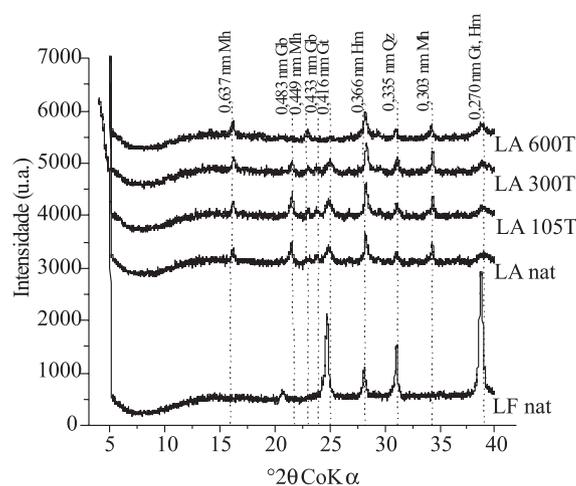


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos materiais adsorventes L.F. nat, L.A. nat, L.A. 105 T, L.A. 300 T e L.A. 600 T, cujas descrições encontram-se na Tabela 1. Os números acima dos picos representam os espaçamentos em nm com seus respectivos minerais: Mh – maghemita, Gb – gibbsita, Gt – goethita, Hm – hematita e Qz – quartzo

tuindo-se de: 10-35% de hematita, 10-30% de alúmino-goethita, 4-40% de sodalita, 2-20% de aluminato tricálcico, 1,5-15% de anatásio/rutilo, 1-10% de calcita, 0-30% de quartzo, 0-20% de boehmita, 0-5% de gibbsita, 0-5% de caulinita, 0-15% de muscovita, 4,60% de cancrinita e 2,50% de diásporo, sendo a bayerita também presente em menores quantidades.^{3,22,25} Também verificaram, por microscopia eletrônica de varredura, que a lama ativada apresentou porosidade e textura da superfície similares às de silicatos de alumínio contendo impurezas tais como ferro.³

Os espectros obtidos pela espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente são apresentados na Figura 2. Analisando-se inicialmente os espectros Mössbauer das amostras naturais L.A. nat e L.F. nat, pode-se constatar que a lama L.A. nat apresenta-se com cristais de menor tamanho de partícula quando comparada à lama L.F. nat, conforme indicado pelo acentuado duplete central observado na Figura 2a. Esse resultado corrobora os dados de difração de raios-X onde ficou evidente o maior grau de cristalinidade do L.F. nat. A literatura sugere que a razão para tal efeito seja a substituição isomórfica de ferro por alumínio na estrutura das fases de ferro.²³

O valor de campo hiperfino, B_{hf}, de 50,4 tesla obtido de um ajuste do espectro da Figura 2a sugere a presença de um sexteto referente à fase maghemita (γ-Fe₂O₃), sendo que as fases hematita (α-Fe₂O₃) e goethita (α-FeOOH) identificadas na difração de raios-X podem estar presentes como partículas muito pequenas dando origem ao duplete central. Por outro lado, a amostra L.F. nat pode ser ajustada com três sextetos de campo hiperfino de 51,8, 39,0 e 35,6 tesla. O valor mais elevado de B_{hf} refere-se à fase hematita e os valores de 39 e 35,6 são referentes à goethita, sendo que existe possivelmente uma fase mais substituída por alumínio resultando no valor de campo de 35,6 tesla.²⁶ Pode-se observar ainda um duplete central pouco pronunciado, podendo ser novamente a goethita altamente substituída por Al ou ainda ferro presente em silicatos, que pode ser comprovado com análises Mössbauer a baixa temperatura, como a do nitrogênio líquido.

Com relação aos espectros Mössbauer da Figura 2b, pode-se observar que os tratamentos a 105 e 300 °C não modificaram significativamente as fases de ferro presentes, sendo detectado apenas o campo hiperfino de 50,4 tesla referente à maghemita, anteriormente detectada no adsorvente L.A. nat. Por outro lado, a amostra tratada a 600 °C (L.A. 600 T) apresentou uma brusca diminuição do duplete central com o aparecimento de 3 sextetos com valores de campo

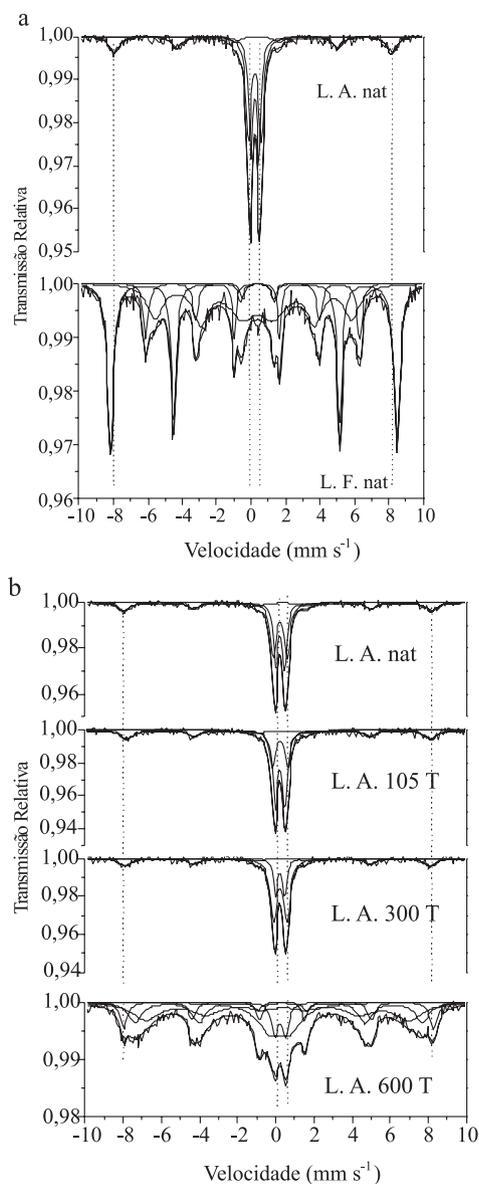
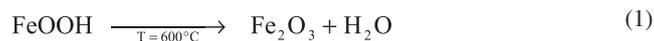


Figura 2. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente dos materiais adsorventes L.F. nat e L.A. nat (a); L.A. nat, L.A. 105 T, L.A. 300 T e L.A. 600 T (b), cujas descrições encontram-se na Tabela 1

hiperfino de 51,4, 46,8 e 42,9 tesla, sendo relacionados à presença de hematita e maghemita, respectivamente. É interessante observar ainda que o aparecimento dos sextetos sugere um aumento no tamanho de partícula pela agregação dos materiais com o tratamento térmico, o que poderá influenciar o processo de adsorção dos íons metálicos em solução.

Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos na difratometria de raios-X, onde ficou evidenciada a desidroxilação da goethita para formação de hematita, de acordo com a Equação 1.



Pode-se notar, em função dos resultados obtidos neste estudo e daqueles descritos na literatura, que o material em estudo apresenta uma composição muito variada com relação aos diversos atributos analisados, o que pode ser atribuído à matéria-prima bauxita e a variações apresentadas no método de extração do alumínio. Essa variação confirma a necessidade de uma ampla caracterização dos materiais de origens distintas (e.g., local, material de origem, tipo de

processamento, entre outros) a serem reutilizados como adsorventes ou amenizantes.

As frações percentuais adsorvidas de Cd e Pb nos materiais adsorventes encontram-se na Figura 3. Pode-se observar que a elevação do pH proporcionou um aumento nas frações percentuais de Cd e Pb adsorvidas. Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos envolvendo a adsorção de Cd e Pb na própria lama da mineração de alumínio e em Latossolos (material com característica oxidada, i.e., semelhante aos adsorventes usados no presente estudo).^{12,27-29}

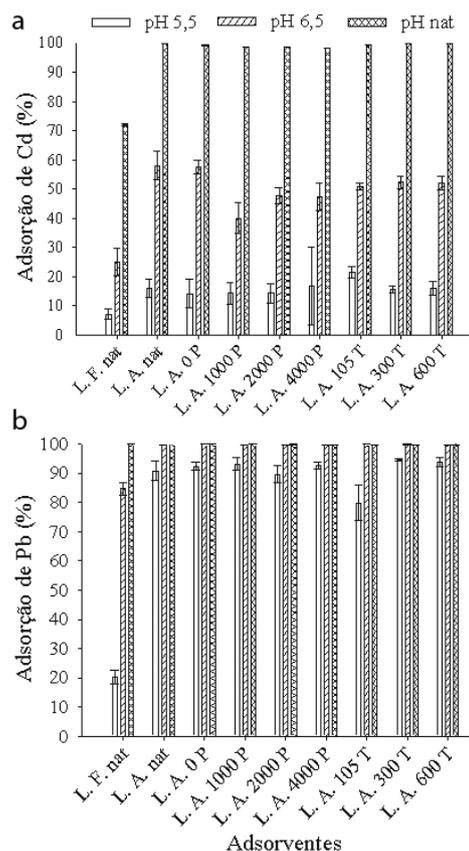


Figura 3. Fração percentual de Cd (a) e de Pb (b) adsorvido [$\text{Metal}_{\text{ads}} = (\text{Metal}_{\text{adsorvido}} / \text{Metal}_{\text{adicionado}}) \times 100$] na L.F. nat, L.A. nat, L.A. 0 P, L.A. 1.000 P, L.A. 2.000 P, L.A. 4.000 P, L.A. 105 T, L.A. 300 T e L.A. 600 T. A descrição dos materiais adsorventes estudados encontra-se na Tabela 1. Os valores de pH da solução de equilíbrio [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹] foram: pH 5,5±0,0; 6,5±0,1 e natural (L.F. nat = 8,0±0,0; L.A. nat = 9,5±0,0; L.A. 0 P = 10,0±0,0; L.A. 1.000 P = 9,8±0,0; L.A. 2.000 P = 9,8±0,0; L.A. 4.000 P = 9,6±0,0; L.A. 105 T = 10,4±0,0; L.A. 300 T = 10,5±0,0; L.A. 600 T = 10,5±0,0). Quantidade total adicionada de cada metal na adsorção = 33,33 mmol kg⁻¹ com relação adsorbente:solução final de 1:100

Os incrementos obtidos na adsorção com o aumento do pH foram bastante evidentes para o Cd (Figura 3a) e para o Pb (Figura 3b). Vale ressaltar que, em pH 6,5, todos os materiais adsorventes, provavelmente, apresentam um balanço de carga líquida negativo, pelo fato do pH estar acima do PCZ, o que favorece a adsorção de metais catiônicos. Pelo fato de ter ocorrido adsorção a pH 5,5 e alguns materiais apresentarem PCZ muito próximo ou abaixo deste valor, pode-se concluir que, provavelmente, não está ocorrendo somente atração eletrostática, mas também adsorção via complexos de esfera interna. Estes resultados evidenciam uma maior afinidade dos adsorventes pelo Pb, quando comparado ao Cd.

A diferença no comportamento desses dois elementos não ocorre somente em função das superfícies adsorventes conforme discutido

em experimentos de adsorção em solos oxídicos, mas também devido às diferenças nas configurações eletrônicas dos próprios metais.³⁰ O Pb apresenta elétrons desemparelhados em sua camada externa, que facilitam as ligações e o compartilhamento dos mesmos. Além do mais, os espaços vazios nos orbitais desse elemento permitem a formação de complexos, o que não é verificado para o Cd.

Estudos envolvendo a influência da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de Cd e Pb retrataram que o Pb é adsorvido predominantemente como complexo de esfera interna, não fazendo parte do complexo de troca e que a adsorção de Cd é típica de reações nas quais há a predominância de formação de complexos de esfera externa.^{31,32}

O adsorvente L.A. nat ou pré-tratado mostrou-se mais promissor em adsorver Cd e Pb, quando comparado com o L.F. nat. Os pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico não proporcionaram aumento nas frações percentuais adsorvidas de Cd e Pb. O pré-tratamento com fósforo de amostras de Latossolos com balanços positivos de cargas em subsuperfície apresentou resultados promissores.¹⁵ Quando se tem em mente a utilização deste material como adsorvente, o fato de não ser preciso um pré-tratamento torna estes resultados interessantes, pois viabiliza as operações e os custos envolvidos numa eventual preparação do material para ser usado como amenzante.

De modo geral, pode-se verificar a superioridade da L.A. nat quando comparada com a L.F. nat com relação à capacidade de adsorção. Trabalhos utilizando a lama da mineração de alumínio como adsorvente de Cd e Zn de soluções aquosas retratam a eficiência deste material como adsorvente.³ Foi verificado também que a concentração de metais na solução dos solos e os fluxos dos mesmos foram diminuídos pela aplicação de 2% de lama vermelha.⁶

Vale ressaltar que, devido ao fato desses adsorventes apresentarem reação alcalina, não só a adsorção, mas também a precipitação dos elementos-traço, devido à formação de carbonatos e hidróxidos, constitui-se numa forma de redução da concentração destes elementos em solução. Estudo da redução da disponibilidade de Cd, Zn e Cu em solo sugere que o mecanismo de ação do calcário e da beringita é, provavelmente, relacionado ao aumento da adsorção de metal e à precipitação de hidróxido e carbonato de metal a um alto valor de pH. No caso da lama, a combinação de mecanismos dependentes e independentes do pH pode ser responsável pela fixação do metal como, por exemplo, possível difusão para a fase sólida ou migração para dentro de microporos.¹²

Além de se constituírem em bons adsorventes, os materiais testados neste trabalho apresentaram também uma boa capacidade de manterem os elementos-traço adsorvidos (Figuras 4). As frações percentuais desorvidas de Cd (Figura 4a) e Pb (Figura 4b) foram reduzidas com o aumento do pH. O Pb foi menos desorvido que o Cd para todos os valores de pH analisados. Contudo, a desorção de Cd e de Pb foi maior quando a adsorção ocorreu em valores de pH mais baixos.

Os adsorventes tenderam a aumentar a percentagem de Cd desorvida a pH natural na seguinte ordem crescente: L.A. nat, L.A. 0 P, L.A. 1.000 P, L.A. 2.000 P e L.A. 4.000 P (Figura 4a). O contrário foi verificado para o pré-tratamento térmico, com valores maiores para L.A. 105 T, seguido do L.A. 300 T e L.A. 600 T. Este comportamento inverso pode ser atribuído ao efeito do pré-tratamento em alterar a superfície dos adsorventes. No caso do pré-tratamento com fósforo, o mesmo altera o balanço de cargas da superfície do adsorvente, fazendo com que ocorra a adsorção não específica ou o complexo de esfera externa, proporcionando maior facilidade de deslocamento dos elementos para a solução de equilíbrio. No caso do pré-tratamento térmico, ocorrem modificações na estrutura do material adsorvente e, neste caso, o novo rearranjo parece manter o Pb mais fortemente adsorvido, propiciando a adsorção via complexo de esfera interna ou

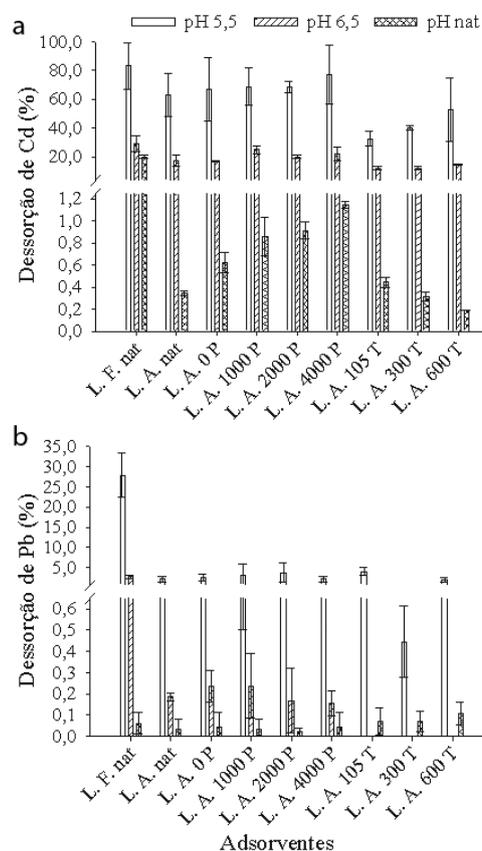


Figura 4. Fração percentual de Cd (a) e de Pb (b) desorvido [$Metal_{desorv} = (Metal_{desorvido} / Metal_{adsorvido}) \times 100$] na L.F. nat, L.A. nat, L.A. 0 P, L.A. 1.000 P, L.A. 2.000 P, L.A. 4.000 P, L.A. 105 T, L.A. 300 T e L.A. 600 T. A descrição dos materiais adsorventes estudados encontra-se na Tabela 1. Os valores de pH da solução de equilíbrio [$Ca(NO_3)_2$, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$] foram: pH $5,5 \pm 0,0$; $6,5 \pm 0,1$ e natural (L.F. nat = $8,0 \pm 0,0$; L.A. nat = $9,5 \pm 0,0$; L.A. 0 P = $10,0 \pm 0,0$; L.A. 1.000 P = $9,8 \pm 0,0$; L.A. 2.000 P = $9,8 \pm 0,0$; L.A. 4.000 P = $9,6 \pm 0,0$; L.A. 105 T = $10,4 \pm 0,0$; L.A. 300 T = $10,5 \pm 0,0$; L.A. 600 T = $10,5 \pm 0,0$). Relação adsorvente:solução final de 1:100

adsorção específica, dificultando que o elemento-traço seja deslocado de volta para a solução.

Provavelmente, uma grande fração desses metais foi realmente adsorvida e não precipitada, senão eles teriam sido deslocados para a solução de desorção mais facilmente.

Considerando, principalmente, os valores de pH natural dos materiais adsorventes em que ocorreu adsorção e desorção ($8,0 \pm 0,0$ a $10,5 \pm 0,0$), tem-se que considerar que na redução da concentração destes elementos na solução de equilíbrio pode ter ocorrido não somente a adsorção, mas também a precipitação, principalmente na forma de carbonatos e hidróxidos de Cd e Pb. As constantes do produto de solubilidade (Kps) (e respectivas solubilidades, entre parênteses) para Cd e Pb na forma de hidróxido e carbonato, são $Cd(OH)_2$, $7,20 \times 10^{-15}$ ($1,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$); $CdCO_3$, $1,00 \times 10^{-12}$ ($1,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$); $Pb(OH)_2$, $1,43 \times 10^{-20}$ ($1,53 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) e $PbCO_3$, $7,40 \times 10^{-14}$ ($2,72 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$).³³

A avaliação do pH e da capacidade de adsorção de metais na lama da mineração de alumínio tratada com água do mar evidenciou que houve redução da alcalinidade para valores seguros, mantendo suas propriedades de adsorver metal. Conforme observado pelos autores, os resultados obtidos na desorção parecem confirmar a hipótese de que os metais adsorvidos não são facilmente trocáveis e removíveis.² Os autores relatam, ainda, que tais resultados são encorajadores

para o uso do subproduto para atividades de remediação e que há a necessidade de um melhor entendimento dos mecanismos de retenção de metais pelo mesmo, em vez de se assumir uma simples co-precipitação como consequência do aumento do pH.

CONCLUSÃO

O subproduto da indústria de alumínio *in natura* apresenta, como características químicas importantes, um alto pH e uma alta concentração de sódio.

O subproduto da indústria de alumínio *in natura* demonstrou ser mais promissor que a lama da mineração de ferro, como adsorvente de Cd e Pb, e os pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico não apresentaram incrementos na adsorção desses metais que justifiquem fazê-los quanto ao uso do subproduto como adsorvente.

A elevação do pH proporcionou um aumento nas frações percentuais de Cd e Pb adsorvidas e os adsorventes apresentaram uma maior afinidade em adsorver Pb.

As frações percentuais desorvidas de Cd e Pb foram reduzidas com o aumento no pH e o Pb foi menos desorvido que o Cd.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG e ALCOA pelo suporte financeiro e concessão de bolsas.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.dnrm.gov.br>, acessada em Julho 2008.
2. Brunori, C.; Cremisini, C.; Massanisso, P.; Pinto, V.; Torricelli, L.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *117*, 55.
3. Gupta, V. K.; Sharma, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3612.
4. Zhu, C.; Luan, Z.; Wang, Y.; Shan, X.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *57*, 161.
5. Lombi, E.; Zhao, F. J.; Wieshammer, G.; Zhang, G.; McGrath, S. P.; *Environ. Pollut.* **2002**, *118*, 445.
6. Lombi, E.; Zhao, F. J.; Zhang, G.; Sun, B.; Fitz, W.; Zhang, H.; McGrath, S. P.; *Environ. Pollut.* **2002**, *118*, 435.
7. Friesl, W.; Horak, O.; Wenzel, W. W.; *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2004**, *167*, 54.
8. Ciccu, R.; Ghiani, M.; Serci, A.; Fadda, S.; Peretti, R.; Zucca, A.; *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 187.
9. Lombi, E.; Hamon, R. E.; Wieshammer, G.; McLaughlin, M. J.; McGrath, S. P.; *J. Environ. Qual.* **2004**, *33*, 902.
10. Bertocchi, A. F.; Ghiani, M.; Peretti, R.; Zucca, A.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *134*, 112.
11. Lombi, E.; Hamon, R. E.; Wieshammer, G.; McLaughlin, M. J.; McGrath, S. P.; *J. Environ. Qual.* **2004**, *33*, 902.
12. Lombi, E.; Hamon, R. E.; McGrath, S. P.; McLaughlin, M. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 979.
13. Kämpf, N.; Curi, N. Em *Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogenéticos e geoquímicos*; Novais, R. F.; Alvarez V., V. H.; Schaefer, C. E., eds.; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Viçosa, 2000.
14. McBride, M. B.; *Environmental Chemistry of Soil*; 1st ed., Oxford University Press: New York, 1994.
15. Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Anderson, S. J.; Lima, J. M.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2004**, *28*, 377.
16. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de métodos de análise de solo*, 2^a ed., Centro Nacional de Pesquisa em Solos: Rio de Janeiro, 1997.
17. Vettori, L.; *Métodos de análise de solos*, 1^a ed., Ministério da Agricultura - Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo: Rio de Janeiro, 1969.
18. United States Environmental Protection Agency; *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods*, Rep. SW-846, Rev. 5., Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington, DC, 1998.
19. Jackson, M. L.; *Soil chemical analysis – advanced course*, 2nd ed., Prentice-Hall: Madison, 1979.
20. Lindsay, W. L.; *Chemical equilibria in soils*, 1st ed., Wiley-Interscience: New York, 1979.
21. Menzies, N. W.; Fulton, I. M.; Morrell, W. J.; *J. Environ. Qual.* **2004**, *33*, 1877.
22. Altundogan, H. S.; Altundogan, S.; Tümen, F.; Memnune, B.; *Waste Manag.* **2000**, *20*, 761.
23. Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides*, 3rd ed., Weinheim-VHC: New York, 2003.
24. Snars, K.; Gilkes, R.; Hughes, J.; *Aust. J. Soil Res.* **2003**, *41*, 1229.
25. Enick, R. M.; Beckman, E. J.; Shi, C.; Xu, J.; *Energy Fuels* **2001**, *15*, 256.
26. Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guarieiro, A. L. N.; Pereira, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 925.
27. Dias, N. M. P.; Alleoni, L. R. F.; Casagrande, J. C.; Camargo, O. A.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2001**, *25*, 297.
28. Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; Lima, J. M.; Costa, E. T. S.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2005**, *29*, 523.
29. Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; Oliveira, L. R.; Lima, J. M.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2001**, *25*, 269.
30. Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Costa, E. T. S.; Lima, J. M.; Marques, J. J. G. S. M.; Figueiredo, L. F. P.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2007**, *31*, 819.
31. Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Oliveira, L. R.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; *Pesq. agropec. bras.* **2001**, *36*, 1077.
32. Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Oliveira, L. R.; Curi, N.; Silva, M. L. N.; *Pesq. agropec. bras.* **2003**, *38*, 737.
33. Lide, D. R.; *Handbook of chemistry and physics*, 80th ed., CRC Press: Boca Raton, 2000.