

**SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE  
ALUMÍNIO NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS  
CONTAMINADAS COM CÁDMIO E  
CHUMBO**

**ENIO TARSO DE SOUZA COSTA**

**2006**

**ENIO TARSO DE SOUZA COSTA**

**SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO NA REMEDIAÇÃO DE  
ÁREAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO E CHUMBO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Professor Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2006

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Costa, Enio Tarso de Souza

Subproduto da indústria de alumínio na remediação de áreas contaminadas com cádmio e chumbo / Enio Tarso de Souza Costa. -- Lavras : UFLA, 2006.  
112 p. : il.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.  
Dissertação (Mestrado) – UFLA.  
Bibliografia.

1. Caracterização química e mineralógica da lama da mineração de alumínio. 2. Pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico. 3. Adsorção e dessorção de Cd e Pb. 4. Amenizantes de solo. 4. Quantidades de Cd e Pb no lixiviado e na matéria seca da parte aérea de *Brachiaria decumbens*. I. Universidade Federal de Lavras.  
II. Título.

CDD-631.64

**ENIO TARSO DE SOUZA COSTA**

**SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO NA REMEDIAÇÃO DE  
ÁREAS CONTAMINADAS COM CÁDMIO E CHUMBO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 22 de março de 2006

Professor Dr. Nilton Curi

Professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira



Professor Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme  
DCS-UFLA  
(Orientador)

LAVRAS  
MINAS GERAIS – BRASIL

A Deus,

pelo dom da vida e

por guiar os meus passos me cobrindo de bênçãos,

OFEREÇO

A minha família,

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso.

A Capes, pela concessão da bolsa de estudos e a Alcoa Alumínio de Poços de Caldas, pelo financiamento do projeto.

Ao meu orientador, Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pelo profissionalismo, competência, ensinamentos, dedicação e, acima de tudo, pela amizade e confiança.

Aos membros oficiais da banca, professor Nilton Curi e professor Luiz Carlos Alves de Oliveira, pelas sugestões e críticas apresentadas à dissertação.

Aos professores Carlos Alberto, Janice Guedes, José Oswaldo, Nilton Curi e Valdemar Faquin, pelo apoio e colaboração na realização dos trabalhos.

Aos professores Geraldo, Maria Aparecida e José Maria, pelo apoio no ingresso ao mestrado.

A todos os outros professores, pelos ensinamentos e empenho na condução das disciplinas.

Aos alunos de iniciação científica, Elton e Guilherme, pela ajuda e dedicação na condução dos experimentos.

As doutoras Larissa, Maria Aparecida e Mari Lúcia, pelos ensinamentos durante a iniciação científica e pela amizade.

Aos amigos de curso, Alessandra, Alexandre, Amauri, Antônio, Barberi, Bruno, Daniela, Fábio, Geila, José Geraldo, Leyser, Maraísa, Paulo e Renato, pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos de república, Fábio, Jalison e Tales, pela boa convivência.

Aos laboratoristas e funcionários, Manoel, Carlos, João, Joyce, Maria Alice, Roberto, Humberto e Leninha, e a todos que contribuíram de alguma forma para a realização dos trabalhos.

Aos meus pais, Bolivar e Maria das Graças, minhas irmãs Elissandra, Emeline e Ellen, cunhados, sobrinhas e afilhados, pelo exemplo, apoio em todos os momentos, dedicação, confiança, carinho, amizade e compreensão.

Aos meus avós paternos, Pedro e Maria (*in memoriam*), meus avós maternos, Antônio e Nedir, meu padrinho João César, tios, tias e primos, pelos conselhos, orientações, apoio, carinho e amizade.

Aos meus amigos Daniela, Fernando, Jardel, Rosane e Vani, pela amizade e companheirismo.

E a Deus, por me permitir todos estes agradecimentos, que marcam o fim de mais uma etapa vencida.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
RESUMO GERAL.....	iv
GENERAL ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução geral.....	2
2 Referencial teórico.....	5
2.1 Subproduto da extração do alumínio.....	5
2.2 Elementos-traço em solo.....	8
2.3 Técnicas de remediação e uso de amenizantes em áreas contaminadas com elementos-traço.....	16
2.4 Tipos e formas de ação dos amenizantes.....	22
3 Referências bibliográficas.....	28
CAPÍTULO 2: Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na adsorção e dessorção de cádmio e chumbo, em sistemas monoelementares.....	33
RESUMO.....	34
ABSTRACT.....	35
1 Introdução.....	36
2 Material e métodos.....	39
3 Resultados e discussão.....	45
3.1 Avaliação da lama da mineração de alumínio como substrato.....	45
3.2 Caracterização química e mineralógica dos adsorventes.....	46

3.3 Adsorção de Cd e Pb.....	53
3.4 Dessorção de Cd e Pb.....	58
4 Conclusões.....	65
5 Referências bibliográficas.....	66
CAPÍTULO 3: Avaliação de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i> como amenizante de um Neossolo e um Latossolo contaminados com cádmio e chumbo.....	69
RESUMO.....	70
ABSTRACT.....	71
1 Introdução.....	72
2 Material e métodos.....	75
3 Resultados e discussão.....	83
3.1 Efeito dos amenizantes sobre o pH e a CE dos lixiviados de solo..	83
3.2 Efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd e Pb nos lixiviados de solo.....	88
3.3 Efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd e Pb na planta e o desenvolvimento da braquiária.....	97
4 Conclusões.....	108
5 Referências bibliográficas.....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS

CE	Condutividade eletrolítica
L.A. nat.	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i>
L.F. nat.	Lama da mineração de ferro <i>in natura</i>
L.A. 0 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 0 mg de fósforo kg <sup>-1</sup> do adsorvente
L.A. 1000 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 1.000 mg de fósforo kg <sup>-1</sup> do adsorvente
L.A. 2000 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 2.000 mg de fósforo kg <sup>-1</sup> do adsorvente
L.A. 4000 P	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i> tratada com 4.000 mg de fósforo kg <sup>-1</sup> do adsorvente
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
L.O.I.	Perda de ignição
LV	Latossolo Vermelho
MSPA	Matéria seca da parte aérea
MSR	Matéria seca de raiz
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
RQo	Neossolo Quartzarênico
SNC n	Solo não contaminado – Neossolo Quartzarênico

SC n	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado
SC n + L.A. 0,25%	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado + 0,25% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n + L.A. 0,50%	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado + 0,50% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n + L.A. 1,00%	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado + 1,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n + L.A. 2,00%	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado + 2,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n + Calc. 0,25%	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado + 0,25% de calcário
SC n + Sil. 0,50%	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado + 0,50% de uma fonte de silício
SC n + Tur. 2,00%	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado + 2,00% de turfa
SNC 1	Solo não contaminado – Latossolo Vermelho
SC 1	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado
SC 1 + L.A. 0,25%	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado + 0,25% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>

SC 1 + L.A. 0,50%	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado + 0,50% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC 1 + L.A. 1,00%	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado + 1,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC 1 + L.A. 2,00%	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado + 2,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC 1 + Calc. 0,25%	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado + 0,25% de calcário
SC 1 + Sil. 0,50%	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado + 0,50% de uma fonte de silício
SC 1 + Tur. 2,00%	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado + 2,00% de turfa

## RESUMO GERAL

COSTA, Enio Tarso de Souza. **Subproduto da indústria de alumínio na remediação de áreas contaminadas com cádmio e chumbo**. 2006. 112 p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.\*

As atividades de mineração aumentam a cada dia, gerando grandes quantidades de resíduos ou subprodutos, despertando o interesse de indústrias e entidades de pesquisa para avaliar o seu potencial de uso benéfico, incluindo como amenizantes de solos contaminados. Dentre os contaminantes do solo, os elementos-traço são muito reconhecidos por causar, em determinadas concentrações e condições, riscos à vida do homem, dos animais e das plantas. O presente trabalho teve como objetivos: i) caracterizar o subproduto da indústria de alumínio, doravante denominado de lama da mineração de alumínio *in natura* (L.A. nat.) e avaliar a sua capacidade em fixar elementos-traço na sua forma *in natura* e após ter sido submetida a pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico, comparando-a com a lama da mineração de ferro *in natura* doravante denominada L.F. nat. e ii) avaliar o efeito da L.A. nat. como amenizante de um Neossolo Quartzarênico (RQo) e um Latossolo Vermelho (LV) contaminado com Cd e Pb, comparando-a com outros amenizantes orgânicos e inorgânicos. O experimento foi conduzido no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Para a caracterização da lama, foram feitas análises de fertilidade, ataque sulfúrico, digestão em forno microondas, difratometria de raios x e testes de adsorção e dessorção de Cd e Pb em sistemas monoelementares. Posteriormente, conduziu-se um experimento em vaso, sob cultivo de *Brachiaria decumbens* em solo contaminado com Cd e Pb, em que foram analisados o pH, a condutividade eletrolítica (CE) e a concentração de Cd e Pb em lixiviados não filtrados e filtrados em membrana de 0,45 µm, bem como a produção de matéria seca de raiz (MSR) e parte aérea (MSPA) e quantidades de Cd e Pb na matéria seca da parte aérea. A L.A. nat. apresentou um alto valor de pH, uma alta concentração de Na e uma mineralogia bastante rica em óxidos. Os pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico não apresentaram incrementos que justifique fazê-los quanto ao uso da lama da mineração de alumínio como adsorvente. A L.A. nat. demonstrou ser mais promissora que a L.F. nat. como adsorvente de Cd e Pb. O incremento das taxas de aplicação do subproduto contribuiu para aumentar o pH dos lixiviados e a aplicação da L.A. nat. a 2,00% reduziu a CE no RQo, enquanto que, no LV a 1,00% e 2,00%, foi verificado efeito inverso. Os teores de Pb diferiram nos lixiviados filtrados e não filtrados e

---

\* Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

os de Cd não. A L.A. nat. favoreceu a MSR e MSPA e reduziu as concentrações de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na MSPA, enquanto o Pb não foi alterado.

## GENERAL ABSTRACT

COSTA, Enio Tarso de Souza. **Remediation of cadmium- and lead-contaminated soils with an aluminum industry by-product.** 2006. 112 p. Dissertation (M.Sc. in Soil Science and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.\*

Mining activities have been increasing each day and generate large amounts of residues or by-products, which have caused a lot of interest by researchers in evaluating their potential use as soil amendments. One of the applications of such amendments is on the remediation of soils contaminated with trace elements, which might pose a threat to animals and plants if present in high concentrations in the environment. The present work had as objectives: i) characterize an aluminum industry by-product and evaluate its adsorption/desorption capacity of Cd and Pb in its *in natura* form and after phosphate and thermal pretreatments, comparing it with an *in natura* iron mining by-product, and, ii) compare the performance of an aluminum industry by-product with that of other organic and inorganic soil amendments in cadmium- and lead-contaminated soils. All experiments were conducted in the Soil Science Department at UFLA (Federal University of Lavras). In the first experiment, the *in natura* Al industry by-product was pretreated either with increasing doses of phosphoric acid (0, 21.5, 43.0, and 86.0 mmol L<sup>-1</sup>; solid:solution ratio of 1:1,5) or thermally at 105, 300, and 600°C and then analyzed for: soil fertility, sulfuric-attack and microwave furnace digestion, zero point of charge, X-ray diffraction. Adsorption and desorption of Cd and Pb were measured in monoelementary systems using 0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as the background solution. Cadmium and Pb were analyzed by either flame or graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. In the second experiment, samples from a sandy and a clayey soil were previously mixed with a polluted soil containing high concentrations of Cd and Pb and then treated with increasing doses - 0, 0.25, 0.50, 1.00, and 2.00% (dry weight basis) - of an Al industry by-product in its *in natura* form. For comparison purposes, additional treatments consisted of: lime, a silicate by-product and turf at a rate of 0.25, 0.50, and 2.00% respectively, as well as the non-contaminated soils. Comparison among treatments were done by evaluation of the root and shoot dry matter production of *Brachiaria decumbens* as well as their Cd and Pb concentrations and the Cd and Pb concentrations, in addition to the pH and the electrolytic conductivity (EC) of 0.45-µm filtered and non-filtered soil leachates. The Al industry by-product presented a high pH as well as a high Na concentration and

---

\* Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

also an oxide rich mineralogy. Pretreatment of the by-product with either phosphate or thermally had no significant effect upon Cd and Pb adsorption/desorption. The *in natura* Al industry by-product performed better than the iron-mining by-product as an Cd and Pb amendment. Increasing the application rates of the *in natura* Al industry by-product caused an increase in pH of the leachates. A 2.00% rate of application of the by-product decreased the EC in the sandy soil whereas a 1.00% and 2.00% application rate increased the EC in the clayey soil. The Pb concentration differed between filtered and non-filtered soil leachates whereas that of Cd did not. The Al industry by-product has favored the root and shoot dry matter production of *B. decumbens* and reduced the latter's Cd concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) while Pb concentration was not significantly altered.

## **CAPÍTULO 1**

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

As atividades de mineração aumentam a cada dia, frente a uma demanda populacional de materiais utilizados para a fabricação de bens indispensáveis para o homem. Muitos são os benefícios que estas trazem para sociedade e para o desenvolvimento do país. Contudo, devem existir critérios muito bem elaborados para a sua exploração e, se tais critérios não forem adotados com retidão, podem ocorrer danos irreparáveis ao ambiente, comprometendo a saúde da população e a vida das gerações futuras.

Dentre os impactos negativos causados por essas atividades, destacam-se a degradação do ambiente por meio do aumento das concentrações de elementos-traço no solo, a geração de grandes quantidades de resíduos e ou subprodutos contendo diversos elementos químicos nas mais variadas concentrações, a destruição das paisagens e vegetações, dentre outros. Como fonte de poluição antropogênica de elementos-traço no solo, podem-se acrescentar, ainda, os aterros sanitários, as atividades industriais e as atividades agrícolas pelo uso de insumos (e.g., calcários, fertilizantes fosfatados, lodo de esgoto, esterco e inseticidas).

Os elementos-traço são reconhecidos por causar, em determinadas concentrações e condições, riscos à vida do homem, dos animais e das plantas. Estes elementos, uma vez presentes na solução do solo, se encontram passíveis de serem absorvidos pelas plantas, contaminando a cadeia trófica, lixiviados e ou erodidos, contaminando os corpos d'água e adsorvidos, ficando retido na matriz do solo e, dessa forma, imobilizados até que sejam desorvidos. Esta é uma das principais formas de atuação dos amenizantes, além da precipitação e complexação.

O solo apresenta, como característica particular, a capacidade de adsorver os contaminantes, atenuando seus efeitos sobre o ambiente. Porém,

ultrapassado seu limite tamponante, torna-se extremamente onerosa e inviável a retirada destes elementos, restando, como alternativas viáveis, as técnicas de remediação com uso de amenizantes orgânicos e inorgânicos e uso de espécies hiperacumuladoras de tais elementos. Uma técnica por si só, muitas vezes, não é eficaz, cabendo aplicá-las em conjunto para se obter melhores resultados.

As entidades de pesquisas têm demandado grandes esforços para avaliar o potencial de resíduos ou subprodutos gerados pelas atividades de mineração como amenizantes de solos. Estes resíduos gerados requerem uma série de critérios para serem utilizados ou descartados. Segundo Guilherme (2004), caso fique comprovado que um determinado material apresenta alguma característica que justifique sua utilização, ou seja, que seus benefícios são superiores aos malefícios, o mesmo será caracterizado como subproduto. Além disso, sua aplicação evitará um passivo ambiental que seria gerado devido ao seu armazenamento, trazendo, ainda, alguma melhoria resultante da sua interação com o meio. Caso contrário, será caracterizado como resíduo e depositado em ambiente fechado, não tendo qualquer tipo de interação com o meio. Neste caso, o solo somente terá a função física de suporte até que se encontre, no futuro, alguma aplicação e, finalmente, ele deixará de ser chamado de resíduo.

Neste contexto, tem-se a lama da mineração de alumínio, gerada em grandes proporções no processamento da bauxita, via Processo Bayer, para extração do alumínio. Segundo Brunori et al. (2005), a produção de uma tonelada de alumina, geralmente, resulta na criação de 1 a 1,5 tonelada de lama. É um material considerado perigoso, devido ao seu alto pH e, portanto, requer alguns cuidados quanto ao seu uso ou descarte. Rica em óxidos de ferro, apresenta alto potencial em fixar elementos-traço e, por isso, tem despertado o interesse em ser testada como amenizante do solo. Porém, poucas informações se têm quanto à eficácia e à longevidade de seu uso.

O presente trabalho teve como objetivos: i) caracterizar o subproduto da indústria de alumínio, doravante denominado de lama da mineração de alumínio *in natura* (L.A. nat.) e avaliar a sua capacidade em fixar elementos-traço na sua forma *in natura* e após ter sido submetida a pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico, comparando-a com a lama da mineração de ferro *in natura* doravante denominada L.F. nat. e ii) avaliar o efeito da L.A. nat. como amenizante de um Neossolo Quartzarênico (RQo) e um Latossolo Vermelho (LV) contaminado com Cd e Pb, comparando-a com outros amenizantes orgânicos e inorgânicos.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Subproduto da extração do alumínio

O alumínio é considerado um elemento importante por estar presente em inúmeras atividades humanas, tais como nos diversos setores industriais (e.g., transporte, construção civil, eletro-eletrônica, petroquímica, metalurgia e outros), além da frequente presença nas nossas vidas (e.g., móveis, eletrodomésticos, utensílios de cozinha, embalagens de alimentos, produtos de higiene, cosméticos, produtos farmacêuticos e outros) (Constantino et al., 2002).

O minério de importância industrial para a obtenção do alumínio metálico e demais derivados do alumínio é denominado bauxita. Este se forma em regiões tropicais e subtropicais, por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos e tem, em sua constituição, um material bastante heterogêneo, contendo algumas impurezas. Segundo Vasan et al. (2001), a bauxita apresenta, em média, na sua composição química, 58,60% de  $Al_2O_3$ , 2,32% de  $Fe_2O_3$ , 2,80% de  $CaO$ , 3,00% de  $SiO_2$  e 2,20% de  $TiO_2$  e, na sua composição mineralógica, 75%-80% de clachite, 10%-15% de goethita, 1%-2% de hematita, 5%-7% de calcita e traços de quartzo (teores com base em peso).

O processo mais importante e usual para a extração do hidróxido e óxido de alumínio da bauxita é denominado Bayer, tendo sido desenvolvido pelo químico alemão Karl Joseph Bayer. O processo se baseia na solubilização do alumínio contido na matéria-prima por meio de uma solução de hidróxido de sódio sobre altas temperaturas e pressões. Como resultado desse processamento, é obtido o óxido de alumínio de alta pureza, na forma de um pó branco e refinado, sendo denominado alumina. Esta, pelo processo de redução, é transformada em alumínio metálico.

Na extração do alumínio por este processo, é gerado um material chamado lama da mineração de alumínio, que vem sendo depositada *in natura*

em lagos artificiais duplamente impermeabilizados com argila compactada e membrana de PVC. Provavelmente, representa o principal problema para a produção de alumina e sua deposição constitui um risco devido à sua natureza cáustica, criando, assim, um grande passivo ambiental devido a enorme quantidade de resíduo gerado. Segundo Brunori et al. (2005), durante todo o refinamento da bauxita para a alumina, estima-se que a produção de uma tonelada de alumina gera, aproximadamente, 1 a 1,5 tonelada de lama. Segundo o mesmo autor, a solução de estocagem é economicamente problemática, devido aos custos elevados para a realização e manutenção da contenção das estruturas e implica em problema ambiental devido ao armazenamento local, por exigir enormes áreas e, principalmente, por colocar em risco todos os organismos vivos devido a sua natureza cáustica. Segundo Santos (2000), no Brasil, uma das formas mais usadas para conter os rejeitos provenientes das usinas de mineração é a estocagem em lagos formados por barragens.

No tocante aos subprodutos e resíduos, suas composições e quantidades geradas e ou extraídas estão fortemente vinculadas à composição de sua matéria-prima, considerando-se também de grande relevância o método do processamento. Segundo Altundogan et al. (2000), a lama da mineração de alumínio apresenta, em média, na sua composição química, 20,39% de  $Al_2O_3$ , 2,23% de CaO, 36,94% de  $Fe_2O_3$ , 10,10% de  $Na_2O$ , 15,74% de  $SiO_2$ , 4,98% de  $TiO_2$ , 0,50% de  $P_2O_5$ , 0,05% de  $V_2O_5$ , 2,04% de  $CO_2$ , 0,08% de S e 8,19% de L.O.I. (perda de ignição 900°C). Na sua composição mineralógica, 32,30% de sodalita, 4,60% de cancrinita, 34,90% de hematita, 2,50% de diaspore, 1,50% de rutilo, 1,20% calcita e bayerita, boehmita, quartzo, anatase e caulinita, presentes em menores quantidades (teores com base em peso). Pode-se observar a grande variabilidade existente com relação a sua composição mineralógica em um estudo conduzido por Enick et al. (2001). Estes autores encontraram de 10%-30% de hematita, 10%-30% de alumino-goethita, 4%-40% de sodalita, 2%-20%

de aluminato tricálcico, 2%-15% de anatase/rutilo, 2%-10% de calcita, 0%-30% de quartzo, 0%-20% de boehmita, 0%-5% de gibbsita, 0%-5% de caulinita e 0%-15% de muscovita.

Em estudos utilizando a lama da mineração de alumínio em colunas para a remoção de Cd e Zn de soluções aquosas, foi constatado que sua composição química apresenta:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 38,80%;  $\text{TiO}_2$ , 18,80%;  $\text{SiO}_2$ , 9,64%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17,28% e  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6,86% com base em peso. A perda de ignição foi 7,34%, com base em peso, a densidade  $2 \text{ g cm}^{-3}$ , a porosidade 0,45% e a área de superfície  $108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . O difratograma de raios x sugere a presença de hematita, cancrinite, goethita, rutilo, anatase e quartzo. A micrografia eletrônica de varredura da lama vermelha ativada revelou claramente a porosidade e a textura da superfície igual à de um silicato de alumínio distribuído com metal constituinte, tal como o ferro. Dentre os vários constituintes da lama da mineração de alumínio estão a sílica e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com pontos de carga zero (PCZ) próximos de 2,3 e 8,6, respectivamente (Gupta & Sharma, 2002).

Estudos adicionais de caracterização da lama da mineração de alumínio revelaram, na sua composição química, a presença de:  $\text{SiO}_2 = 9,58\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,91\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 30,45\%$ ,  $\text{CaO} = 7,77\%$ ,  $\text{MgO} = 0,86\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 12,06\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0,3\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 8,61\%$  e  $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,2\%$ . Com relação à composição de alguns elementos, a mesma apresenta ( $\text{mg kg}^{-1}$ ): Cu = 35, Pb = 163, As = 62, Zn = 506, Zr = 1150, V = 1476, Ba = 206, Cd = 23, Cr = 1237 e Hg = 0,7. Com relação aos outros atributos analisados: L.O.I. (perda por ignição a  $750^\circ\text{C}$ ) = 12,38%, gravidade específica =  $2,77 \text{ g cm}^{-3}$ , área de superfície  $31,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e pH = 10,67. Determinações mineralógicas usando difratometria de raios x revelaram que seus principais constituintes são: alumínio na forma de boehmita e gibbsita, hematita, cancrinite, ilmenita, rutilo e quartzo (Ciccu et al., 2003; Bertocchi et al., 2005). As concentrações de metais ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) da lama da mineração de

alumínio, segundo Lombi et al. (2002b), são 8,2 de Cd, 449 de Cr, 83,9 de Cu, 4.395 de Mn, 246 de Ni, 175 de Pb e 151 de Zn. O valor de pH foi de 10,5.

O pré-tratamento, como forma de melhorar suas características como amenizante e reduzir seu efeito tóxico, constitui-se uma alternativa que tem sido usada. Foi conduzido um experimento com a lama da mineração de alumínio, no qual a mesma foi avaliada de três formas, sendo a primeira a lama sem tratamento, a segunda a lama com adição de 5% de gesso e lixiviada para remoção de sais solúveis e a terceira a lama lixiviada com ácido diluído para remover os sais solúveis. Estes materiais apresentaram, seguindo a mesma ordem descrita anteriormente, valores de pH = 11,68; 8,65 e 7,46; de condutividade eletrolítica ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) = 4,96; 1,04 e 0,74; de P extraído com bicarbonato ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) = 50,1; 38,4 e 65,0; de Fe extraído com ditionito-citrato-bicarbonato (%) = 21,0; 21,2 e 22,8; de Al extraído com ditionito-citrato-bicarbonato (%) = 4,34; 4,61 e 4,61; de Fe oxalato (%) = 0,12; 0,18 e 0,14 e de Al oxalato (%) = 1,49; 1,50 e 1,62 respectivamente. Segundo os autores, as diferenças apresentadas acima forma exclusivamente devido aos tratamentos, pois as lamas pertenciam à mesma amostra. A difração de raios X evidenciou a presença de muscovita, hematita, goethita, quartzo, calcita, anatase, sodalita, gibbsita e maghemita (Snars et al., 2003).

## **2.2 Elementos-traço em solo**

Com o crescente desenvolvimento da agricultura, dos centros urbanos e das atividades industriais e de mineração, a produção de resíduos vem aumentando, os quais podem vir a constituir fontes de contaminação ambiental, devido à possível presença de elevadas concentrações de elementos químicos. Enfatizam-se, nesta gama, os elementos-traço, termo que, segundo Pierzynski et al. (1994) e Sparks (1995), tem sido preferivelmente usado para definir metais

catiônicos e aniônicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que  $1 \text{ g kg}^{-1}$ .

Os elementos-traço podem ser considerados essenciais, do ponto de vista biológico, por participarem de processos vitais em organismos vivos, e.g., Zn, Cu, Se e outros. Existem também aqueles que são considerados deletérios por causarem algum efeito maléfico aos ecossistemas, e.g., Cd, Pb, Hg e outros. Entretanto, em algumas condições, mesmo aqueles considerados essenciais, sob determinadas concentrações e condições em que se encontram, podem vir a causar algum tipo de impactos negativos ao ambiente.

Os elementos-traço podem ser adicionados ao solo devido tanto a ações naturais quanto antropogênicas. As ações naturais compreendem o intemperismo de rochas e minerais, as emissões vulcânicas e outros e a ações antropogênicas, os aterros sanitários, as atividades industriais e de mineração, as aplicações de corretivos, de fertilizantes e de pesticidas, entre outros.

A poluição do solo tem merecido atenção especial nos últimos anos por apresentar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do ambiente (Guilherme, 1999). Os solos possuem características únicas quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), pois se apresentam não apenas como um dreno para contaminantes, mas também como um tampão natural que controla o transporte de elementos químicos e outras substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

As reações que governam a disponibilidade de elementos-traço em solos compreendem adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação (Barrow, 1989). O termo sorção tem sido usado para se referir à adsorção, precipitação e complexação, quando se torna difícil verificar o mecanismo pelo qual está ocorrendo a retenção, o que é bastante comum em solos devido a sua complexidade e a heterogeneidade de fatores correlacionados.

A adsorção é o processo responsável pela acumulação de elementos-traço em solo. Alguns desses elementos-traço podem ser tóxicos, mesmo tendo suas concentrações muito baixas. Ressalta-se que os riscos de contaminação, assim como sua toxicidade, aumentam com o acúmulo na água e no solo (Bradl, 2004). Estudos dos processos de adsorção são de extrema importância para o entendimento de como os elementos-traço são transferidos da fase móvel líquida para a superfície da fase sólida.

A adsorção é um acúmulo de matéria na interface sólido/água e é subentendida em termos de interações intermoleculares entre o soluto e a fase sólida (Sposito, 1984). Este acúmulo constitui-se de diferentes interações: i) reações de complexação na superfície que são basicamente complexos de superfície de esfera interna do íon metal e o respectivo grupo funcional de superfície; ii) interações eletrostáticas nas quais o íon metal forma um complexo de esfera externa a uma certa distância da superfície; iii) expulsão hidrofóbica do complexo metal contendo solutos orgânicos altamente apolares e iv) adsorção surfactante de complexos polieletrólito-metal devido à redução da tensão superficial (McBride, 1994).

A adsorção de elementos-traço em solos é também descrita na literatura por dois mecanismos básicos que são a adsorção específica e a não específica. A primeira é caracterizada por uma reação com uma seletividade maior e uma reversibilidade menor, incluindo a quimiossorção de complexos de esfera interna. Constitui-se uma ligação forte e irreversível do elemento-traço com colóides orgânicos e minerais de carga variável. A segunda, também conhecida como troca de íon, envolve complexo de esfera externa menos seletivo e bastante fraco. Constitui-se um fenômeno eletrostático, no qual cátions da solução são deslocados para perto da superfície do colóide. A troca de cátions é uma forma de complexação de esfera externa com uma ligação covalente fraca entre metais e a superfície do solo carregada. É de natureza irreversível e ocorre

rapidamente, sendo típica de reações que são de difusão controlada e de natureza eletrostática (Reed et al., 1994 in Bradl, 2004).

A adsorção específica pode ser descrita por um modelo de complexação de superfície, o qual define a formação de complexação na superfície como uma reação entre o grupo de superfície funcional e o íon circundante na solução, formando uma unidade estável. Ela é baseada nas reações de adsorção com grupos OH das superfícies do solo que são carregadas negativamente a pH alto. Os cátions adsorvidos se ligam diretamente pelo mecanismo de esfera interna a átomos da superfície. Estas reações dependem do pH e são equivalentes à hidrólise do íon. Em contraste à adsorção, a precipitação de superfície é caracterizada pelo aumento de nova fase que se repete em três dimensões e forma uma rede 3-D (Sposito, 1984). Os metais podem se precipitar como óxido, hidróxido, carbonatos, sulfatos e fosfatos sobre o solo. A precipitação de superfície é, principalmente, uma função do pH e da atividade dos metais e íons presentes em solução.

No intuito de aprimorar os conhecimentos a respeito dos elementos-traço em solos, vários trabalhos têm sido conduzidos com a finalidade de dar aporte à predição dos riscos que os mesmos possam vir a acarretar ao ambiente, bem como auxiliar nas tomadas de decisões com relações aos critérios que terão de ser adotado devido aos problemas decorridos do seu excesso em determinados locais.

Em um experimento utilizando solo contaminado, determinaram-se as concentrações de elementos-traço em diferentes classes de distribuições de tamanho de partículas e constataram a presença de metais em todas as classes de tamanho tendendo a concentrar-se, entretanto, nas frações mais finas (Ciccu et al., 2003). Estas frações, por apresentarem uma maior área superficial específica, podem se comportar como um dreno ou como um estoque, dependendo do tipo de ligação que os elementos estabelecem com sua superfície.

A disponibilidade temporal de elementos-traço foi avaliada por meio do extrator Mehlich 1, em cinco tipos de solos incubados com diferentes doses de composto de lixo. A disponibilidade dos elementos-traço foi afetada em função do teor de argila e de óxidos, além do pH. Este estudo revelou, ainda, que o Cr foi menos afetado que Co, Pb e Cd, no entanto, o comportamento do Co e do Cd foram inversos ao do Pb. Conforme os mesmos autores, os metais Pb e Cr são menos solúveis, ao passo que Ni e Cd são relativamente mais móveis e disponíveis, o que implica em maior risco ambiental. Em relação à textura dos solos, os mais tamponados resistem mais às perdas de metais pelo fato de sua adsorção iônica estar diretamente relacionada ao maior teor de argila, o que foi evidenciado pelos resultados obtidos nos estudos de incubação dos solos com o composto de lixo (Silva et al., 2003).

Estudando a influência da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção/dessorção de Pb em amostras do horizonte A de 17 Latossolos das regiões geográficas do Brasil, Pierangeli et al. (2001c) concluíram que a não variação da quantidade adsorvida com a mudança da força iônica da solução de equilíbrio indica que, na maioria dos Latossolos estudados, o Pb é adsorvido predominantemente como complexo de esfera interna, não fazendo parte do complexo de troca e que pode ser substituído apenas por outras espécies de cátions com maior afinidade para com os constituintes dos solos. Pierangeli et al. (2003), utilizando o Cd em outro trabalho similar ao anterior, concluíram que a capacidade do solo em adsorver Cd, independentemente de seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, diminui em consequência de alterações na força iônica da solução do solo, ou seja, com aumento da força iônica, decresce a adsorção de cádmio, o que é típico de reações onde há a predominância de formação de complexos de esfera externa.

Em um estudo feito por Dias et al. (2001), sobre adsorção de Cd em camadas superficiais e subsuperficiais de dois Latossolos ácidos de diferentes

texturas, com balanço de carga positiva em profundidade, e em um Nitossolo Vermelho eutroférico, observou-se que, com o aumento do pH, houve um expressivo aumento na adsorção de Cd, para todas as amostras. Os horizontes superficiais adsorveram maior quantidade de Cd que os subsuperficiais, sendo este efeito atribuído à maior quantidade de matéria orgânica nos horizontes superficiais. Os valores de adsorção máxima e de afinidade foram correlacionados positivamente com carbono orgânico, capacidade de troca de cátions, retenção de cátion, superfície específica, teor de argila e quantidade de cargas negativas variáveis e permanentes.

O teor total e a capacidade máxima de adsorção de Pb em Latossolos de várias regiões geográficas do Brasil foram determinados por Pierangeli et al. (2001b), tendo os seus valores correlacionados com seus atributos físicos, químicos e mineralógicos. Os Latossolos estudados apresentaram alta capacidade de retenção de Pb (2,115 a 19,465 mg kg<sup>-1</sup>), o que não era de se esperar para solos intemperizados, com mineralogia dominada por caulinita e em menores proporções por óxidos de Fe e Al. Uma grande maioria dos solos apresentou capacidade máxima de adsorção de Pb superior à capacidade de troca de cátions a pH 7, indicando que a adsorção de Pb não ocorreu apenas por meio de atração eletrostática. A capacidade máxima de adsorção apresentou correlação negativa com as relações Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Gt/(Gt + Hm) e correlação positiva com Si e Fe, extraído por ataque sulfúrico, Fe pelo oxalato ácido de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, caulinita e hematita e com os valores de CTC e superfície específica. Pierangeli (2003), em um experimento similar, porém, utilizando o Cd, pôde observar que a capacidade máxima de adsorção de Cd apresentada pelos solos correlacionou-se positivamente com os teores de argila, caulinita, Si, Fe e Al provenientes do ataque sulfúrico, Fe extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato, área superficial específica e matéria orgânica. Com o intuito de avaliar o efeito de três valores de pH (4,5; 5,5 e 6,5)

na adsorção-dessorção de Pb em amostras do horizonte A de 17 Latossolos das regiões geográficas do Brasil, Pierangeli et al. (2001a) concluíram que o aumento no pH promoveu maior retenção de Pb, ocorrendo aumento mais acentuado quando se elevou o pH de 4,5 para 5,5 e que a dessorção foi favorecida quando a adsorção ocorreu em valores de pH mais baixos. Pierangeli et al. (2005), trabalhando com adsorção e dessorção de Cd em um experimento similar ao anterior, concluíram que a elevação do pH aumentou a adsorção de Cd e que a capacidade de troca catiônica e o teor de argila dos solos a pH 5,5 e 6,5 e a superfície específica a pH 6,5 são atributos que correlacionaram-se com sua adsorção. Os mesmos autores concluíram que a matéria orgânica e a superfície específica correlacionaram-se com a dessorção de Cd positivamente em pH 5,5 e teor de argila, gibbsita em pH 6,5 e que a percentagem dessorvida foi mais elevada quando a adsorção ocorreu em pH 5,5.

Efeito de sucessivas aplicações de lodo de esgoto sobre o acúmulo de elementos-traço num Latossolo Amarelo distrófico foi avaliado por Oliveira & Mattiazzo (2001). Estes autores também estudaram o comportamento desses elementos em plantas de cana-de-açúcar e a fitodisponibilidade dos mesmos por meio de extratores químicos e detectaram acúmulos de Cu, Cr, Ni e Zn na camada de 0-0,2 m de solo. As concentrações de Cd e Pb no solo apresentaram-se abaixo do limite de determinação do método analítico, tendo sido menores que  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  para o Cd e  $76 \text{ mg kg}^{-1}$  para o Pb. As concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de plantas de cana-de-açúcar situaram-se abaixo dos limites de determinação do método analítico empregado e, no caldo, a presença de Cd, Cr e Ni esteve abaixo de  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Em estudos conduzidos em casa de vegetação para avaliar o comportamento de espécies herbáceas em relação ao excesso de Cd e Zn no solo contendo diversos gradientes de contaminação, Carneiro et al. (2002) concluíram que a maioria das espécies apresentou redução no crescimento com o

aumento da contaminação do solo. A espécie *Pffafia sp.* foi tolerante à contaminação, crescendo em solo contendo até 90 mg kg<sup>-1</sup> de Cd e 1.450 mg kg<sup>-1</sup> de Zn e contendo teores de Cd na matéria seca da parte aérea e raízes superiores a 100 mg kg<sup>-1</sup>, sendo, por isso, considerada hiperacumuladora de cádmio.

O efeito de doses crescentes de Cd em solução nutritiva no crescimento e na absorção mineral de mudas de duas espécies de eucalipto foi estudado por Soares et al. (2005), que verificaram um efeito negativo acentuado no crescimento das duas espécies com o aumento das doses de Cd na solução nutritiva, inibindo também o desenvolvimento de suas raízes. A dose crítica para reduzir em 10% a matéria seca da parte aérea foi baixa: 2,4 e 1,5 µmol L<sup>-1</sup> para as espécies *Eucalyptus maculata* e *urophylla*, respectivamente. Os níveis de críticos de toxidez na parte aérea foram de 14,5 mg kg<sup>-1</sup>, em *E. maculata* e 10,8 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, em *E. urophylla*. Foi também observado que o Cd reduziu a translocação de Cu em até 24 mg kg<sup>-1</sup>, para o *E. maculata* e 10,8 mg kg<sup>-1</sup>, para o *E. urophylla* e a translocação de Fe caiu, em média, 36% para as duas espécies.

Para avaliar o efeito de Cd e Zn no crescimento de arroz em dois solos que receberam doses crescentes de lodo de esgoto enriquecido com metais, Oliveira et al. (2005) coletaram raízes, folhas e grãos e determinaram a produção de matéria seca e os teores de Cd e Zn. Os autores observaram que elevadas doses de Cd e Zn aplicadas no solo, decorrentes da aplicação do lodo, não tiveram efeito sobre a produção de matéria seca. Os metais se concentraram nas raízes das plantas, apresentando baixa translocação para as folhas. A produção de matéria seca total em todas as doses aplicadas ou, mesmo, na ausência de lodo, se manteve superior no Latossolo Vermelho-Amarelo, quando comparado com o Argissolo Vermelho-Amarelo. Os autores atribuíram este fato aos maiores teores de argila, de óxidos e de matéria orgânica presentes no Latossolo que, provavelmente, permitiram que uma quantidade maior de Cd fosse adsorvida especificamente, diminuindo a disponibilidade e os riscos de toxidez

desses elementos para as plantas. Os resultados do teor de Cd absorvido pelas plantas não foram proporcionais às quantidades adicionadas ao solo, indicando que, com o aumento da dose de lodo, houve maior imobilização do elemento no solo.

### **2.3 Técnicas de remediação e uso de amenizantes em áreas contaminadas com elementos-traço**

Solos contaminados com elementos-traço podem colocar em risco a sustentabilidade do ambiente, pois estes elementos são persistentes e acumulativos, podendo resultar em malefícios aos organismos vivos. Por definição, um solo é considerado contaminado quando as quantidades de um determinado elemento se encontrarem acima das quantidades naturais, passando a ser considerado poluído quando as quantidades, além de estarem acima do normal, causam algum impacto sobre o ambiente.

Os solos, de maneira geral, apresentam, como característica particular, uma alta capacidade de adsorver os contaminantes, atenuando seus efeitos sobre o ambiente. Porém, ultrapassado seu limite tamponante, torna-se extremamente onerosa e inviável a retirada destes elementos, restando como alternativas viáveis as técnicas de remediação com uso de amenizantes orgânicos e inorgânicos e o uso de espécies hiperacumuladoras de tais elementos.

A remediação consiste no emprego de técnicas que visam corrigir ou atenuar os efeitos dos contaminantes evitando a expansão dos mesmos, de modo a garantir a funcionalidade do ecossistema. O termo recuperação tem sido usado para se referir à restauração ou à reabilitação, que significa a retomada de uma área a uma forma e utilização segundo um plano preestabelecido. Enquanto a restauração envolve tratamentos que visam recuperar a estrutura original de um ecossistema, a reabilitação trata de técnicas que buscam o retorno da área a um estado biológico apropriado.

A seleção da técnica de remediação é um processo complexo e específico, devendo levar em conta uma série de fatores. Segundo Ciccu et al. (2003), a escolha da técnica irá se basear no uso futuro que se deseja para a área a ser remediada, seja para uso em atividades industriais ou para uso público, devendo também ser considerada a questão econômica e a questão legal.

Algumas técnicas de remediação podem ser aplicadas tanto no local (*in situ*) como fora do local (*ex situ*) com remoção do material contaminado. Elas se baseiam na estabilização por meio da imobilização do contaminante e na descontaminação pela remoção do contaminante. Existem várias técnicas de remediação, entre elas: a lavagem do solo, a eletrocinética, a vitrificação, a solidificação, a cobertura do solo, a escavação, a fitorremediação e a biorremediação. Segundo Ciccu et al. (2003), existem casos em que a descontaminação é economicamente insustentável por causa da natureza e do grande volume de material a ser manuseado e, deste modo, o uso de técnicas baseadas na adição de substâncias acompanhadas de um estudo de impacto ambiental cabível é aceitável.

Existe uma atual tendência em desenvolver e implementar técnicas *in situ* em que seja possível minimizar os distúrbios na área contaminada. Portanto, quando soluções definitivas para reduzir as concentrações abaixo dos limites legais não forem economicamente e tecnicamente possíveis, então, medidas de segurança são requeridas para assegurar o isolamento da fonte e do contaminante. Isso pode ser alcançado por meios de técnicas de imobilização, usando-se aditivos cabíveis para minimizar o desprendimento do contaminante no ambiente (Bertocchi et al., 2005).

Uma técnica, por si só, muitas vezes não é eficaz, cabendo-nos aplicá-las em conjunto para que se obtenham melhores resultados. Isso é geralmente feito quando se emprega a técnica de fitorremediação, que consiste no uso de plantas e sua microbiota associada, amenizantes do solo e técnicas agrônomicas para

remover, imobilizar ou tornar os contaminantes inofensivos ao ecossistema. A fitorremediação compreende fitodegradação, fitovolatilização, fitoextração, fitoestimulação e fitoestabilização. Na fitoestabilização, tem-se a utilização dos amenizantes mais plantas tolerantes. Dentre os amenizantes utilizados, tem-se: calcário, fosfato, oxihidróxidos de Fe e Mn, lodos de esgoto, esterco, beringita, *steel shots*, silicatos e outros.

O uso de amenizantes do solo tem sido proposto como alternativa de baixo custo para remediação de solos poluídos com elementos-traço. Entretanto, poucas informações estão disponíveis sobre a estabilidade e longevidade dos tratamentos de remediação quando importantes parâmetros do solo (pH, Eh,...) mudam (Lombi et al., 2003). Para efeito de amenização de áreas contaminadas com elementos-traço, seria interessante que o amenizante usado tivesse uma boa capacidade de manter os elementos-traço fortemente adsorvidos e que esses materiais tivessem sua dessorção quase nula. Dessa forma, os mesmos ficariam retidos na fase sólida e, portanto, não estariam disponíveis para serem absorvidos pelas plantas, lixiviados ou erodidos.

Recentemente, vários resíduos industriais têm sido considerados pelo seu potencial como amenizantes para a remediação de solos contaminados (Lombi et al., 2002b). Assim, em uma primeira etapa para uso do resíduo em solos deve-se fazer uma ampla caracterização do mesmo. Dessa forma, uma análise detalhada da composição química do material e a partir de estudos prévios em condições controladas, será possível prever sobre seu potencial de uso como agente mitigador em áreas contaminadas com elementos-traço. Segundo Guilherme (2004), se os resultados forem satisfatórios, ou seja, se os benefícios ficarem comprovados como sendo superiores aos riscos, este material poderá ser considerado como subproduto e o solo atuará como meio interativo. Mas, se for constatada, na caracterização química, alguma possibilidade de risco para o ambiente tal como concentrações muito elevadas de elementos-traço (e.g.:

Pb, Cd, As), o mesmo será disposto em aterros controlados. Então, o solo será considerado como um meio inerte para descarte do resíduo.

Perante alguns resultados de trabalhos utilizando amenizantes, Lombi et al. (2004) sugerem que alguns subprodutos industriais ricos em ferro podem ser usados para a remediação de solos contaminados com elementos-traço. Entretanto, existem significantes diferenças entre materiais, mesmo sendo eles de uma mesma classe de subprodutos, devido a diferenças no tratamento ou no processo usado na indústria ou mesmo na natureza dos minerais. Essas diferenças resultariam em uma grande variabilidade em termos de composição mineralógica dos subprodutos, sendo indispensável uma boa caracterização dos mesmos antes de serem usados.

Existem vários trabalhos sobre o uso da lama da mineração de alumínio, como, por exemplo, produção de camadas cerâmicas, como fundos selantes em locais de rejeito, extração de óxido de titânio e ferro. No entanto, uma interessante aplicação deste material é para remediar locais contaminados e tratar água líquida contaminada com elementos-traço. Sua utilização na forma *in natura* ou após ter sido submetida a algum pré-tratamento adequado que vise melhorar suas características parece ser uma alternativa viável econômica e mais ecologicamente correta. Seu uso também reduz a disposição de rejeitos através da revalorização do resíduo industrial em subproduto (Lombi et al., 2002b).

A lama da mineração de alumínio tem sido utilizada como eficiente adsorvente de elementos-traço. Ela tem sido caracterizada e utilizada em pilhas e colunas de remoção de Cd e Zn de soluções aquosas em uma larga faixa de concentração inicial desses metais (Gupta & Sharma, 2002). Esses autores observaram remoção completa de  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$  em baixas concentrações, enquanto que, em altas concentrações, a remoção foi de 60% a 65% em pH de 4 e 5, respectivamente. Estudos de cinética foram conduzidos para o Cd e Zn, ambos nos mesmos valores de pH usados no experimento anterior, revelando

que a adsorção diminui com o aumento da temperatura, indicando o processo ser exotérmico.

Dois solos, um contaminado por atividades mineradoras e outro pelas aplicações de lodo de esgoto, foram cultivados com nabo (*Brassica napus*) seguido de ervilha (*Pisum sativum*), trigo (*Triticum aestivum*) e alface (*Lactuca sativa*), com a finalidade de avaliar a habilidade da lama da mineração de alumínio em reduzir a mobilidade e a disponibilidade de elementos-traço no solo, comparando-a com o calcário e a beringita (Lombi et al., 2002b). Estes autores puderam concluir que, em ambos os solos, a concentração de elementos-traço na solução do solo e os fluxos de metais foram diminuídos pelos amenizantes. A aplicação de 2% de lama vermelha atuou tão bem quanto a aplicação de 5% de beringita. O tratamento com a lama vermelha causou um aumento na condutividade eletrolítica devido à presença de NaOH neste material.

No mesmo trabalho citado anteriormente, porém, com outros objetivos, Lombi et al. (2002a) procuraram avaliar as respostas de um conjunto de indicadores biológicos, tais como o crescimento de plantas, consumo de metais e o tamanho, a funcionalidade e a diversidade de comunidades microbianas dos solos. Os autores puderam constatar que os três amenizantes reduziram a fitotoxicidade de elementos-traço, aumentando a produção e diminuindo a concentração de metais nas plantas. O tratamento usando lama vermelha também aumentou significativamente a biomassa microbiana do solo. Os sensores microbianos responderam positivamente aos tratamentos de remediação no solo contaminado industrialmente. O calcário teve um efeito positivo na amenização da toxicidade dos metais, entretanto, a longevidade deste efeito pode ser, provavelmente, curto quando comparado com a lama da mineração de alumínio e outros materiais contendo óxidos de Fe e Al, nos quais o processo de fixação pode aumentar com o tempo. Os resultados mostraram que os sistemas

biológicos testados responderam diferentemente à toxicidade dos metais e que um conjunto de indicadores biológicos sempre deve ser usado para avaliar os processos de remediação no solo.

Com o objetivo de avaliar o efeito da lama da mineração de alumínio na lixiviação de elementos-traço, montaram-se 4 colunas de lixiviação contendo, na primeira, solo contaminado com Zn, Cu, Cd e Pb; na segunda, uma mistura de solo contaminado mais cinzas; na terceira, mistura de solo contaminado mais cinzas e lama e, na quarta, uma mistura de solo contaminado mais lama e gesso. O experimento foi conduzido por, aproximadamente, 30 meses e foram feitas medidas de pH e condutividade eletrolítica. Os valores de pH dos lixiviados foram 5-6 para a primeira coluna, diminuindo levemente com o tempo. Já para as colunas contendo lama da mineração de alumínio e ou cinzas, o pH se encontrava acima de 8. A condutividade hidráulica do mesmo também foi alterada, sendo, inicialmente, igual a 4,6; 6,7; 17,1 e 27,8 mS cm<sup>-1</sup> e tendeu, em todos os casos, a diminuir rapidamente para 0,11; 0,16; 0,17 e 0,30 mS cm<sup>-1</sup>. Neste mesmo experimento, os autores determinaram as quantidades de metais nos eluentes e observaram que as mais altas concentrações se encontravam no início e tenderam a diminuir rapidamente nos primeiros dias (Ciccu et al., 2003).

Em um estudo conduzido em casa de vegetação, Friesl et al. (2004) objetivaram determinar os efeitos da lama da mineração de alumínio na labilidade e biodisponibilidade de metais em solo, a produção de biomassa e o consumo de metais para determinar os efeitos da aplicação da lama. Foi possível constatar que a aplicação do material em solo contaminado com elementos-traço pode reduzir as frações de metal lábil em solo e, conseqüentemente, a acumulação, em plantas, de Cd, Ni e Zn, em certos solos. Entretanto, a adição de lama em até 5% com base em peso causou mais desvantagens que vantagens, pois reduziu a labilidade de Cd, Ni, Zn e Pb em solos e diminuiu a acumulação de Cd, Ni e Zn nas plantas de milho, porém, aumentou a labilidade e a solubilidade de As, Cu, Cr e V no

solo. Os autores sugerem que as taxas de aplicação devem ser ajustadas de acordo com as condições de solo (e.g., pH) e, em alguns casos, a remoção de poluentes associado à lama da mineração de alumínio usando colunas de lixiviação pode ser necessária.

Considerando a importância dos efluentes na contaminação de águas subterrâneas, foi conduzido um estudo com colunas de lixiviação, contendo, na primeira coluna, rejeito contaminado de mina; na segunda coluna, rejeito de mina misturado com lama da mineração de alumínio e, na terceira coluna rejeito de mina com cinzas, em um experimento que durou 80 dias, analisando-se neste período, pH, condutividade eletrolítica e elementos-traço. O pH da primeira coluna variou de 1,94 a 3,03, aumentando com o tempo. O pH da segunda coluna variou de 4,8 a 6,9, aumentando nos cinco primeiros dias e mantendo-se constante após isso. O pH da terceira coluna variou de 7,6 a 5,7, diminuindo com o tempo. A condutividade em todas as três colunas diminuiu quando o volume de solução percolante aumentava, variando de 11,13 a 0,6  $\text{mS cm}^{-1}$  na primeira coluna, 12,69 a 0,59  $\text{mS cm}^{-1}$  na segunda coluna e 6,63 a 0,15  $\text{mS cm}^{-1}$  na terceira coluna. Com relação aos elementos-traço, os autores concluíram que ambos os materiais reduziram significativamente o desprendimento de As, Cd, Cu, Pb e Zn no efluente e que a lama da mineração de alumínio mostrou-se mais eficiente em remover As, Pb e Zn, provavelmente, devido à sua melhor capacidade de neutralizar os rejeitos de mina altamente ácidos usados no experimento (Bertocchi et al., 2005).

#### **2.4 Tipos e formas de ação dos amenizantes**

Vários são os tipos de amenizantes e, conseqüentemente, as suas formas de ação na remediação de áreas contaminadas com elementos-traço. Ribeiro-Filho et al. (2001), trabalhando com solo proveniente da área de rejeito de uma unidade de extração e industrialização de zinco, objetivaram avaliar os teores, a

distribuição entre diferentes frações e a disponibilidade de Zn, Cd, Cu e Pb nesse solo, após a incubação por seis meses com diferentes doses de carbonato, gesso, vermicomposto, serragem e solomax. Os autores concluíram que houve alterações sobre a disponibilidade dos metais no solo devido aos efeitos diferenciados dos tratamentos e que o carbonato foi o material mais eficaz em reduzir a disponibilidade dos metais, especialmente de Cd e Zn, para *Mimosa caesalpiniaefolia*.

Para investigar o efeito das mudanças de pH sobre a disponibilidade de elementos-traço em solos tratados com calcário, beringita e lama da mineração de alumínio, foram usadas técnicas de diluição isotópicas modificadas em combinação com procedimentos de acidificação progressiva (Lombi et al., 2003). Estes autores observaram que, embora a grande maioria dos amenizantes do solo seja de natureza alcalina e que o aumento o pH do solo diminua significativamente a disponibilidade de Cd, Zn e Cu, quando o solo é reacidificado, a disponibilidade de metais aumenta e, no caso do calcário e da beringita, essa disponibilidade foi similar à de um solo não tratado para um mesmo pH. Em contraste, a disponibilidade de metais em um solo tratado com lama foi sempre menor que no solo não tratado, em todas as faixas de pH testadas. Esses resultados sugerem que o mecanismo de ação do calcário e da beringita é similar e, 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 da mineração de alumínio, a combinação de mecanismos dependentes e independentes de pH pode ser responsável pela fixação do metal, e.g., possível difusão para a fase sólida ou migração para dentro de microporos.

Com o objetivo de avaliar a possibilidade de usar a lama da mineração de alumínio e ou cinzas para a imobilização de elementos-traço contidos em solos severamente contaminados, Ciccu et al. (2003) encontraram, como resultados de colunas de lixiviação, que pequenas adições de cinzas ou lama da

mineração de alumínio, ou a combinação dos dois, pode reduzir drasticamente os conteúdos de elementos-traço nos lixiviados. Eles atribuíram esse efeito à natureza alcalina dos materiais usados e à coexistência de constituintes potencialmente capazes de adsorver elementos-traço. Porém, quando cinzas e lama são adicionados individualmente, ou seja, sem a combinação dos dois, esse efeito é mais efetivo.

O calcário constitui-se um bom amenizante de solos contaminados com elementos-traço. Estudos foram conduzidos para avaliar o efeito da aplicação de doses de calcário em misturas de solo com proporções crescentes de contaminação por Zn e Cd sobre o crescimento de *Eucalyptus camaldulensis* (Accioly et al., 2004). Estes autores concluíram que a aplicação do calcário reduziu os teores de Cd e Zn extraíveis no solo e beneficiou o crescimento das plantas. Puderam, ainda, constatar os efeitos do calcário sobre a disponibilidade de Cd e Zn, teores na parte aérea e crescimento das plantas, indicando o potencial deste corretivo como agente amenizante da toxidez de Cd e Zn para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* em solos contaminados.

Com a finalidade de avaliar a biodisponibilidade de elementos-traço sobre a biomassa microbiana e o crescimento de plantas, foram utilizados dois lodos do tratamento de água, duas lamas da mineração de alumínio e um gesso vermelho. Estes materiais foram usados como amenizantes de solo contaminado com As e Cu, a uma taxa de 2% com base em peso. Para efeito de comparação, utilizaram um tratamento contendo o solo corrigido com  $\text{Ca(OH)}_2$  para obter um pH similar ao solo tratado com lama da mineração de alumínio (pH próximo de 6) e um solo não tratado (Lombi et al., 2004). Segundo os autores, todos os amenizantes tiveram efeito positivo significativo sobre a biomassa microbiana e o crescimento de plantas, o que pode ser atribuído a um aumento no pH dos solos e a uma diminuição da fitodisponibilidade de Cu e As.

Os mesmos autores relatam, ainda, neste trabalho, que não é correto assumir que elementos-traço associados a colóides móveis estejam biodisponíveis. Essa não labilidade pode ser importante de várias maneiras, devido ao transporte de contaminantes e aos efeitos no ecossistema, porém, é um assunto ainda pouco estudado. Se quantidades significativas de elementos-traço associados a colóides não estiverem em equilíbrio com a solução do solo, então, o transporte de metais através de um meio reativo, tal como o solo, pode ser subestimado. Similarmente, os riscos de elementos-traço associados a colóides sobre a biota aquática podem ser superestimados, uma vez que uma quantidade significativa de metais medidos na solução está, essencialmente, na forma não disponível, desde que não ocorram mudanças na labilidade com o tempo. Os principais fatores que controlam as transformações dos elementos-traço associados a colóides móveis de formas não lábeis para as formas lábeis permanecem ainda não estudados.

Sendo a adsorção/dessorção um dos mecanismos de ação de amenizantes, então, a alteração da carga de superfície dos adsorventes pode resultar em modificação de sua capacidade sortiva. Neste contexto, Pierangeli et al. (2004), trabalhando com adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo nos horizontes A e B de dois latossolos com balanços positivos de cargas no horizonte B e submetidos ou não a pré-tratamento com fósforo, concluíram que o pré-tratamento com fósforo proporcionou aumento na adsorção de Cd, Pb e Cu, sendo um incremento muito maior observado nas amostras do horizonte B dos solos estudados. A quantidade de Pb adsorvida foi maior ou igual ao Cu que, por sua vez, foi muito maior que o Cd. Os autores atribuíram esse efeito ao aumento da carga líquida negativa provocado pela diminuição do ponto salino nulo devido ao tratamento com fósforo. O pré-tratamento com P reduziu a fração de Pb dessorvida, o que não foi verificado para o Cu, porém, a quantidade dessorvida de Cd ficou abaixo do nível de detecção do aparelho. Os autores

propõem que a adição de fosfatos em áreas que estão sujeitas a receber resíduos que contenham Cd, Cu e Pb pode ser efetiva na prevenção da lixiviação e biodisponibilidade destes elementos, ainda que os mecanismos responsáveis pelo aumento na retenção não sejam totalmente conhecidos.

Além da possibilidade de alteração da carga de superfície, com conseqüente efeito sobre a capacidade sortiva, estudos adicionais têm sido propostos com a lama da mineração de alumínio, visando ampliar as possibilidades de uso da mesma como amenizante. A reação da lama da mineração de alumínio com água do mar resulta na neutralização da alcalinidade por meio da precipitação de hidróxidos de Mg, Ca e Al e carbonatos minerais. Uma série de experimentos foi conduzida por Menzies et al. (2004), para avaliar a neutralização da lama da mineração de alumínio pela água do mar. Estes estudos demonstraram que o pH da lama pode ser reduzido pela irrigação com água do mar para, aproximadamente, 8. A irrigação com água do mar também substitui Na por Ca, Mg e K, porém, apesar da salinidade ser reduzida, o material permanece com uma concentração salina muito elevada.

Diferentes testes ecotoxicológicos para avaliar a compatibilidade ambiental e a possibilidade de reutilizar a lama da mineração de alumínio tratada com água do mar para adsorver elementos-traço de água e solo contaminado foram realizados por Brunori et al. (2005). Os resultados obtidos foram satisfatórios para a maioria dos elementos testados, à exceção de vanádio, fluoritas e sulfatos. Além do mais, não houve evidência de efeito ecotoxicológico da lama da mineração de alumínio tratada. A avaliação do pH e da capacidade de adsorção de metais evidenciou que a lama diminuiu a alcalinidade para valores seguros, mantendo suas propriedades de adsorver metal. Adicionalmente, os resultados obtidos na dessorção pareceram confirmar a hipótese de que os metais adsorvidos não são facilmente trocáveis e removíveis. Os autores relatam que tais resultados são encorajadores para uso do

subproduto para atividades de remediação e que necessitam de um melhor entendimento dos mecanismos de apreensão de metais, em vez de uma simples co-precipitação como consequência do aumento do pH.

### 3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; MOREIRA, F. M. S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 775-783, jul./ago. 2004.

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TÜMEN, F.; MEMNUNE, B. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 20, n. 8, p. 761-767, 2000.

BARROW, N. J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soils. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 27, n. 3, p. 475-492, 1989.

BERTOCCHI, A. F.; GHIANI, M.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. **Journal of Hazardous Materials**. 2005. (in press)

BRADL, B. H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 277, n. 1, p. 1-18, Sept. 2004.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 117, n. 1, p. 55-63, Jan. 2005.

CICCU, R.; GHIANI, M.; SERCI, A.; FADDA, S.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 16, n. 3, p. 187-192, Mar. 2003.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 11, p. 1629-1638, nov. 2002.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 490-498, maio/jun. 2002.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Adsorção de cádmio em dois latossolos ácidos e um nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 297-304, abr./jun. 2001.

ENICK, R. M.; BECKMAN, E. J.; SHI, C.; XU, J. Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation. **Energy & Fuels**, Washington, v. 15, n. 2, p. 256-262, Mar./Apr. 2001.

FRIESL, W.; HORAK, O.; WENZEL, W. W. Immobilization of heavy metals in soils by the application of bauxite residues: pot experiments under field conditions. **Journal Plant Nutrition Soil Science**, Weinheim, v. 167, n. 1, p. 54-59, Feb. 2004.

GUILHERME, L. R. G. Poluição do solo e qualidade ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27., 1999, Brasília. **Anais...** Brasília: SBCS, 1999. 1CD-ROM

GUILHEME, L. R. G. Uso do solo como meio de descarte de resíduos orgânicos e industriais. In REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 25.; REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS, 10, SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 8.; REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 5., 2004, Lages. **Palestras...** Lages: SBCS/UEDESC, 2004. 1CD-ROM

GUPTA, V. K.; SHARMA, S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 16, p. 3612-3617, Aug. 2002.

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

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; MCGRATH, S. P.; MCLAUGHLIN, M. J. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 5, p. 979-984, Mar. 2003.

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; WIESHAMMER, G.; MCLAUGHLIN, M. J.; MCGRATH, S. P. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 3, p. 902-910, May/June 2004.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; WIESHAMMER, G.; ZHANG, G.; McGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 445-452, 2002a.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H.; McGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 435-443, 2002b.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: University Press, 1994. 406 p.

MENZIES, N. W.; FULTON, I. M.; MORRELL, W. J. Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 5, p. 1877-1884, Sept./Oct. 2004.

OLIVEIRA, C.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MARQUES, V. S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação de lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 109-116, jan./fev. 2005.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 581-593, jul./set. 2001.

PIERANGELI, M. A. P. **Adsorção de cádmio em Latossolos Brasileiros**. 2003. 127 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; ANDERSON, S. J.; LIMA, J. M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 377-384, mar./abr. 2004.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 523-532, jul./ago. 2005.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 269-277, abr./jun. 2001a.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 279-288, abr./jun. 2001b.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vBrasília, v. 38, n. 6, p. 737-745, jun. 2003.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001c.  
PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Lewis Publishers, Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 313 p.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 495-507, abr./jun. 2001.

SANTOS, D. C. D. **Determinação das propriedades de compressibilidade e permeabilidade do rejeito de bauxita da barragem de Marzagão através de ensaios de laboratório e campo**. 2000. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. MG.

SILVA, F. C.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, A. F.; RAMALHO, A. L. Efeito do período de incubação e de doses de compostos de lixo urbano na disponibilidade de metais pesados em diferentes solos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 3, p. 403-412, mar. 2003.

SNARS, K.; GILKES, R.; HUGHES, J. Effect of soil amendment with bauxite Bayer process residue (red mud) on availability of phosphorus in very sandy soils. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 41, n. 6, p. 1229-1241, 2003.

SOARES, C. R. F. S.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J. G.; MOREIRA, F. M. S. Fitotoxicidade de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 2, p. 175-183, mar./abr. 2005.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, Academic Press, 1995. 267 p.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984. 234 p.

VASAN, S. S.; MODAK, J. M.; NATARAJAN, K. A. Some recent advances in the bioprocessing of bauxite. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 62, n. 1/4, p. 173-186, May 2001. Supplement.

## **CAPÍTULO 2**

### **CARACTERIZAÇÃO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO E SEU USO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SISTEMAS MONOELEMENTARES**

## RESUMO

COSTA, Enio Tarso de Souza. **Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na adsorção e dessorção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares.** 2006. 112 p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.\*

O subproduto obtido da extração de alumínio da bauxita tem sido convertido em um eficiente adsorvente de elementos-traço. Considerando a importância de uma boa caracterização dos adsorventes e das reações de adsorção e dessorção de Cd e Pb, o presente trabalho teve como objetivos: i) caracterizar o subproduto da indústria de alumínio, na sua forma *in natura* e após ter sido submetido ao pré-tratamento com ácido fosfórico e térmico; ii) avaliar a capacidade de adsorção e dessorção de Cd e Pb do subproduto, na sua forma *in natura* e após ter sido submetido aos pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico, comparando-o com a lama da mineração de ferro. O subproduto *in natura* foi pré-tratado com ácido fosfórico a 0; 21,5; 43,0 e 86,0 mmol L<sup>-1</sup> e térmico a 105°C, 300°C e 600°C. Foram realizadas análise padrão de fertilidade de solo, ataque sulfúrico, digestão em forno microondas, ponto de carga zero, difratometria de raios x e testes de adsorção e dessorção com Cd e Pb. Na adsorção, 0,3 g dos adsorventes foram suspensos em 20 mL de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> para ajuste do pH e adicionados 10 mL de solução de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 1 mmol L<sup>-1</sup>. As amostras ficaram reagindo por 72 horas alternando 12 horas de repouso e 12 horas de agitação. Em seguida, elas foram centrifugadas e o sobrenadante foi coletado. Na dessorção, adicionaram-se 30 mL de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> ao resíduo remanescente da adsorção, usando-se o mesmo procedimento anterior. As leituras de Cd e Pb foram feitas em espectrofotometria de absorção atômica de chama e com forno de grafite. Foi constatado que o subproduto apresentou um alto pH, uma alta concentração de Na e uma mineralogia bastante rica em óxidos. Os pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico não apresentaram incrementos que justificassem fazê-los quanto ao uso do subproduto como adsorvente. 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.

---

\* Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

## ABSTRACT

COSTA, Enio Tarso de Souza. **Characterization of an aluminum industry by-product and its use for adsorption/desorption of cadmium and lead in monoelementary systems.** 2006. 112 p. Dissertation (M.Sc. in Soil Science and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.\*

Several industrial by-products have been converted into efficient trace element amendments worldwide. An adequate characterization of the pros and cons of such amendments, as well as of their sorption capacities is necessary prior to using them on soils. The present work aimed to: i) characterize an aluminum industry by-product *in natura* and after phosphate and thermal pretreatments; ii) evaluate the adsorption/desorption capacity of Cd and Pb by this Al industry by-product in its *in natura* form and after the aforementioned pretreatments, comparing it with an *in natura* iron mining by-product. The *in natura* Al industry by-product was pretreated either with increasing doses of phosphoric acid (0, 21.5, 43.0, and 86.0 mmol L<sup>-1</sup>; solid:solution ratio of 1:1,5) or thermally at 105, 300, and 600°C and then analyzed for: soil fertility, sulfuric-attack and microwave furnace digestion, zero point of charge, X-ray diffraction. Adsorption and desorption of Cd and Pb in monoelementary systems were carried out as follows: for the adsorption step, 0.3 g of the by-product were previously suspended in 20 mL of 0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in order to adjust the pH and then reacted with 10 mL of a 1 mmol L<sup>-1</sup> Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> or Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution. The samples were then equilibrated for 72 h (in cycles of 12 h of rest and 12 h of agitation). Afterwards they were centrifuged and the solution removed for metal analysis by either flame or graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. Desorption was performed using 30 mL of 0.01 mol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The Al industry by-product presented a high pH as well as a high Na concentration and also an oxide rich mineralogy. Pretreatment of the by-product with either phosphate or thermally had no significant effect upon Cd and Pb adsorption/desorption. The *in natura* Al industry by-product performed better than the iron-mining by-product as an Cd and Pb amendment.

---

\* Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

## 1 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. Este material tem sido convertido em um eficiente adsorvente de elementos-traço, mas, para isso, é indispensável que se faça uma criteriosa caracterização para evidenciar suas potencialidades e riscos na sua utilização, bem como inferir sobre os possíveis mecanismos que estarão envolvidos nas reações de sorção 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 incomparáveis quando comparado 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 (Kämpf & Curi, 2000). 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 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 (McBride, 1994).

Em um estudo envolvendo a adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo nos horizontes A e B de dois latossolos, apresentado balanço positivo de cargas no horizonte B e submetidos ou não a pré-tratamento com fósforo, foi possível verificar o seu efeito. O 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 para o Pb (Pierangeli et al., 2004).

Considerando a complexidade do sistema solo, em que os elementos não se encontram isolados, mas interagindo entre si, as reações de adsorção em sistemas multielementares, nos quais se estabelece uma competição de um ou mais elementos pelos sítios de ligação, são muito interessantes, pois permitem observar o comportamento dos elementos em conjunto, inferir sobre suas interações nas reações de adsorção e dessorção e simular, com maior proximidade, o que ocorreria no solo. No entanto, as reações de adsorção com elementos em sistemas monoelementares, nos quais não existem competições entre eles pelos sítios de ligações, também são muito importantes para elucidar algumas particularidades que existem em cada elemento.

Considerando 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: i) caracterizar um subproduto da indústria de alumínio (*red mud*), doravante denominado de lama da mineração de alumínio, na sua forma *in natura* (L.A. nat) e após ter sido submetida ao pré-tratamento com ácido fosfórico e térmico e ii) avaliar a capacidade de adsorção/dessorção de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) na 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*, doravante denominada L.E. nat.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Relação Solo-Planta do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Amostras de lama da mineração de alumínio foram coletadas em vários pontos do reservatório na 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. Ressalta-se que foi utilizada a peneira de 1 mm, a fim de se obter uma amostra mais homogênea, devido à presença de partículas formadas durante a secagem do material.

Foram feitos pré-tratamentos com ácido fosfórico e pré-tratamento 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  $L^{-1}$ , que equivaleu a 0; 1.000; 2.000 e 4.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente. Este pré-tratamento foi realizado tendo como solução de fundo  $Ca(NO_3)_2$  5 mmol  $L^{-1}$ . As amostras foram agitadas por 72 horas, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, para que ocorressem as reações de adsorção do fosfato com o adsorvente. Após 72 horas, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 30 minutos e o sobrenadante coletado para leitura de fósforo no colorímetro. Após a coleta do sobrenadante, foram adicionados ao remanescente 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 possível dessorção do fósforo previamente adsorvido. As amostras foram agitadas por mais 12 horas, centrifugadas e retirado o sobrenadante para

leitura de fósforo. Em seguida, o material remanescente, contendo lama e a solução residual da dessorção, foi congelado e liofilizado. O pré-tratamento foi feito em duplicata e, ao final, as amostras foram trituradas em gral, passadas em peneira de 1 mm e misturadas, obtendo-se uma amostra composta para posteriores testes de adsorção e dessorção.

Para o pré-tratamento térmico, pesaram-se 100 g de lama da mineração de alumínio *in natura* em cadinhos de porcelana previamente tarados. Estes foram colocados na mufla nas seguintes temperaturas: 105°C, 300°C e 600°C, durante um tempo de 30 minutos, contados a partir do equilíbrio da temperatura correspondente a cada tratamento. Em seguida, os cadinhos foram colocados para resfriar em dessecador e, após terem atingido as temperaturas ambientes, foram novamente pesados para quantificar a quantidade de água perdida. O pré-tratamento foi feito em duplicata e, ao final, as amostras foram misturadas, obtendo-se uma amostra composta, a qual foi armazenada em dessecador para posteriores testes de adsorção e dessorção.

Como tentativa de avaliar o uso da lama da mineração de alumínio como substrato, foram enviadas amostras do material na sua forma *in natura* e com tamanho correspondente à fração terra fina seca ao ar para análise de fertilidade, segundo método padrão para análise de solo (Embrapa, 1997).

Foi feito, nas mesmas amostras, ataque sulfúrico segundo Vettori (1969) e Embrapa (1997), para a determinação do silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), titânio (Ti) e fósforo (P), expressos nas formas de óxidos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente. A razão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi calculada em função dos valores expressos em percentagens de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 (USEPA, 1998). Para isso, as amostras foram trituradas em gral de ágata, até passarem inteiramente por uma peneira de 0,15 mm. Pesou-se 1 g do material para ser digerido com 10 mL de ácido nítrico concentrado. Após a digestão, estas amostras foram filtradas, sendo adicionados 10 ml de água destilada para lavagem dos resíduos remanescentes no tubo e no filtro. As leituras dos extratos foram feitas usando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama (leituras na faixa de concentração em  $\text{mg L}^{-1}$ ) ou com forno de grafite (leituras na faixa de concentração em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). 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. Para isso, pesaram-se 100 mg do adsorvente e adicionaram-se 25 mL da solução de NaCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , sem a correção do pH. A suspensão foi sonificada até se obter a dispersão de todo o material. Soluções de NaCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  com o pH previamente ajustado com HCl ou NaOH para aproximadamente 1, 3, 5, 7, 9 e 11, foram adicionadas a 2 mL da suspensão sonificada. Em seguida, fez-se a leitura do pH e uma alíquota foi transferida para a célula do aparelho, para leitura da mobilidade eletroforética. Foram tomadas as médias de 20 leituras da mobilidade eletroforética nos respectivos valores de pH 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, com base na

metodologia preconizada por Jackson (1979). O intervalo usado foi de 4 a 40° 20 a velocidade 0,01°20 por segundo, em aparelho Phillips, modelo PW 1830/40, utilizando a radiação cobalto K $\alpha$  com filtro de níquel.

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 foram: lama da mineração de ferro *in natura* (L.F. nat), lama da mineração de alumínio *in natura* (L.A. nat), lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 0 mg kg<sup>-1</sup> de fósforo (P) (L.A. 0 P), lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 1.000 mg kg<sup>-1</sup> de P (L.A. 1.000 P), lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 2.000 mg kg<sup>-1</sup> de P (L.A. 2.000 P), lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 4.000 mg kg<sup>-1</sup> de P (L.A. 4.000 P), lama da mineração de alumínio *in natura* tratada a 105°C (L.A. 105 T), lama da mineração de alumínio *in natura* tratada a 300°C (L.A. 300 T) e lama da mineração de alumínio *in natura* tratada a 600°C (L.A. 600 T). Os testes de adsorção/dessorção constaram, basicamente, de três etapas: i) ajuste do pH, ii) adsorção e iii) dessorção.

Na primeira etapa, ajuste do pH, pesaram-se, em triplicata, 0,3 g dos adsorventes previamente secos ao ar e passados em peneira de 1 mm de diâmetro, os quais foram suspensos em 20 mL de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> para ajuste do pH (relação adsorvente:solução 1:67). Para isso, utilizaram-se quantidades predeterminadas de HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e solução saturada de Ca(OH)<sub>2</sub>, as quais foram calculadas por equações de regressão ajustadas a curvas de titulação obtidas em um experimento anterior. Após a adição do ácido ou da base, alternaram-se 12 horas de repouso e 12 horas 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<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pois o Ca<sup>2+</sup> tende a ser o principal cátion básico no complexo sortivo de solos e o

$\text{NO}_3^-$  possui pequena capacidade de formar par iônico com metais em solução (Lindsay, 1979).

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

$$M_{ads} = \frac{(C_i - C_e) * (V)}{P_s} \quad (1)$$

$$M_{adc} = \frac{(C_i) * (V)}{P_s} \quad (2)$$

$$\%M = \frac{M_{ads}}{M_{adc}} * 100 \quad (3)$$

em que % M é a porcentagem do metal adsorvido pelo solo,  $M_{ads}$  é o metal adsorvido em  $\text{mmol kg}^{-1}$  de solo,  $M_{adc}$  é o metal adicionado em  $\text{mmol kg}^{-1}$  de solo,  $C_i$  é a concentração inicial ( $\sim 0,33 \text{ mmol L}^{-1}$ ) de metal,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio após 72 horas ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) e  $P_s$  é o peso do solo ( $\sim 0,3 \text{ g}$ ) e  $V$  é o volume final ( $\sim 30 \text{ mL}$ ).

Na terceira etapa, dessorção, ao resíduo remanescente da adsorção adicionaram-se 30 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , a fim de promover a dessorção dos elementos-traço adsorvidos. As amostras permaneceram por mais 72 horas,

alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso e, em seguida, foram centrifugadas, durante 20 minutos a 3.000 rpm e o sobrenadante coletado para leitura da quantidade dessorvida. A quantidade dessorvida foi calculada descontando-se o 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  $\text{mg L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Avaliação da lama da mineração de alumínio como substrato

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 1, este material apresenta algumas características que impossibilita utilizá-lo como substrato na sua forma *in natura*. Alguns atributos químicos, tais como, seu alto pH e sua alta concentração de sódio (Na), não permitiriam o desenvolvimento de plantas. Além disso, é um material pobre em nutrientes, o que limita ainda mais o seu uso como substrato.

Menzies et al. (2004), para avaliar a neutralização da lama vermelha pela água do mar, conduziram uma série de experimentos e os resultados 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.

Uma boa alternativa para este material seria usá-lo na remediação de áreas contaminadas, por ele apresentar forte potencial para uso como amenizante de solos contaminados com elementos-traço. 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 de elementos-traço.

Lombi et al. (2004) 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 (Lombi et al., 2003).

TABELA 1 Atributos químicos da lama da mineração de alumínio *in natura*.

Determinação <sup>(1)</sup>	Unidade	Valores médios
pH em água (1:2,5)	-	10,0 ±0
P (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	0,9 ±0
K (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	193,5 ±3,5
Na (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	27526,4 ±624,5
Ca <sup>+2</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	0,3 ±0
Mg <sup>+2</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	0,1 ±0
Al <sup>+3</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	0 ±0
Acidez potencial (H + Al) (SMP)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	0,2 ±0
Soma de bases	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	120,6 ±2,7
CTC efetiva	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	120,6 ±2,7
CTC a pH 7,0	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	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 <sup>-1</sup>	3,7 ±0,3
Zn (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	0,1 ±0
Fe (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	2,3 ±1,8
Mn (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	1,0 ±0,4
Cu (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	0,3 ±0,1

<sup>(1)</sup> Conforme EMBRAPA (1997).

### 3.2 Caracterização química e mineralógica dos adsorventes

Com base no resultado do ataque sulfúrico apresentado na Tabela 2, observa-se que a lama da mineração de alumínio *in natura* apresentou aproximadamente o dobro da concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quando comparado com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, os quais apresentaram valores aproximados. Altundogan et al. (2000) encontraram, para a lama, 15,74% de SiO<sub>2</sub>, 20,39% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 36,94% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,98% de TiO<sub>2</sub> e 0,50% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Gupta & Sharma (2002), também trabalhando com a lama da mineração de alumínio, verificaram que a sua composição química apresentava 9,64% de SiO<sub>2</sub>, 17,28% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38,80% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 18,80% de TiO<sub>2</sub>. Outros estudos efetuados por Ciccu et al. (2003) e Bertocchi et al. (2005) com a lama da mineração de alumínio reportaram o

seguinte: 9,58% de SiO<sub>2</sub>, 17,91% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30,45% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,61% de TiO<sub>2</sub> e 0,2% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nota-se, pois, por estes resultados, que o material deste estudo diferencia-se daquele descrito na literatura mundial, basicamente pelo seu teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pelo fato de não se conhecer o processo de determinação dos óxidos descritos na literatura mundial, a comparação, às vezes, se torna um tanto quanto subjetiva.

TABELA 2 Atributos químicos da lama da mineração de alumínio *in natura* resultante do ataque sulfúrico.

Determinação <sup>(1)</sup>	Lama da mineração de alumínio <i>in natura</i>	
	-----%-----	
SiO <sub>2</sub>	15,76 ±0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,68 ±0	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,53 ±0	
TiO <sub>2</sub>	3,06 ±0,1	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20 ±0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20 ±0	

<sup>(1)</sup> Conforme Vettori (1969) e Embrapa (1997).

As quantidades semitotais de Cd e Pb dos adsorventes encontram-se na Tabela 3. Vale ressaltar que as quantidades são ditas semitotais porque o método USEPA 3051A não extrai os elementos presentes nas estruturas de silicatos. Pelos resultados da 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*. As quantidades de Cd e Pb tenderam a aumentar quando se fez o pré-tratamento com ácido fosfórico, porém, os valores não se alteraram com o aumento das concentrações de fósforo. No pré-tratamento térmico, as quantidades de Pb também aumentaram, porém, os valores ficaram um pouco abaixo do pré-tratamento com ácido fosfórico. Para o

Cd, a tendência foi a mesma que a apresentada para o Pb, porém, as quantidades de Cd no pré-tratamento térmico ficaram maiores que no pré-tratamento com ácido fosfórico. Em geral, as quantidades de Cd e Pb presentes na lama não inviabilizam o seu uso como adsorvente.

TABELA 3 Teores semitotais de Cd e Pb nos adsorventes

Adsorvente <sup>(1)</sup>	Determinação <sup>(2)</sup>	
	Cd ----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----	Pb ----- $\text{mg kg}^{-1}$ -----
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

<sup>(1)</sup> L.F. nat – lama da mineração de ferro *in natura*, L.A. nat - lama da mineração de alumínio *in natura*, L.A. 0 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 0 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 1.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 1.000 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 2.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 2.000 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 4.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 4.000 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 105 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 105°C, L.A. 300 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 300°C e L.A. 600 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 600°C. <sup>(2)</sup> Determinações das quantidades semitotais de metais pelo método USEPA 3051A.

Valores reportados na literatura por Lombi et al. (2002), de 8,2  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cd e 175  $\text{mg kg}^{-1}$  de Pb e por Ciccu et al. (2003) e por Bertocchi et al. (2005), de 23  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cd e 163  $\text{mg kg}^{-1}$  de Pb, sugerem que as concentrações encontradas neste estudo são bem menores. Vale ressaltar que a comparação entre os valores se torna 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.

As cargas superficiais dos adsorventes desempenham um papel muito importante nas reações de troca que ocorrem nos solos, portanto, foram determinados 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). Com base nos valores de PCZ apresentados na Tabela 4, os adsorventes L.S. nat e L.A. 300 T apresentaram os maiores valores de PCZ. Os valores do PCZ dos adsorventes L.A. 0 P; L.A. 1.000 P; L.A. 2.000 P e L.A. 4.000 P, de maneira geral, foram menores, quando comparados com os da L.A. nat. Porém, os adsorventes L.A. 1.000 P e L.A. 2.000 P foram os que apresentaram os valores mais baixos.

Esta redução nos valores do PCZ para os adsorventes pré-tratados com ácido fosfórico, provavelmente, foi devido à adsorção de fósforo, resultando em maior balanço de cargas negativas nas superfícies dos adsorventes. Os adsorventes L.A. 105 T e L.A. 600 T também apresentaram PCZ mais baixo, quando comparado com o da L.A. nat, mas, seus valores foram maiores que os de L.A. 0 P; L.A. 1.000 P; L.A. 2.000 P e L.A. 4.000 P.

O pré-tratamento térmico provoca mudanças nas superfícies dos adsorventes, devido a perdas de determinados elementos em função do aquecimento, o que, conseqüentemente, altera o balanço de carga da superfície. O PCZ é um importante parâmetro a ser considerado para estes adsorventes, devido a sua constituição oxídica. Os óxidos apresentam um caráter anfótero devido às cargas dependentes de 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.

Segundo Gupta & Sharma (2002), 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com PCZ próximo de 8,6, contribui para aumentar o PCZ final da lama que, de acordo com estes autores, foi reportado como sendo igual a 3,2.

TABELA 4 Ponto de carga zero dos adsorventes.

Adsorvente <sup>(1)</sup>	Determinação <sup>(2)</sup>
	PCZ
L. F. <i>in natura</i>	6,36
L. A. <i>in natura</i>	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

<sup>(1)</sup> L.F. nat - lama da mineração de ferro *in natura*, L.A. nat - lama da mineração de alumínio *in natura*, L.A. 0 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 0 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 1.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 1.000 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 2.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 2.000 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 4.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 4.000 mg de P  $\text{kg}^{-1}$  do adsorvente, L.A. 105 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 105°C, L.A. 300 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 300°C e L.A. 600 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 600°C. <sup>(2)</sup> PCZ – Ponto de carga zero.

No que diz respeito à caracterização mineralógica, na Figura 1 pode-se verificar os difratogramas de raios x dos adsorventes. O difratograma do adsorvente L.S. 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.

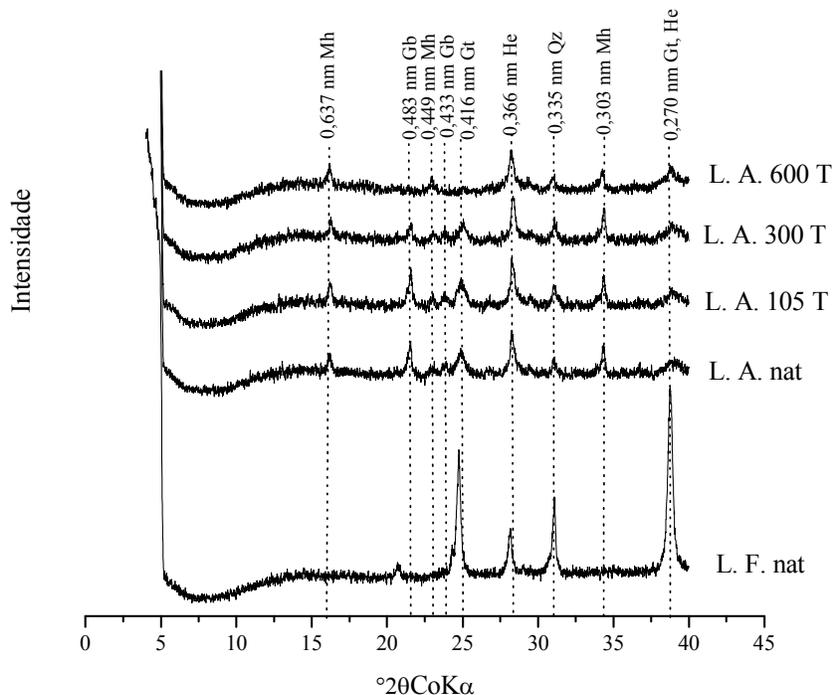


FIGURA 1 Difratoograma de raios x dos adsorventes L.F. nat - lama da mineração de ferro *in natura*, L.A. nat - lama da mineração de alumínio *in natura*, L.A. 105 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 105°C, L.A. 300 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 300°C e L.A. 600 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 600°C. Os números acima dos picos representam os espaçamentos em nm com seus respectivos minerais Mh – maghemita, Gb – gibbsita, Gt – goethita, He – hematita e Qz – quartzo.

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 de 0,416 nm desapareceram, indicando o efeito do pré-

tratamento térmico em alterar a superfície do mineral. Entretanto, o pico da goethita, que coincide com o da hematita a 0,270 nm, ainda permaneceu. Observa-se que, após o pré-tratamento, a L.A. 600 T apresenta, na sua constituição, a presença de hematita, goethita, maghemita e quartzo. A hematita deriva da desidroxilação da goethita a temperaturas abaixo de 600°C e, durante a desidroxilação, as ligações de OH são substituídas por ligações oxigênio e desenvolve-se o compartilhamento de faces entre octaedros (Kämpf & Curi, 2000).

Trabalhos envolvendo a lama da mineração de alumínio retratam que sua composição mineralógica constitui-se de, aproximadamente: 32,30% de sodalita, 4,60% de cancrinita, 34,90% de hematita, 2,50% de diaspore, 1,50% de rutile, 1,20% calcita e bayerita, boehmita, quartzo, anatase e caulinita presentes em menores quantidades (Altundogan et al., 2000). Devido à grande variabilidade que a lama apresenta, Enick et al. (2001) observaram que sua composição mineralógica varia de: 10%-30% de hematita, 10%-30% de alumino-goethita, 4%-40% de sodalita, 2%-20% de aluminato tricálcio, 2%-15% de anatase/rutilo, 2%-10% de calcita, 0%-30% de quartzo, 0%-20% de boehmita, 0%-5% de gibbsita, 0%-5% de caulinita e 0-15% de muscovita.

Estudos, também envolvendo a lama da mineração de alumínio, constataram a presença de hematita, cancrinita, goethita, rutile, anatase e quartzo (Gupta & Sharma, 2002). Esses autores também verificaram, por micrografia eletrônica de varredura, que a lama ativada revelou claramente a porosidade e a textura da superfície igual à de um silicato de alumínio distribuído com metal constituinte, tal como o ferro.

Determinações feitas por Snars et al. (2003) envolvendo a lama da mineração de alumínio com o uso da difração de raios x evidenciaram a presença de muscovita, hematita, goethita, quartzo, calcita, anatase, sodalita, gibbsita e maghemita, enquanto que Ciccu et al. (2003) e Bertocchi et al. (2005)

encontraram, como seus principais constituintes, alumínio na forma de boehmita e gibbsita, hematita, cancrinita, ilmenita, rutilo e quartzo.

Pode-se notar, em função dos resultados obtidos neste estudo e daqueles descritos na literatura, que o material apresenta uma composição muito variada com relação aos diversos atributos analisados, o que pode ser atribuído à matéria-prima bauxita e a variações apresentada no método de extração do alumínio. Portanto, deve-se fazer uma ampla caracterização do material a ser usado como adsorvente.

### **3.3 Adsorção de Cd e Pb**

As frações percentuais adsorvidas de Cd e Pb nos adsorventes encontram-se nas Figuras 2 e 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 (Dias et al., 2001; Lombi et al., 2003; Pierangeli et al., 2005) e Pb (Pierangeli et al., 2001a).

Os incrementos obtidos na adsorção de Cd com o aumento do pH de 5,5 para 6,5 e de 6,5 para os valores de pH naturais, foram bastante evidentes para o Cd, enquanto que, para o Pb, somente um pequeno incremento foi observado, quando se elevou o pH de 5,5 para 6,5, sendo que neste pH a percentagem adsorvida estava próxima de 100%, com exceção do L.S. nat. Contudo, a percentagem de Pb adsorvido a pH 5,5 superou a de Cd a pH 6,5.

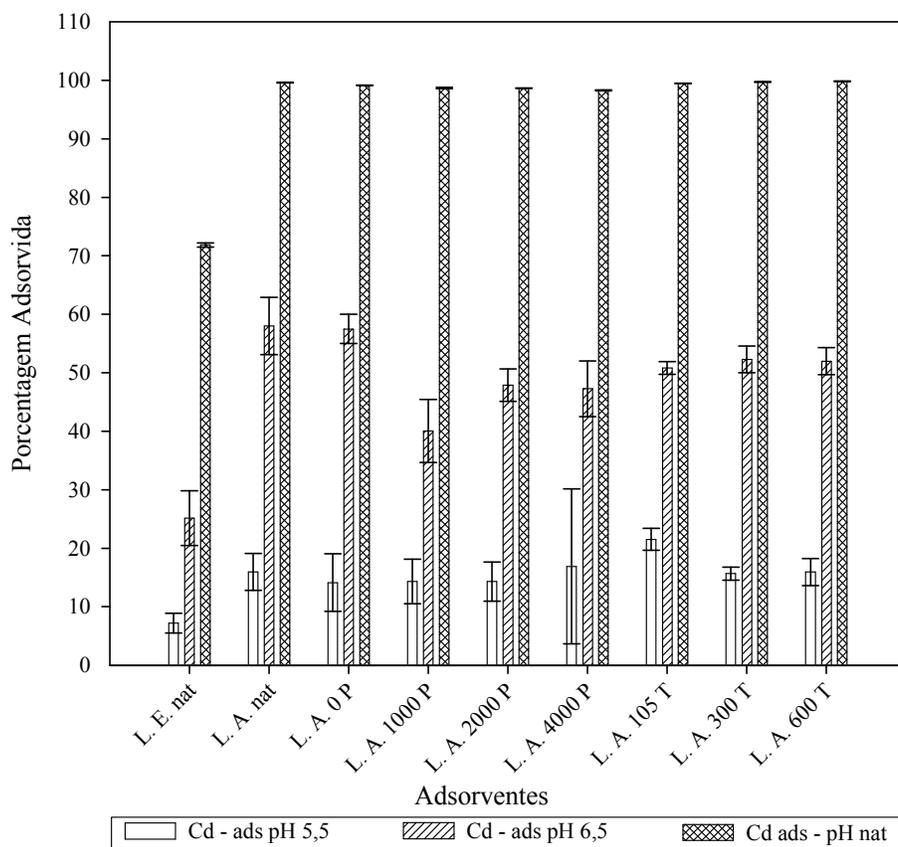


FIGURA 2 Fração percentual de Cd adsorvido [ $Cd_{\%ads} = (Cd_{adsorvido}/Cd_{adicionado}) \times 100$ ] na L.F. nat - lama da mineração de ferro *in natura*, L.A. nat - lama da mineração de alumínio *in natura*, L.A. 0 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 0 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 1.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 1.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 2.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 2.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 4.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 4.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 105 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 105°C, L.A. 300 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 300°C e L.A. 600 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 600°C. Os valores de pH da solução de equilíbrio [ $Ca(NO_3)_2$  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 adsorvente:solução final de 1:100.

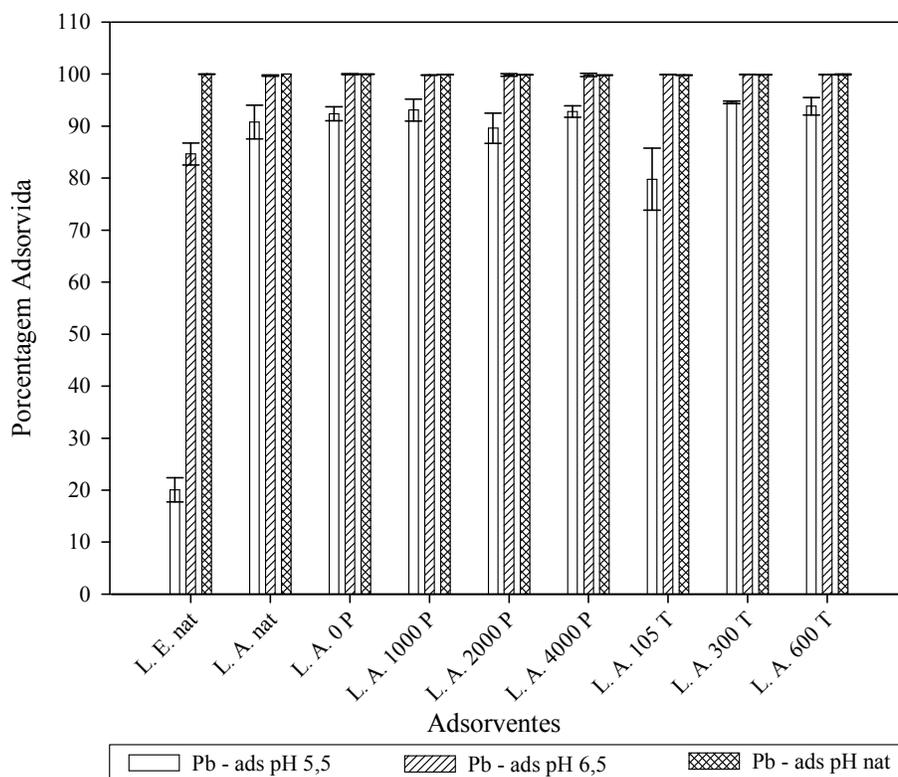


FIGURA 3 Fração percentual de Pb adsorvido [ $Pb_{\%ads} = (Pb_{adsorvido}/Pb_{adicionado}) \times 100$ ] na L.F. nat - lama da mineração de ferro *in natura*, L.A. nat - lama da mineração de alumínio *in natura*, L.A. 0 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 0 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 1.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 1.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 2.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 2.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 4.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 4.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 105 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 105°C, L.A. 300 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 300°C e L.A. 600 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 600°C. Os valores de pH da solução de equilíbrio [ $Ca(NO_3)_2$  0,01 mol  $L^{-1}$ ] foram: pH 5,5±0,1; 6,5±0,1 e natural (L.F. nat = 8,0±0,0; L.A. nat = 10,0±0,0; L.A. 0 P = 9,5±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 adsorvente:solução final de 1:100.

Vale a pena ressaltar que, em pH 6,5, todos os materiais, provavelmente, apresentam um balanço carga líquida negativo, pelo fato do pH estar acima do PCZ, o que favorece a adsorção de metais catiônicos, como no caso do Cd e do Pb. 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 uma simples atração eletrostática e sim adsorção específica. Estes resultados evidenciam uma maior afinidade dos adsorventes pelo Pb, quando comparado ao 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 (Pierangeli et al., 2001b) e que a adsorção de Cd é típica de reações nas quais há a predominância de formação de complexos de esfera externa (Pierangeli et al., 2003).

O adsorvente L.A. nat ou pré-tratado mostrou-se mais promissor em adsorver Cd e Pb, quando comparado com o L.S. nat. Os pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico não proporcionaram aumento nas frações percentuais adsorvidas de Cd e Pb. Estes resultados são bastante interessantes quando se tem em mente a utilização deste material como adsorvente, pois, o fato de não ser preciso um pré-tratamento, viabiliza as operações e o custo envolvidos numa eventual preparação do material para ser usado como amenizante.

A adsorção Cd, Cu e Pb em amostras de dois Latossolos com balanços positivos de cargas no horizonte B e submetidos ou não a pré-tratamento com fósforo, mostrou-se promissora. Os autores consideram que, pelo fato da quantidade adsorvida de Cd, Cu e Pb ter sido maior em amostras pré-tratadas com fósforo, a adição de fosfatos em áreas contaminadas por estes elementos pode ser efetiva na prevenção da lixiviação e biodisponibilidade dos mesmos (Pierangeli et al., 2004).

Os materiais não apresentaram diferenças entre nas porcentagens de Cd adsorvidas a pH 5,5 e no pH natural, com exceção do ocorrido para L.F. nat (Figura 2). As diferenças entre os adsorventes ocorreram no valor de pH 6,5. Neste valor, a L.A. nat e L.A 0 P apresentaram as maiores porcentagens de Cd adsorvidas, enquanto a L.F. nat apresentou os menores valores, seguida da L.A. 1.000 P e dos demais adsorventes testados (L.A. 2.000 P; L.A. 4.000 P; L.A. 105 T; L.A. 300 T e L.A. 600 T), os quais não diferiram entre si.

Com relação ao Pb, os adsorventes não apresentaram diferenças entre eles quanto às porcentagens adsorvidas no pH 6,5 e no pH natural, com exceção da L.F. nat, que foi inferior a pH 5,5 e 6,5 (Figura 3). As porcentagens de Pb adsorvidas a pH 5,5 pelos adsorventes L.A. nat; L.A. 0 P; L.A. 1.000 P; L.A. 2.000 P; L.A. 4.000 P; L.A. 300 T e L.A. 600 T não diferiram entre si e foram superiores àquelas da L.A. 105 T. Os adsorventes 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 pH 5,5 adsorveram o equivalente de Pb, em percentual, ao verificado para a L.S. nat a pH 6,5. Isso retrata a menor afinidade da L.F. nat pelo Pb, quando comparada com os demais adsorventes.

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 com uma larga faixa de concentração inicial desses metais retratam a eficiência do material em adsorver tais elementos. Foi verificada a remoção completa de  $Cd^{+2}$  e  $Zn^{+2}$  em baixas concentrações, enquanto que, em altas concentrações, a remoção foi de 60% a 65% em pH de 4 e 5, respectivamente (Gupta & Sharma, 2002).

Em trabalhos utilizando solos contaminados pelas aplicações de lodo de esgoto, a eficiência a lama da mineração de alumínio foi comparada com a do calcário e da beringita, com relação à mobilidade e a disponibilidade de

elementos-traço em solo. Foi verificada, em ambos os solos, que a concentração de elementos-traço na solução do solo e os fluxos de metais foram diminuídos pelos amenizantes e que a aplicação de 2% de lama vermelha atuou tão bem quanto a aplicação de 5% de beringita (Lombi et al., 2002).

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 em solução. Em um trabalho no qual o efeito das mudanças de pH sobre a disponibilidade de elementos-traço foram avaliados por meio de técnicas de diluição isotópicas modificadas em combinação com procedimentos de acidificação progressiva, foi possível sugerir mecanismos de ação do calcário, beringita e lama da mineração de alumínio, quando adicionados ao solo. Lombi et al. (2003) observaram que, ao reacidificar o solo, a disponibilidade de Cd, Zn e Cu foi similar a de um solo não tratado para o mesmo valor de pH. Porém, no solo tratado com lama, foi verificado que a disponibilidade foi sempre menor em todas as faixas de pH testado. Esses resultados sugerem que o mecanismo de ação do calcário e da beringita é similar e, 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 de pH pode ser responsável pela fixação do metal, e.g., possível difusão para a fase sólida ou migração para dentro de microporos.

### **3.4 Dessorção de Cd e Pb**

Além de se constituírem em bons adsorventes, os materiais testados neste trabalho apresentaram também uma boa capacidade de manterem os elementos-traço adsorvidos (Figura 4 e 5). As frações percentuais dessorvidas de Cd e Pb reduziram com o aumento no pH. O Pb foi menos dessorvido que o Cd

para todos os valores de pH analisados. Contudo, a dessorção de Cd e de Pb foi maior quando a adsorção ocorreu em valores de pH mais baixos.

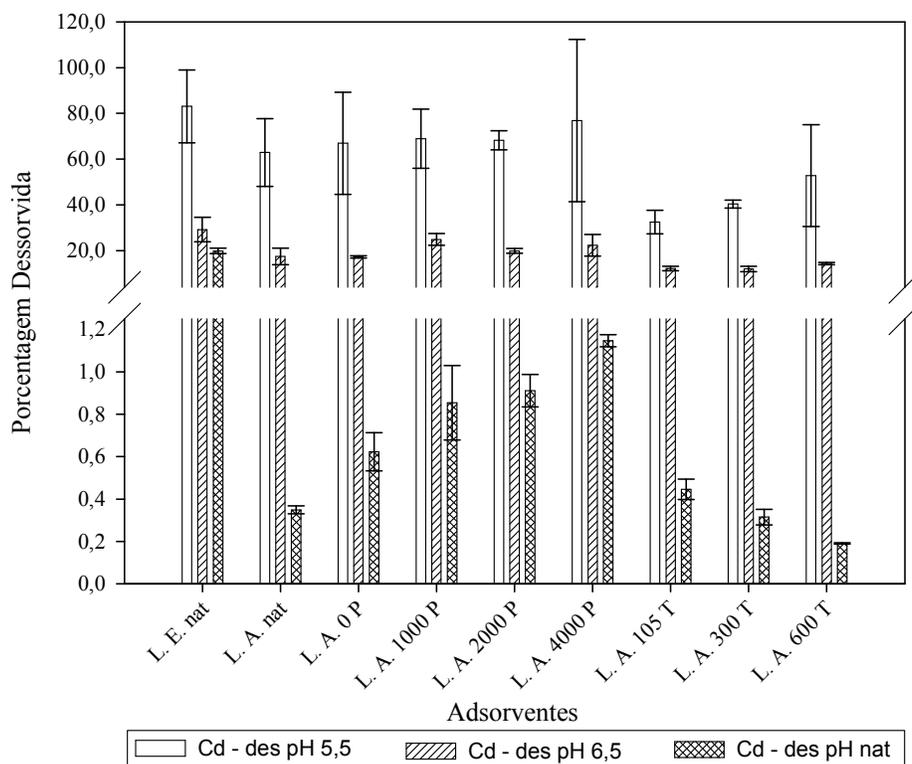


FIGURA 4 Fração percentual de Cd dessorvido [  $Cd_{\%des} = (Cd_{dessorvido}/Cd_{adsorvido}) \times 100$  ] na L.F. nat - lama da mineração de ferro *in natura*, L.A. nat - lama da mineração de alumínio *in natura*, L.A. 0 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 0 mg de P kg<sup>-1</sup> do adsorvente, L.A. 1.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 1.000 mg de P kg<sup>-1</sup> do adsorvente, L.A. 2.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 2.000 mg de P kg<sup>-1</sup> do adsorvente, L.A. 4.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 4.000 mg de P kg<sup>-1</sup> do adsorvente, L.A. 105 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 105°C, L.A. 300 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 300°C e L.A. 600 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 600°C. Os valores de pH da solução de equilíbrio [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>] 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). Relação adsorvente:solução final de 1:100.

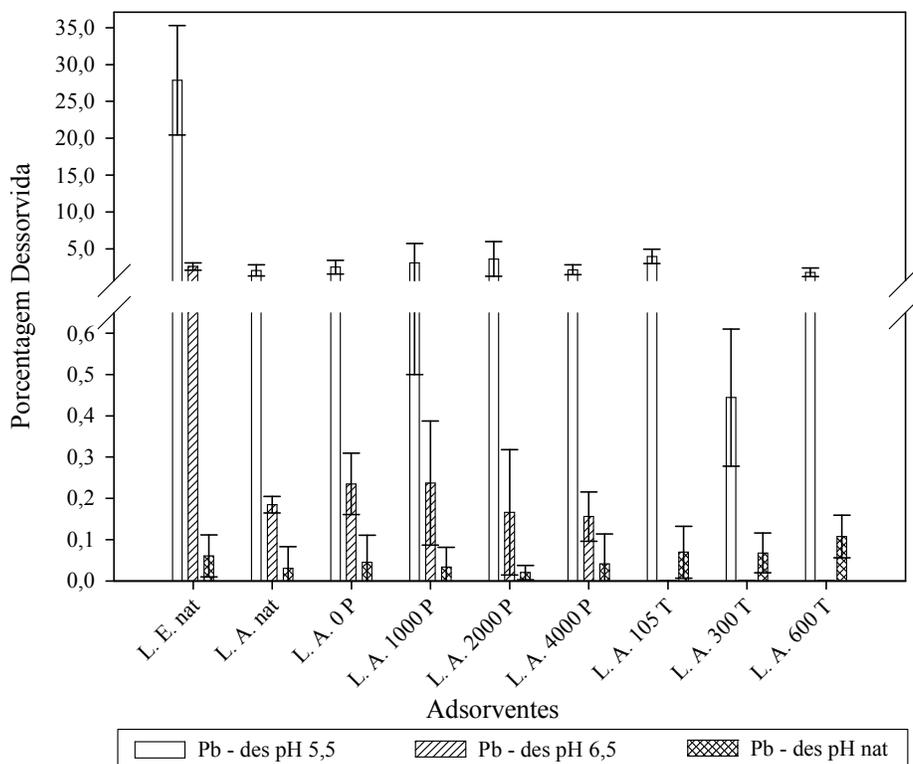


FIGURA 5 Fração percentual de Pb dessorvido [  $Pb_{\%des} = (Pb_{dessorvido}/Pb_{adsorvido}) \times 100$  ] na L.F. nat - lama da mineração de ferro *in natura*, L.A. nat - lama da mineração de alumínio *in natura*, L.A. 0 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 0 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 1.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 1.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 2.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 2.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 4.000 P - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada com 4.000 mg de P  $kg^{-1}$  do adsorvente, L.A. 105 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 105°C, L.A. 300 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 300°C e L.A. 600 T - lama da mineração de alumínio *in natura* tratada termicamente a 600°C. Os valores de pH da solução de equilíbrio [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>] 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). Relação adsorvente:solução final de 1:100.

Os adsorventes não diferiram muito quanto aos valores percentuais dessorvidos a pH 5,5 e 6,5 para o Cd e pH 5,5 para o Pb, com algumas exceções para L.F. nat e L.A. 300 T. O adsorvente L.F. nat apresentou maior percentual de Cd dessorvido a pH natural e maior percentual para o Pb a pH 5,5; enquanto que a L.A. 300 T apresentou menor percentual a pH 5,5. Os adsorventes diferiram um pouco mais quanto às porcentagens dessorvidas para o Cd a pH natural e para o Pb a pH 6,5. Estes resultados sugerem que os adsorventes demonstraram ter mais afinidade com o Pb do que com o Cd, devido aos maiores percentuais dessorvidos encontrados para o último.

Os adsorventes tenderam a aumentar a porcentagem de Cd dessorvida a pH natural na seguinte ordem crescente: L.A. nat , L.A. 0 P, L.A. 1.000 P, L.A. 2.000 P, L.A. 4.000 P (Figura 4). O contrário foi verificado para o pré-tratamento térmico, que foi maior 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 complexo de esfera externa, proporcionando maior facilidade do desprendimento dos elementos para a solução. No caso do pré-tratamento térmico, ocorrem modificações na estrutura e, neste caso, o novo rearranjo proporcionou maior afinidade em manter o Pb mais fortemente adsorvido, ocorrendo a adsorção de complexo de esfera interna ou adsorção específica, impedindo que o mesmo fosse menos desprendido de volta para a solução.

O adsorvente L.F. nat não apresentou diferenças na porcentagem de Cd dessorvida a pH 6,5 e natural, tendo a sua porcentagem dessorvida para o último valor de pH mencionado sido maior quando comparado com os outros adsorventes para o mesmo valor de pH. O menor valor na porcentagem de Cd dessorvida foi observado para o L.A. 600 T, seguido do L.A. 300 T, que não

diferiu do L.A. nat. Com base nos dados da Figura 5, pode-se observar que os adsorventes L.A. 105 T, L.A. 300 T e L.A. 600 T a pH 6,5, foram os que menos desorveram o Pb, sendo seus valores considerados igual a 0, por estarem abaixo do limite de detecção do aparelho. Para os outros adsorventes, nos valores de pH estudados, não existe uma tendência muito clara, devido à variabilidade dos dados (representada pelo tamanho das barras de erro). Esses resultados reforçam ainda mais a eficiência do adsorvente L.A. nat em capturar Cd e Pb e de manter estes elementos retidos, principalmente no caso do Pb. Provavelmente, uma grande fração desses metais foi realmente adsorvida e não precipitada, senão eles teriam retornado para a solução de desorção mais facilmente.

Considerando, principalmente, os valores de pH natural dos materiais em que ocorreu a adsorção e desorção ( $8,0 \pm 0,0$  a  $10,5 \pm 0,0$ ), tem-se que considerar que na redução destes elementos na solução de equilíbrio pode ter ocorrido não somente a adsorção, mas a precipitação, principalmente na forma de carbonatos e hidróxidos de Cd e Pb. As constantes do produto de solubilidade (Kps) seguido da solubilidade entre parênteses para o Cd e Pb na forma de hidróxido e carbonato, respectivamente, são:  $\text{Cd}(\text{OH})_2$   $7,20 \times 10^{-15}$  ( $1,22 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>);  $\text{CdCO}_3$   $1,00 \times 10^{-12}$  ( $1,00 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>);  $\text{Pb}(\text{OH})_2$   $1,43 \times 10^{-20}$  ( $1,53 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>) e  $\text{PbCO}_3$   $7,40 \times 10^{-14}$  ( $2,72 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>) (Lide, 2000).

O pré-tratamento com fósforo não proporcionou aumentos consideráveis na retenção de Cd e Pb nos adsorventes testados, o que difere do observado por Pierangeli et al. (2004), que puderam constatar o efeito do pré-tratamento com fósforo na redução da disponibilidade de metais. Esses autores trabalharam com adsorção e desorção de cádmio, cobre e chumbo, nos horizontes A e B de dois latossolos, com balanços positivos de cargas no horizonte B e submetidos ou não a pré-tratamento com fósforo, concluindo que o pré-tratamento proporcionou aumento na adsorção Cd, Pb e Cu. Um incremento muito maior foi observado nas amostras do horizonte B dos solos estudados (material com característica

oxídica, i.e., semelhante aos adsorventes usados neste estudo). A quantidade de Pb adsorvida foi maior ou igual ao Cu que, por sua vez, foi muito maior que o Cd. Os autores atribuíram esse efeito ao aumento da carga líquida negativa provocado pela diminuição do ponto salino nulo, devido ao tratamento com fósforo. Essa queda no PCZ, em função do pré-tratamento com P, também foi observada neste estudo, porém, esta parece não ter sido suficiente para alterar substancialmente as características dos adsorventes, em termos de capacidade de adsorção de metais catiônicos.

A elevação do pH promovendo um aumento na adsorção de Cd e Pb, como encontrado neste trabalho, corrobora os achados em diversos trabalhos utilizando amostras de solo. Pierangeli et al. (2001a), trabalhando com 17 Latossolos das regiões geográficas do Brasil para avaliar o efeito de três valores de pH (4,5; 5,5 e 6,5) na adsorção-dessorção de Pb, concluíram que o aumento no pH promoveu maior retenção de Pb e que a dessorção foi favorecida quando a adsorção ocorreu em valores de pH mais baixos. Em um trabalho similar usando o Cd, Pierangeli et al. (2005) concluíram que a elevação do pH também aumentou a adsorção de Cd e que a percentagem dessorvida foi mais elevada quando a adsorção ocorreu a pH 5,5.

Pierangeli et al. (2001b) realizaram um estudo sobre a influência da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção/dessorção de Pb em amostras do horizonte a de 17 Latossolos das regiões geográficas do Brasil. Os autores concluíram que a não variação da quantidade adsorvida com a mudança da força iônica da solução de equilíbrio indica que, na maioria dos Latossolos estudados, o Pb é adsorvido, predominantemente, como complexo de esfera interna, não fazendo parte do complexo de troca e que pode ser substituído apenas por outras espécies de cátions com maior afinidade para com os constituintes dos solos. Pierangeli et al. (2003), utilizando o Cd em outro trabalho similar ao anterior, concluíram que a capacidade do solo em adsorver Cd, independentemente de

seus atributos físicos, químicos e mineralógicos, diminui em consequência de alterações na força iônica da solução do solo, ou seja, com o aumento da força iônica, decresce a adsorção de cádmio. Ambos os resultados, para Pb e Cd, parecem corroborar o ocorrido neste estudo, já que a afinidade dos adsorventes testados pelo Pb foi muito maior que pelo Cd.

A possibilidade de reutilizar a lama da mineração de alumínio tratada com água do mar para adsorver metais de água e solo contaminado foi estudada por meio de diferentes testes ecotoxicológicos para avaliar a compatibilidade ambiental. A avaliação do pH e da capacidade de adsorção de metais evidenciou que a lama diminuiu a alcalinidade para valores seguros, mantendo suas propriedades de adsorver metal (Brunori et al., 2005). Conforme observado pelos autores, os resultados obtidos na dessorção parecem confirmar a hipótese de que os metais adsorvidos não são facilmente trocáveis e removíveis. 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 apreensão de metais pelo mesmo, em vez de se assumir uma simples co-precipitação como consequência do aumento do pH. Estes fatos se confirmam quando se relaciona a quantidade dessorvida com as constantes de solubilidade já descritas anteriormente.

## 4 CONCLUSÕES

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

Por meio da difração de raios x, constatou-se que o subproduto é constituído mineralogicamente de hematita, goethita, maghemita, gibbsita e quartzo.

Os pré-tratamentos com ácido fosfórico e térmico não apresentaram incrementos na adsorção de Cd e Pb que justifiquem fazê-los quanto ao uso do subproduto como adsorvente.

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.

A elevação do pH proporcionou um aumento nas frações percentuais de Cd e Pb adsorvidas, contudo, as porcentagens de Pb adsorvido a pH 5,5 superaram as de Cd a pH 6,5, o que evidencia uma maior afinidade do material em adsorver Pb.

As frações percentuais desorvidas de Cd e Pb reduziram com o aumento no pH e o Pb foi menos desorvido que o Cd, em todos os valores de pH analisados.

A desorção de Cd e de Pb foi maior quando a adsorção ocorreu em valores de pH mais baixos.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TÜMEN, F.; MEMNUNE, B. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 20, n. 8, p. 761-767, 2000.
- BERTOCCHI, A. F.; GHIANI, M.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. **Journal of Hazardous Materials**. 2005. (in press)
- BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 117, n. 1, p. 55-63, Jan. 2005.
- CICCU, R.; GHIANI, M.; SERCI, A; FADDA, S.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 16, n. 3, p. 187-192, Mar. 2003.
- DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Adsorção de cádmio em dois latossolos ácidos e um nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 297-304, abr./jun. 2001.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 1997. 212 p.
- ENICK, R. M.; BECKMAN, E. J.; SHI, C.; XU, J. Remediation of metal-bearing aqueous waste streams via direct carbonation. **Energy & Fuels**, Washington, v. 15, n. 2, p. 256-262, Mar./Apr. 2001.
- GUPTA, V. K.; SHARMA, S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 16, p. 3612-3617, Aug. 2002.
- JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis – advanced course**. Madison: Prentice-Hall, 1979. 895 p.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogenéticos e geoquímicos. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 200. v. 1, p. 107-138.

LIDE, D. R. (Ed.) **CRC Handbook of chemistry and physics**. 80th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 1CD-ROM.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 406 p.

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; MCGRATH, S. P.; MCLAUGHLIN, M. J. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 5, p. 979-984, Mar. 2003.

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; WIESHAMMER, G.; McLAUGHLIN, M. J.; McGRATH, S. P. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 3, p. 902-910, May/June 2004.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H.; McGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 435-443, 2002.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MENZIES, N. W.; FULTON, I. M.; MORRELL, W. J. Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 5, p. 1877-1884, Sept./Oct. 2004.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; ANDERSON, S. J.; LIMA, J. M. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 2, p. 377-384, mar./abr. 2004.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 523-532, jul./ago. 2005.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 269-277, abr./jun. 2001a.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 6, p. 737-745, jun. 2003.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001b.

SNARS, K.; GILKES, R.; HUGHES, J. Effect of soil amendment with bauxite Bayer process residue (red mud) on availability of phosphorus in very sandy soils. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 41, n. 6, p. 1229-1241, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: SW-846. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Office of solid Waste, U. S.** Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24 p. (Boletim Técnico, 7).

### **CAPÍTULO 3**

**AVALIAÇÃO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO *IN NATURA* COMO AMENIZANTE DE UM NEOSSOLO E UM LATOSSOLO CONTAMINADO COM CÁDMIO E CHUMBO**

## RESUMO

COSTA, Enio Tarso de Souza. **Avaliação de subproduto da indústria de alumínio *in natura* como amenizante de um Neossolo e um Latossolo contaminado com cádmio e chumbo.** 2006. 112 p. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.\*

A poluição do solo com elementos-traço tem sido motivo de preocupação nos últimos anos, devido ao aumento das áreas contaminadas com esses elementos. Considerando-se a importância da remediação e da disponibilidade de elementos-traço no ambiente, esse trabalho teve como objetivo comparar o desempenho de um subproduto da indústria de alumínio com o de outros amenizantes da contaminação de solos com Cd e Pb, por meio da avaliação da produção de matéria seca e dos teores de Cd e Pb em *Brachiaria decumbens*, bem como dos teores de Cd e Pb, do pH e da condutividade eletrolítica (CE) em lixiviados de solo. Foram utilizados um Neossolo Quartzarênico (arenoso) e um Latossolo Vermelho (argiloso) contendo 15% de solo contaminado com Cd e Pb. Utilizaram-se 5 repetições e testou-se o efeito da aplicação do subproduto *in natura* a 0%; 0,25%; 0,50%; 1,00% e 2,00%. Para comparação, utilizaram-se calcário, fonte de silício e turfa a 0,25%; 0,50% e 2,00%, respectivamente e cada um dos solos sem contaminação. Cultivou-se *B. decumbens* e fizeram-se coletas de lixiviado, determinando-se o pH e a CE. As concentrações de Cd e Pb foram avaliadas no lixiviado não filtrado e filtrado, em membrana de 0,45 µm. Avaliaram-se a produção de MSR e MSPA e as quantidades de Cd e Pb, pela digestão nitro-perclórica. Os amenizantes contribuíram para aumentar o pH dos lixiviados e a aplicação do subproduto a 2,00% reduziu a CE no Neossolo Quartzarênico, enquanto que, no Latossolo Vermelho a 1,00% e 2,00%, foi verificado um efeito inverso. Os teores de Cd não diferiram entre os lixiviados, enquanto que os de Pb tenderam a ser maiores nos lixiviados não filtrados. As produções de MSR e MSPA foram maiores para o Latossolo Vermelho do que para o Neossolo Quartzarênico e tenderam a aumentar com o aumento das taxas do subproduto. As quantidades de Cd na MSPA da *B. decumbens* foram maiores que as de Pb. No Neossolo Quartzarênico, as quantidades de Cd e Pb tenderam a reduzir com o aumento na taxa de aplicação do subproduto, com exceção para o Pb, quando o mesmo foi aplicado a 2,00%.

---

\* Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

## ABSTRACT

COSTA, Enio Tarso de Souza. **Evaluation of an aluminum industry by-product as an amendment for cadmium- and lead-contaminated soils.** 2006. 112 p. Dissertation (M.Sc. in Soil Science and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.\*

Soil pollution with trace elements has been of great concern in the last years due to increasing records of contaminated areas, which speaks for a better understanding of trace elements availability and remediation in the environment. This work compared the performance of an aluminum industry by-product with that of other soil amendments in cadmium- and lead-contaminated soils, evaluating: i) the root and shoot dry matter production of *Brachiaria decumbens* as well as their Cd and Pb concentrations; and, ii) the Cd and Pb concentrations, as well as the pH and the electrolytic conductivity (EC) of soil leachates. Samples from a sandy and a clayey soil were previously mixed with a polluted soil containing high concentrations of Cd and Pb and then treated with increasing doses - 0, 0.25, 0.50, 1.00, and 2.00% (dry weight basis) - of an Al industry by-product. For comparison purposes, additional treatments consisted of: lime, a silicate by-product and turf at a rate of 0.25, 0.50, and 2.00% respectively, as well as the non-contaminated soils. Cadmium and Pb concentrations were measured in both non-filtered and 0.45- $\mu\text{m}$  filtered leachates, and Cd and Pb amounts in the plant roots and shoots were measured after a nitric-perchloric digestion. Metal analysis were performed by either flame or graphite furnace atomic absorption espectrofotometry. Increasing the application rates of the Al industry by-product caused an increase in pH of the leachates. A 2.00% rate of application of the by-product decreased the EC in the sandy soil whereas a 1.00% and 2.00% application rate increased the EC in the clayey soil. The Pb concentration differed between filtered and non-filtered soil leachates whereas that of Cd did not. The Al industry by-product has favored the root and shoot dry matter production of *B. decumbens* and reduced the latter's Cd concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) while Pb concentration was not significantly altered.

---

\* Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – DCS/UFLA

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição do solo com elementos-traço tem sido motivo de preocupação nos últimos anos, devido ao aumento dos registros de áreas contaminadas. Estas áreas podem colocar em risco a sustentabilidade do ambiente, por serem, alguns destes elementos, persistentes, acumulativos e maléficos aos organismos vivos.

A mobilidade desses elementos-traço e, conseqüentemente, a sua toxicidade estão relacionadas à capacidade do solo de manter estes elementos retidos à sua fase sólida, tornando-os indisponíveis para serem absorvidos pelas plantas, erodidos e ou lixiviados. A grande complexidade e heterogeneidade dos solos resulta em uma gama de parâmetros que interagem, exigindo estudos bastante criteriosos para a tomada de decisões com relação à reabilitação de uma determinada área.

Várias são as técnicas empregadas na remediação de áreas contaminadas (e.g., vitrificação, lavagem do solo, cobertura do solo, escavação e fitorremediação, entre outras) e, na avaliação da eficiência dessas, deve-se considerar uma série de fatores não só relacionados à técnica em si, mas também à área e às exigências dos órgãos ambientais. Uma técnica, por si só, muitas vezes, não é eficaz, cabendo aplicá-las em conjunto para a obtenção de melhores resultados. Na fitorremediação, tem sido muito estudado o emprego de plantas tolerantes associado ao uso de amenizantes, numa técnica mista denominada de fitoestabilização. Dentre os amenizantes mais utilizados, podem ser citados o calcário, o fosfato, os oxihidróxidos de Fe e Mn, os lodos de esgoto, os esterco, a beringita, os silicatos e outros.

A remediação de áreas contaminadas com elementos-traço utilizando os mais diversos subprodutos tem sido considerada como uma alternativa promissora, não somente em função de uma eficiência já comprovada de muito

desses subprodutos, mas também devido à grande relação benefício/custo decorrente de seus usos.

Neste contexto, vários estudos têm sido feitos em anos mais recentes, no intuito de se avaliar o uso de diferentes resíduos e ou subprodutos nos solos, não só com interesse agrônômico, visando melhorar alguns atributos químicos e físicos, mas, sobretudo, com interesses ambientais e econômicos, visando minimizar o impacto gerado pela deposição de grandes quantidades de rejeitos em áreas isoladas. Segundo Gupta & Sharma (2002), um dos subprodutos industriais derivado do processamento do alumínio – red mud – tem sido utilizado como eficiente adsorvente de elementos-traço. Rico em óxidos de ferro, esse subproduto apresenta alto potencial em fixar tais elementos e, por isso, tem despertado o interesse em ser testado como amenizante do solo. Porém, poucas informações se têm quanto à eficácia e à longevidade de seu uso.

Trabalhos na literatura sugerem que resíduos industriais possam se constituir em eficientes adsorventes de elementos-traço (Gupta & Sharma, 2002) e que a aplicação dos mesmos em solos contaminados se mostra promissora para diminuir a concentração desses elementos na solução do solo (Lombi et al., 2002b). Uma vez reduzida a concentração destes na solução do solo, devido a um aumento da capacidade de adsorção e redução da capacidade de dessorção, evita-se, assim, que estes elementos permaneçam na solução do solo, reduzindo-se a sua disponibilidade para as plantas ou a possibilidade de serem lixiviados, com conseqüente contaminação do lençol freático, dos rios, dos animais e do homem.

Considerando-se o potencial de remediação e a importância sobre a disponibilidade de elementos-traço no ambiente, o presente trabalho objetivou comparar o desempenho de um subproduto da indústria de alumínio com o de outros amenizantes da contaminação de solos com Cd e Pb, por meio da avaliação da produção de matéria seca e dos teores de Cd e Pb em *Brachiaria*

*decumbens*, bem como dos teores de Cd e Pb, do pH e da condutividade eletrolítica em lixiviados de solo.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Foram utilizados dois substratos: um solo arenoso, Neossolo Quartzarênico (RQo), contendo 93% de areia, 2% de silte e 5% de argila e um argiloso, Latossolo Vermelho (LV), contendo 36% de areia, 10% de silte e 54% de argila, aos quais se adicionou um solo contaminado com elementos-traço devido a atividades de mineração. O solo contaminado foi misturado a cada um dos solos não contaminados, a fim de se obterem teores elevados de elementos-traço no substrato final, porém, sem comprometer o desenvolvimento de plantas. A proporção usada foi 1,5 kg de solo contaminado para 8,5 kg de solo não contaminado, resultando em um solo contendo 15% do solo contaminado.

O delineamento foi inteiramente casualizado, com 5 repetições. Foram usados, como testemunhas, os dois tipos de solo sem contaminação e os solos contaminados sem nenhum tipo de amenizante. Para efeito de comparação, foram também utilizados dois amenizantes inorgânicos e um orgânico. Os amenizantes inorgânicos foram o calcário (na proporção de 0,25%) e uma fonte de silício (0,5%), e o amenizante orgânico, a turfa (2,0%). As doses adicionadas, com base em peso, corresponderam a uma taxa de aplicação de 5, 10 e 40 toneladas por hectare, respectivamente, de calcário, fonte de silício e turfa. O subproduto da indústria de alumínio foi usado nas proporções de 0,25%, 0,50%, 1,00% e 2,00%, com base em peso, correspondendo a 5, 10, 20 e 40 toneladas por hectare. Estas proporções foram feitas, considerando que o amenizante será incorporado ao solo a uma profundidade de 0,20 m. Os solos usados, assim como os amenizantes, foram previamente secos ao ar e passados em peneira com malha de 2 mm de diâmetro. As descrições de todos os tratamentos usados e suas respectivas identificações encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1 Identificação dos tratamentos.

<b>Identificação</b>	<b>Tratamento</b>
SNC n	Solo não contaminado – Neossolo Quartzarênico
SC n	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado
SC n +	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 0,25%	0,25% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n +	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 0,50%	0,50% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n +	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 1,00%	1,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n +	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 2,00%	2,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC n +	Neossolo contendo 15% de solo contaminado + 0,25% de calcário
Calc. 0,25%	
SC n +	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado +
Sil. 0,50%	0,50% de uma fonte de silício
SC n +	Neossolo Quartzarênico contendo 15% de solo contaminado +
Tur. 2,00%	2,00% de turfa
SNC l	Solo não contaminado – Latossolo Vermelho
SC l	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado
SC l +	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 0,25%	0,25% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC l +	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 0,50%	0,50% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC l +	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 1,00%	1,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC l +	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado +
L. A. 2,00%	2,00% de subproduto da indústria de alumínio <i>in natura</i>
SC l +	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado +
Calc. 0,25%	0,25% de calcário
SC l +	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado +
Sil. 0,50%	0,50% de uma fonte de silício
SC l +	Latossolo Vermelho contendo 15% de solo contaminado +
Tur. 2,00%	2,00% de turfa

Para a montagem do experimento, os vasos foram confeccionados com garrafas de polietileno tereftalato (PET), com 2 dm<sup>3</sup> de capacidade volumétrica, as quais foram cortadas aproximadamente ao meio, de modo a se obter o vaso

onde foi acondicionado o solo, na parte superior e um coletor de lixiviados, na parte inferior. As tampas das garrafas foram perfuradas e, antes de serem preenchidas com o solo, foi colocada uma lã de vidro para impedir que o solo passasse através dos furos, possibilitando a coleta de um lixiviado com menor quantidade de materiais particulados (Figura 1). Foram feitas cinco repetições para cada tratamento, perfazendo um total de 90 parcelas. A quantidade de solo usada em cada vaso foi de 1,5 kg para o solo arenoso (Neossolo Quartzarênico) e 1,1 kg para o solo argiloso (Latossolo Vermelho), ambos ocupando um volume de aproximadamente 1,05 dm<sup>3</sup>.



FIGURA 1 Vasos confeccionados de garrafas de polietileno tereftalato (PET) com 2 dm<sup>3</sup> de capacidade volumétrica, (a) garrafa cortada aproximadamente ao meio com a tampa perfurada e lã de vidro, (b) coletor e o vaso montado contendo a tampa furada e a lã de vidro, (c) suporte e o vaso com o solo e seu respectivo coletor e (d) vaso dentro do suporte com finalidade proporcionar maior estabilidade evitando a queda.

Após a montagem do experimento, foi aplicada uma lâmina d'água em excesso para que fosse possível a determinação do peso dos vasos após a drenagem, considerando-os, então, com um nível de umidade próximo à capacidade de campo. Esses vasos foram assim mantidos durante 15 dias, para que se processassem as reações dos amenizantes com os substratos. Encerrado o período de incubação, retiraram-se 20 cm<sup>3</sup> de cada vaso, com o auxílio de um

amostrador e, em seguida, procedeu-se à semeadura da *Brachiaria decumbens*. As amostras simples contendo 20 cm<sup>3</sup> de solo coletadas dos cinco vasos pertencentes a cada tratamento foram homogeneizadas, de modo a se obter uma amostra composta com um total de 100 cm<sup>3</sup> de solo. Estas amostras foram secas ao ar para posterior análise de fertilidade, segundo Vettori (1969) e EMBRAPA (1997), bem como para a determinação das quantidades semitotais de Cd e Pb pelo método USEPA 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998). As leituras dos extratos foram feitas usando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama (leituras na faixa de concentração em mg L<sup>-1</sup>) ou com forno de grafite (leituras na faixa de concentração em µg L<sup>-1</sup>). 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*. Os resultados das análises de fertilidade e da digestão em forno de microondas encontram-se descritos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

TABELA 2 Atributos químicos dos solos antes da semeadura.

Identificação	Atributos Químicos <sup>(1)</sup>														
	pH	P	K	Na	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H + Al	SB	t	T	V	m	ISNa	MO
		---mg dm <sup>-3</sup> (2)---			-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> (2)-----							-----% (2)-----		dag kg <sup>-1</sup> (2)	
<b>Neossolo Quartzarênico</b>															
SNC n	5,6	137,7	114	25,8	1,2	0,2	0,2	1,9	1,8	2,0	3,7	48,6	10	5,61	1,0
SC n	5,9	145,3	142	27,6	1,2	0,4	0	1,5	2,1	2,1	3,6	58,1	0	5,77	1,3
SC n + L. A. 0,25%	5,9	149,3	162	114,1	1,4	0,6	0	1,7	2,9	2,9	4,6	63,1	0	17,05	1,2
SC n + L. A. 0,50%	6,1	137,7	172	187,7	1,8	0,8	0	1,3	3,9	3,9	5,2	74,8	0	21,14	1,3
SC n + L. A. 1,00%	6,5	149,3	172	496,8	2,0	1,3	0	1,0	5,9	5,9	6,9	85,5	0	36,61	1,2
SC n + L. A. 2,00%	7,2	149,3	172	874,0	2,7	0,8	0	0,8	7,7	7,7	8,5	90,6	0	49,10	1,3
SC n + Calc. 0,25%	6,7	137,7	156	36,8	2,5	1,0	0	1,3	4,1	4,1	5,4	75,7	0	3,94	1,2
SC n + Sil. 0,50%	6,5	149,3	151	29,4	1,4	0,9	0	1,3	2,8	2,8	4,1	68,4	0	4,53	0,5
SC n + Tur. 2,00%	5,5	175,7	156	31,3	1,8	1,3	0	1,9	3,6	3,6	5,5	65,7	0	3,74	2,1
<b>Latossolo Vermelho</b>															
SNC 1	4,9	0,9	25	46,0	0,4	0,2	0,8	5,0	0,9	1,7	5,9	14,7	48	12,05	2,9
SC 1	5,7	2,8	33	44,2	0,9	1,2	0	3,6	2,4	2,4	6	39,7	0	8,11	2,7
SC 1 + L. A. 0,25%	6,0	3,4	34	276,0	0,8	1,0	0	3,2	3,1	3,1	6,3	49,1	0	38,83	2,7
SC 1 + L. A. 0,50%	6,3	3,7	42	478,4	0,9	0,8	0	2,9	3,9	3,9	6,8	57,3	0	53,47	2,7
SC 1 + L. A. 1,00%	6,8	4,3	42	699,2	1,5	0,3	0	2,3	5	5	7,3	68,3	0	61,41	3,3
SC 1 + L. A. 2,00%	7,3	4,6	55	956,8	1,8	0,7	0	1,5	6,8	6,8	8,3	81,9	0	61,18	2,7
SC 1 + Calc. 0,25%	6,6	3,4	36	47,8	2,9	1,6	0	1,9	4,8	4,8	6,7	71,6	0	4,33	3,4
SC 1 + Sil. 0,50%	6,6	2,8	31	44,2	1,3	0,4	0	3,2	2,0	2,0	5,2	38,1	0	9,76	2,9
SC 1 + Tur. 2,00%	6,1	4,6	50	53,4	2,4	1,0	0	3,2	3,8	3,8	7,0	54	0	6,17	3,4

<sup>(1)</sup> Atributos químicos: pH – pH em água (relação 1:2,5); P (fósforo), K (potássio), Na (sódio) – extrator Mehlich 1; Ca (cálcio), Mg (magnésio), Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extrator SMP; SB (soma de bases trocáveis); t (capacidade de troca catiônica efetiva); T (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); ISNa (índice de saturação de sódio); MO (matéria orgânica) – oxidação: Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,67 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 mol L<sup>-1</sup>. Atributos tais como: pH, P, K, Na, Ca, Mg, Al e H + Al foram feitos conforme EMBRAPA (1997), MO segundo Vettori (1969). <sup>(2)</sup> Os valores são referentes a uma amostra composta obtida de 5 amostras simples retiradas das 5 parcelas de cada tratamento após um período de incubação de 15 dias com os solos sendo mantidos com umidade próxima à capacidade de campo. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

TABELA 3 Teores semitotais de Cd e Pb dos tratamentos antes da semeadura.

Tratamentos	Determinação <sup>(1)</sup>	
	Cd	Pb
	-----mg kg <sup>-1</sup> -----	
<b>Neossolo Quartzarênico</b>		
SNC n	0,33	1,75
SC n	14,11	114,27
SC n + L. A. 0,25%	14,55	132,73
SC n + L. A. 0,50%	12,69	95,03
SC n + L. A. 1,00%	17,23	98,81
SC n + L. A. 2,00%	13,49	109,96
SC n + Calc. 0,25%	13,32	96,75
SC n + Sil. 0,50%	14,71	106,17
SC n + Tur. 2,00%	13,63	101,11
<b>Latossolo Vermelho</b>		
SNC 1	0,02	8,95
SC 1	17,30	128,18
SC 1 + L. A. 0,25%	16,36	120,99
SC 1 + L. A. 0,50%	17,56	117,26
SC 1 + L. A. 1,00%	16,26	121,01
SC 1 + L. A. 2,00%	17,34	137,88
SC 1 + Calc. 0,25%	15,75	120,09
SC 1 + Sil. 0,50%	17,71	128,66
SC 1 + Tur. 2,00%	17,54	128,66

<sup>(1)</sup> Determinações das quantidades semitotais de metais pelo método USEPA 3051A de uma amostra composta obtida de 5 amostras simples retiradas das 5 parcela de cada tratamento, após um período de incubação de 15 dias e com os solos sendo mantidos com umidade próxima à capacidade de campo. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

Para garantir uma germinação homogênea das sementes, procedeu-se à quebra da dormência usando-se ácido sulfúrico concentrado durante 2 minutos, e, em seguida, lavagem com água corrente e secagem à sombra, para posterior semeadura (BRASIL, 1992). A escolha da *Brachiaria decumbens* ocorreu em função do seu crescimento bastante agressivo, proporcionando uma rápida

cobertura do solo. Após a germinação, foram feitos desbastes, deixando-se seis plantas por vaso.

Após a semeadura, as irrigações foram feitas com solução de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , procurando-se manter um fluxo descendente para evitar que houvesse uma concentração de sais na superfície, devido à evaporação, o que poderia impedir a germinação das sementes e o desenvolvimento das plantas.

Foram feitas três adubações via fertirrigação, sendo a primeira aos 10 dias após a semeadura e as outras duas com 22 e 35 dias. Foram feitas também duas aplicações foliares de sulfato ferroso amoniacal [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 1 g  $\text{L}^{-1}$ , devido aos sintomas de deficiência de micronutrientes. As doses de nutrientes aplicadas foram as seguintes<sup>1</sup>: 300 de nitrogênio, 200 de fósforo, 300 de potássio, 75 de cálcio, 30 de magnésio, 50 de enxofre, 0,5 de boro, 1,5 de cobre, 5 de ferro, 10 de manganês e 0,1 de molibdênio (valores em  $\text{mg dm}^{-3}$ ). Com exceção de nitrogênio e potássio, que foram parcelados em três aplicações, os outros nutrientes foram aplicados todos na primeira adubação.

As plantas foram coletadas aos 45 dias após a semeadura. Antes da coleta das plantas, aplicou-se uma irrigação com uma lâmina excessiva de água, para coleta de lixiviado. Mediram-se os volumes coletados, procedendo-se, em seguida, às leituras de pH e de condutividade eletrolítica. Uma alíquota do lixiviado foi filtrada em  $0,45 \mu\text{m}$  (fração solúvel) e outra simplesmente retirada para leitura de Cd e Pb (fração total), usando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama e ou com forno de grafite. Ambas as alíquotas foram acidificadas com ácido nítrico concentrado.

As plantas, ao serem coletadas, tiveram sua parte aérea separada das raízes. A parte aérea foi lavada com água deionizada e as raízes lavadas com água de torneira para a remoção do solo e, logo em seguida, enxaguadas com

---

<sup>1</sup> comunicação pessoal - Janice Guedes de Carvalho e Valdemar Faquin

água deionizada. A parte aérea e as raízes foram secas em estufa com circulação forçada de ar, a uma temperatura de, aproximadamente, 60°C. Após a secagem, ambas as partes foram pesadas separadamente, para a avaliação da produção de matéria seca de raiz e parte aérea e, logo em seguida, a parte aérea foi triturada para determinação de Cd e Pb pela digestão nitro-perclórica (Malavolta, Vitti e Oliveira, 1989). Nos extratos da digestão, as leituras de Cd e Pb foram feitas utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama ou com forno de grafite, para as leituras na faixa de concentração em  $\text{mg L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Efeito dos amenizantes sobre o pH e a CE dos lixiviados de solo

O pH dos lixiviados (Figura 2) dos tratamentos com Neossolo Quartzarênico variou de  $5,7 \pm 0,2$  (SNC n) a  $8,5 \pm 0,0$  (SC n + L. A. 2,00%) e, no Latossolo Vermelho, de  $5,9 \pm 0,5$  (SC l) a  $7,9 \pm 0,0$  (SC l + L. A. 2,00%). Para os tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico, houve um aumento no pH na seguinte ordem crescente: SNC n, SC n, SC n + L. A. 0,25%, SC n + L. A. 0,50%, SC n + L. A. 1,00% e SC n + L. A. 2,00%. Para os tratamentos SC n + Calc. 0,25%, SC n + Sil. 0,50% e SC n + Tur. 2,00%, o pH se manteve em torno de  $6,9 \pm 0,2$  e foi equivalente ao do SC n + L. A. 0,50%. Para os tratamentos usando Latossolo Vermelho, não houve muita variação no pH, o qual situou-se em torno de  $6,8 \pm 0,3$ , com exceção do SC l, que foi igual a  $5,9 \pm 0,5$ , e do SC l + L. A. 2,00%, que foi igual a  $7,9 \pm 0,0$ .

Estes resultados evidenciam a capacidade do amenizante em alterar o pH do solo e do eluente. Resultados semelhantes foram encontrados em um experimento utilizando 4 colunas de lixiviação, contendo, na primeira, solo contaminado com Zn, Cu, Cd e Pb; na segunda, uma mistura de solo contaminado mais cinzas; na terceira, mistura de solo contaminado mais cinzas e lama da mineração de alumínio e, na quarta, uma mistura de solo contaminado mais lama e gesso. Os valores de pH dos lixiviados encontrados por Ciccu et al. (2003) situaram-se entre 5-6 para a primeira coluna, que diminuiu levemente com o tempo. Já para a coluna contendo lama e ou cinzas, o pH se encontrava acima de 8.

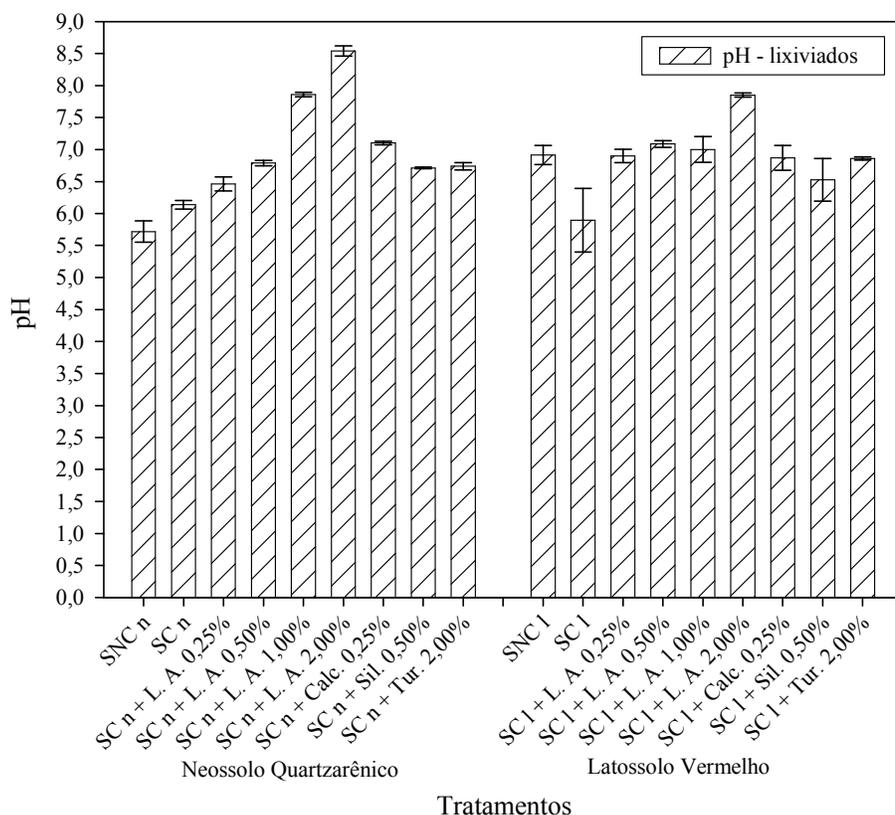


FIGURA 2 Valores médios de pH dos lixiviados de 5 parcelas de cada tratamento coletadas no término do experimento. As identificações dos tratamentos se encontram descritos na tabela 1.

Os tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico apresentam um menor poder tamponante, resistindo menos à ação dos amenizantes em alterar o pH do eluente, enquanto que, nos tratamentos em que foi usado o Latossolo Vermelho, o pH variou menos, pelo fato do solo apresentar maior poder tamponante. Isso se deve ao fato do Latossolo Vermelho ser mais argiloso e, portanto, apresentar uma maior área superficial específica para a retenção de solutos, além de ser rico em minerais como os óxidos e apresentar maior conteúdo de matéria orgânica quando comparado com o Neossolo Quartzarênico. O pH do SC 1 + L.A. 2,00%

elevou-se um pouco mais com relação aos outros do mesmo tratamento, pelo fato da quantidade do amenizante aplicado ter sido suficiente para ultrapassar a capacidade do solo de resistir à mudança no pH, o que, em porcentagens mais baixas, não ocorreu.

Um outro trabalho foi conduzido para avaliar, dentre outras variáveis, a capacidade de neutralizar os rejeitos de mina altamente ácidos (Bertocchi et al., 2005). Para isso, montaram-se colunas de lixiviação, contendo, na primeira coluna, rejeito contaminado de mina; na segunda coluna, rejeito de mina misturado com lama da mineração de alumínio e, na terceira coluna, rejeito de mina com cinzas. O pH do lixiviado da primeira coluna variou de 1,94 a 3,03, aumentando com o tempo. O pH da segunda coluna variou de 4,8 a 6,9, aumentando nos cinco primeiros dias e mantendo-se constante após isso. Já o pH na terceira coluna variou de 7,6 a 5,7, diminuindo com o tempo.

A condutividade eletrolítica (CE, em  $\text{dS m}^{-1}$ ) e o volume de lixiviado (mL) dos tratamentos estão representados na Figura 3. Houve uma grande variação nos volumes de lixiviado coletado, o que contribuiu para mascarar os efeitos dos amenizantes nos valores de CE, tornando-se difícil, assim, a visualização de uma tendência entre os tratamentos. É de se esperar que um volume de lixiviado menor apresente uma condutividade eletrolítica maior, o que não foi verificado entre os tratamentos, possivelmente devido à grande variação no volume de lixiviado coletado.

Em um experimento com colunas de lixiviação, conduzido por Bertocchi et al. (2005), foi verificado que a condutividade eletrolítica reduziu quando o volume da solução percolante aumentou. Os autores constataram variações de 11,13 a 0,6  $\text{mS cm}^{-1}$  (o mesmo que  $\text{dS m}^{-1}$ ), na primeira coluna contendo rejeito contaminado de mina; 12,69 a 0,59  $\text{mS cm}^{-1}$ , na segunda coluna contendo rejeito de mina misturado com lama da mineração de alumínio e 6,63 a 0,15  $\text{mS cm}^{-1}$  na terceira coluna contendo rejeito de mina com cinzas.

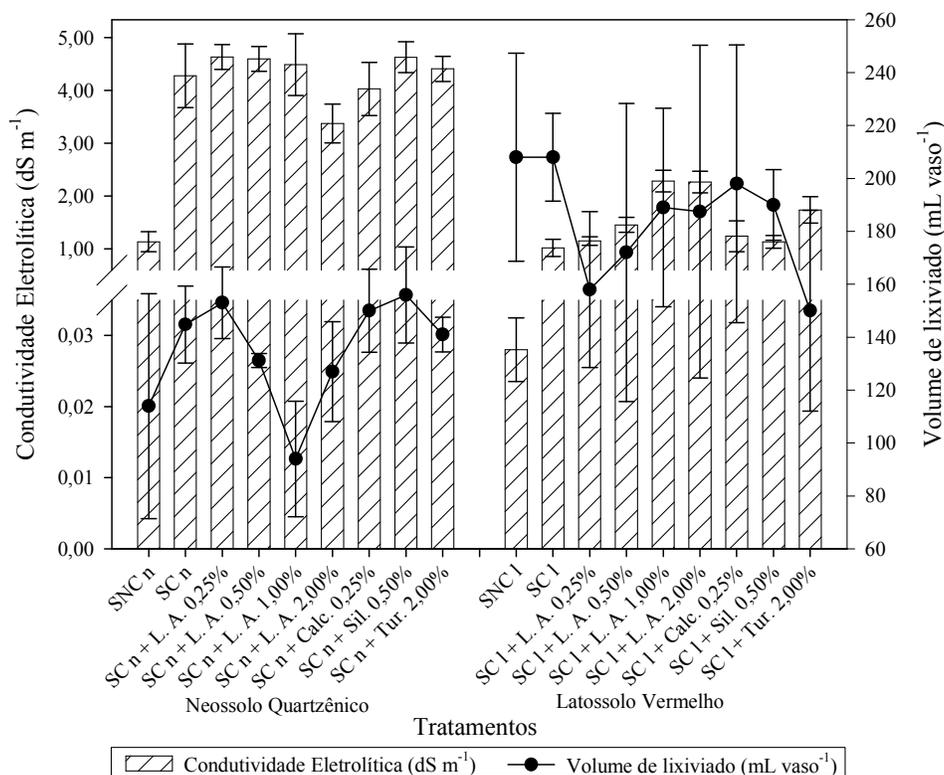


FIGURA 3 Condutividade eletrolítica (dS m<sup>-1</sup>) nos lixiviados e volume dos lixiviados (mL vaso<sup>-1</sup>) de 5 parcelas por tratamento coletados no término do experimento. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

Pode-se observar que as condutividades eletrolíticas nos lixiviados dos tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico apresentaram os maiores valores de CE, na comparação com os tratamentos com Latossolo Vermelho. Vale ressaltar que os volumes de lixiviado foram maiores para alguns tratamentos com Latossolo, o que pode ter contribuído para a menor CE nestes casos. O menor valor de CE para os Latossolos pode ser atribuído, ainda, ao maior poder de reter os íons, quando comparado com o Neossolo Quartzarênico, devido ao

maior teor de argila, maior área superficial específica, maior quantidade de óxidos e matéria orgânica.

Nos tratamentos usando Neossolo Quartzarênico, a CE foi menor no SNC n ( $\sim 1,14 \text{ dS m}^{-1}$ ), enquanto que nos tratamentos SC n; SC n + L.A. 0,25%; SC n + L.A. 0,50%; SC n + L.A. 1,00%; SC n + Calc. 0,25%; SC n + Sil. 0,50% e SC n + Tur. 2,00%, a CE foi maior ( $\sim 4,50 \text{ dS m}^{-1}$ ), não apresentando grandes diferenças nestes últimos casos. Porém, no SC n + L.A. 2,00%, a CE tendeu a cair, mas não diferiu do SC n e SC n + Calc. 0,25%. O fato da condutividade ter reduzido no SC n + L.A. 2,00% pode estar relacionado ao alto pH do lixiviado ( $8,5 \pm 0,0$ ), o que pode ter provocado a precipitação de alguns íons. Isso não foi verificado para o SC n + L.A. 1,00%, em que, embora o pH do lixiviado tenha sido relativamente alto ( $7,9 \pm 0,0$ ), não houve redução da CE. Vale ressaltar também, neste caso, que o volume de lixiviado coletado foi muito pequeno, o que pode ter contribuído para o aumento no valor da CE.

Para os tratamentos usando o Latossolo Vermelho, a CE foi maior no SC 1 + L.A. 1,00% e SC 1 + L.A. 2,00% ( $\sim 2,28 \text{ dS m}^{-1}$ ) e menor no SNC 1 ( $\sim 0,03 \text{ dS m}^{-1}$ ). Os valores de CE do restante dos tratamentos deste grupo (SC 1; SC 1 + L.A. 0,25%; SC 1 + L.A. 0,50%; SC 1 + Calc. 0,25% e SC n + Sil. 0,50% e SC 1 + Tur. 2,00%) não tenderam a diferir entre si e foram intermediários aos citados anteriormente com valor aproximado de  $1,29 \text{ dS m}^{-1}$ . Vale ressaltar que o SC 1 + L.A. 0,25% e SC 1 + Tur. 2,00% apresentaram os menores volumes de lixiviado, o que pode estar influenciando para o aumento na CE, o que é mais evidente para o SC 1 + Tur. 2,00% ( $1,74 \text{ dS m}^{-1}$ ). Era de se esperar que a CE do SC 1 + L.A. 2,00% fosse maior que do SC 1 + L.A. 1,00%, devido aos teores de sódio no amenizante. Observa-se, porém, que o volume foi aproximadamente o mesmo e o valor de pH do lixiviado foi  $7,9 \pm 0,0$ . Este alto pH pode estar contribuindo para a precipitação de alguns íons, fazendo com que a condutividade neste caso seja menor.

Em um experimento, avaliou-se o efeito da lama da mineração de alumínio na redução da mobilidade e disponibilidade de elementos-traço, comparando-o ao do calcário e ao da beringita. Lombi et al. (2002b) puderam concluir que a aplicação de 2% de lama funcionou tão bem quanto a aplicação de 5% de calcário, mas o tratamento com a lama causou um aumento na condutividade eletrolítica dos lixiviados, devido à presença de NaOH neste material.

No experimento conduzido por Ciccu et al. (2003), mediu-se a condutividade eletrolítica nas 4 colunas de lixiviação. Eles encontraram valores, inicialmente, iguais a 4,6 na primeira coluna contendo solo contaminado com Zn, Cu, Cd e Pb; 6,7 na segunda coluna contendo uma mistura de solo contaminado mais cinzas; 17,1 na terceira coluna contendo uma mistura de solo contaminado mais cinzas e lama da mineração de alumínio e 27,8  $\text{mS cm}^{-1}$  na quarta contendo uma mistura de solo contaminado mais lama e gesso. Posteriormente, estes valores tenderam, em todos os casos, a diminuir rapidamente para 0,11; 0,16; 0,17 e 0,30  $\text{mS cm}^{-1}$ , respectivamente, nas mesmas colunas.

### **3.2 Efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd e Pb nos lixiviados de solo**

As concentrações de Cd e Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nos lixiviados não filtrados e nos lixiviados filtrados em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de cada tratamento estão representadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Não houve diferenças nas concentrações de Cd nos lixiviados filtrados e não filtrados, com exceção do SNC n e do SC 1 + L.A. 2,00%, em que o teor de Cd foi maior no lixiviado não filtrado. O Pb apresentou um comportamento diferente daquele do Cd, pois houve maior número de tratamentos que apresentaram tendências para se diferenciarem quanto às suas concentrações nos lixiviados filtrados e não filtrados. As concentrações de Pb nos lixiviados não filtrados do SNC n, SC n,

SC n + L.A. 2,00% e SC 1 + Calc. 0,25% foram maiores do que nos lixiviados filtrados.

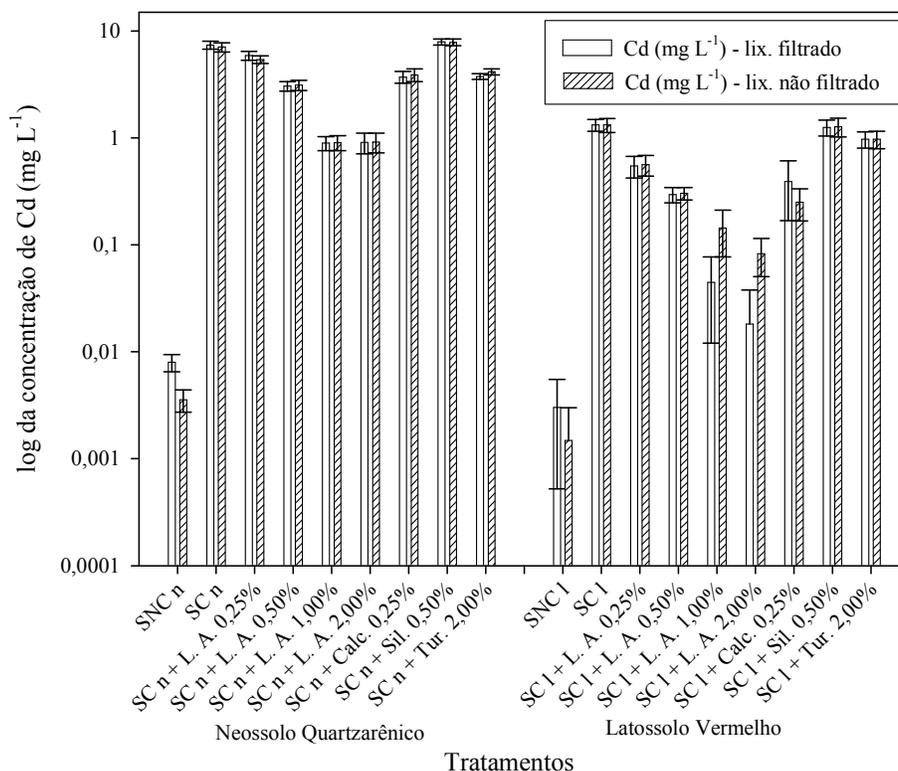


FIGURA 4 Função logarítmica da concentração de Cd (mg L<sup>-1</sup>) de 5 parcelas por tratamento. Os resultados se referem a leituras de Cd feita em uma alíquota de lixiviado coletado no término do experimento, sendo uma filtrada em membrana de 0,45 µm e outra não filtrada, ambas vindas da mesma parcela. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

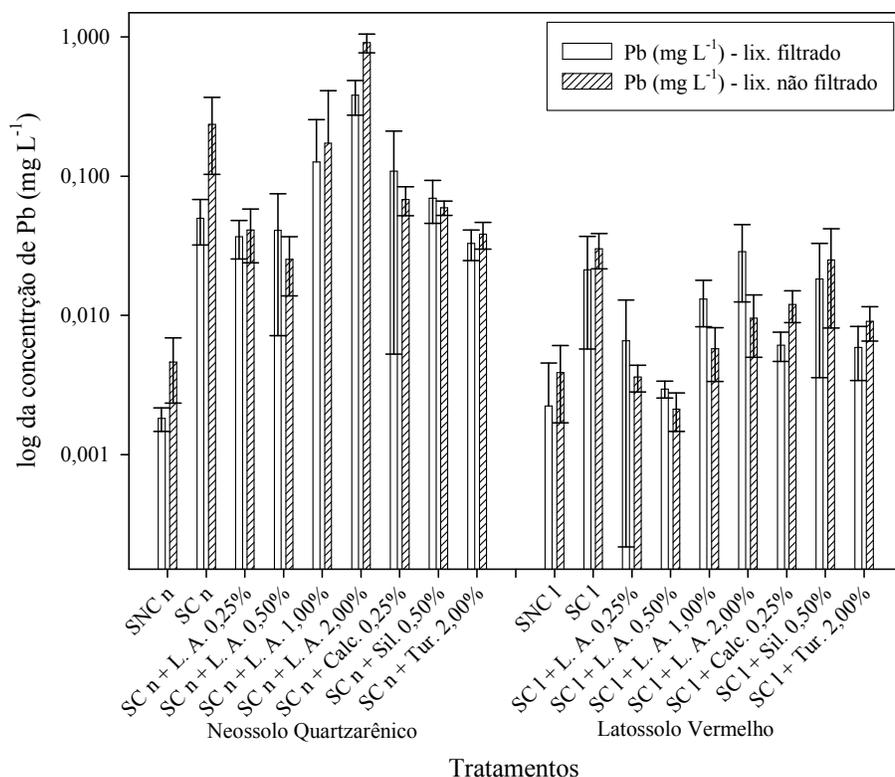


FIGURA 5 Função logarítmica da concentração de Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de 5 parcelas por tratamento. Os resultados se referem a leituras de Pb feita em uma alíquota de lixiviado coletado no término do experimento, sendo uma filtrada em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  e outra não filtrada, ambas vindas da mesma parcela. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

Isto se deve ao fato do Pb, quando comparado com o Cd, apresentar maior afinidade de se ligar a partículas orgânicas e inorgânicas, ficando, neste caso, na forma particulada. Os metais retidos em partículas orgânicas ou inorgânicas ficam retidos na membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ , no momento da filtração, reduzindo, assim, suas concentrações no lixiviado filtrado. Como as amostras filtradas e não filtradas são acidificadas com ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ )

para tornar o meio impróprio ao desenvolvimento de fungos durante o tempo de armazenamento, os metais, na forma particulada, presentes no lixiviado que não foi filtrado são liberados para solução, aumentando, assim, suas concentrações. Estes resultados sugerem que pode ocorrer uma superestimativa quando se quer determinar os metais biodisponíveis em lixiviados não filtrados ricos em materiais particulados. Estes metais particulados estão inativos até que ocorra mudança no meio, que favoreça sua solubilização, quando poderão causar toxicidade (Figura 6).

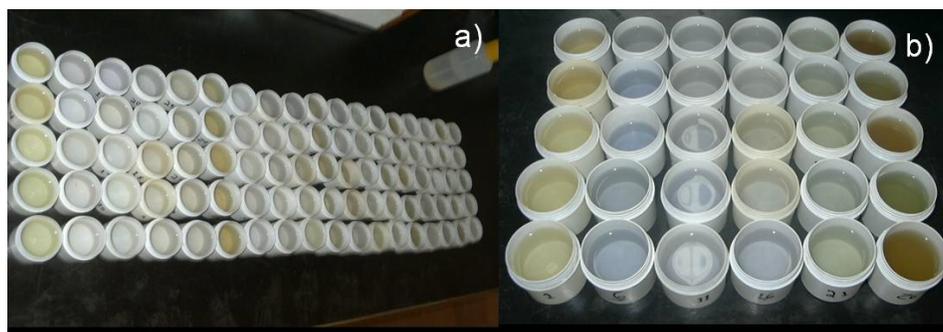


FIGURA 6 Lixiviados não filtrados coletados para determinação de Cd e Pb, (a) e (b) lixiviados com maior turbidez indicando a maior quantidade de materiais particulados (e.g., matéria orgânica) em função do maior valor de pH.

Estes resultados foram também verificados em um experimento no qual utilizaram-se dois lodos do tratamento de água, duas lamas vermelhas e um gesso vermelho como amenizantes de um solo contaminado com As e Cu. Lombi et al. (2004) sugerem que não é correto assumir que elementos-traço associados a colóides móveis estão biodisponíveis e a não labilidade pode ser importante de várias maneiras, devido ao transporte de contaminantes e aos efeitos no ecossistema, porém, é um assunto ainda pouco estudado. Se

quantidades significativas de elementos-traço associados a colóides não estiverem em equilíbrio com a solução do solo, então, o transporte de metais através de um meio reativo, tal como o solo, pode ser subestimado. Similarmente, os riscos de elementos-traço associados a colóides sobre a biota aquática podem ser superestimados, uma vez que uma quantidade significativa de metais medidos na solução está essencialmente na forma não disponível, desde que não ocorram mudanças na labilidade com o tempo. Os autores ainda relatam que os principais fatores que controlam as transformações dos elementos-traço associados a colóides móveis de formas não lábeis para as formas lábeis permanecem ainda não estudados.

Os teores semitotais de Cd e Pb encontrados para os solos estão descritos na Tabela 3. As quantidades de Cd e Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no Neossolo Quartzarênico contaminado foram, em média, 14,22 e 106,85 e, no Latossolo Vermelho, 16,98 e 125,34, respectivamente. Com base nos valores usados para a referência de qualidade de solos, propostos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), de  $<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  para o Cd e  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  para o Pb, pode-se observar que os solos se encontram com quantidades acima daquelas usadas como referência da qualidade do solo ([http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)).

As quantidades de Cd e Pb ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) com seus volumes de lixiviados ( $\text{mL vaso}^{-1}$ ) por tratamento estão plotadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente. As quantidades de Cd e Pb percolados foram maiores para os tratamentos contendo o Neossolo Quartzarênico, quando comparado com aqueles contendo o Latossolo Vermelho. Vale lembrar que o Latossolo, quando comparado com o Neossolo, apresenta alguns atributos que contribuem para reter os metais, tais como maior teor de argila, maior área de superfície, maior quantidade de óxidos, maior conteúdo de matéria orgânica. Estes metais, uma vez retidos na matriz do

solo ou do amenizante, não se tornam passíveis de serem carreados pela solução percolante.

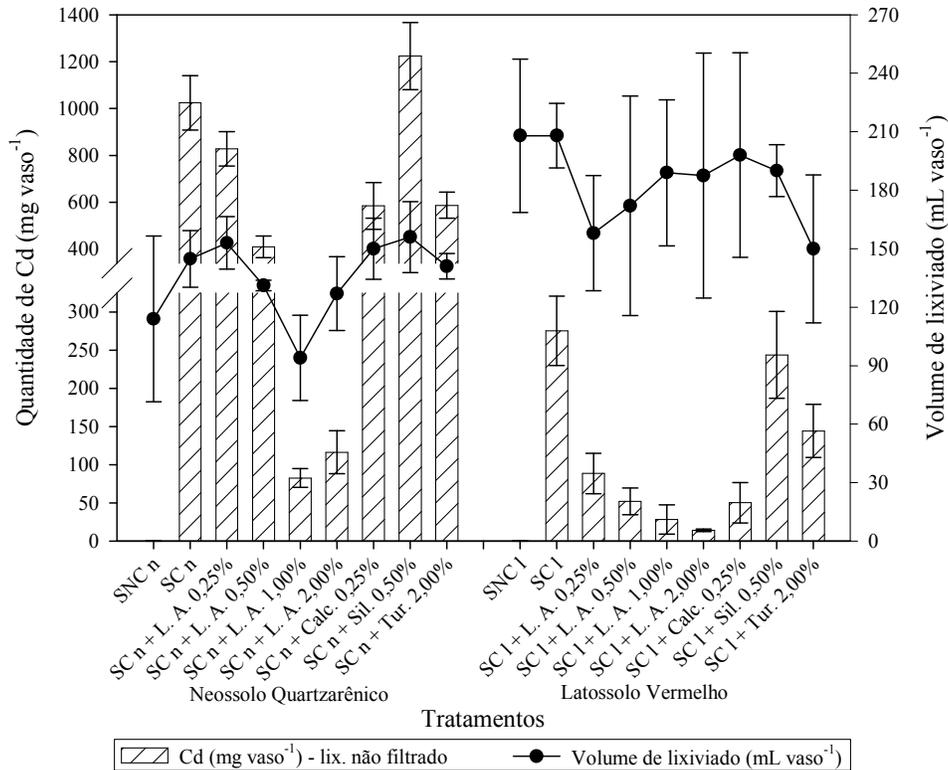


FIGURA 7 Quantidade de Cd (mg vaso<sup>-1</sup>) e volume de lixiviado (mL) de 5 parcelas por tratamento. Os resultados de Cd se referem a leituras feitas em uma alíquota de lixiviado não filtrado coletado no término do experimento, considerando a quantidade de volume lixiviado. As identificações dos tratamentos estão descritas na Tabela 1.

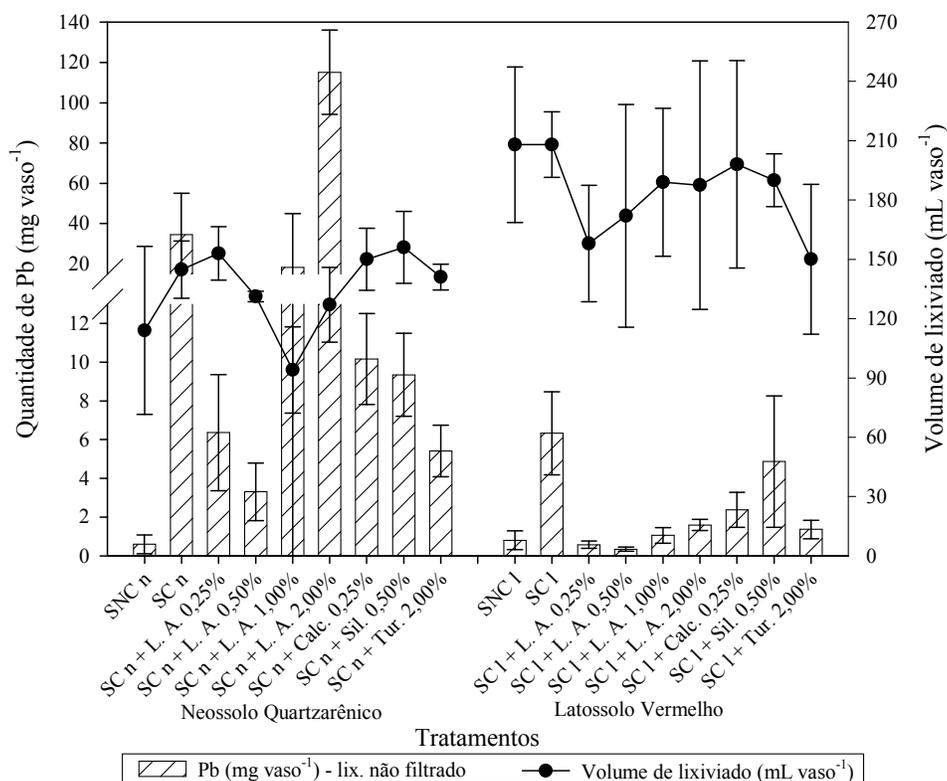


FIGURA 8 Quantidade de Pb ( $\text{mg vaso}^{-1}$ ) e volume de líquido de 5 parcelas por tratamento. Os resultados de Pb se referem a leituras feitas em uma alíquota de líquido não filtrado coletado no término do experimento, considerando a quantidade de volume líquido. As identificações dos tratamentos estão descritas na Tabela 1.

Estes resultados corroboram com os encontrados no experimento realizado por Silva et al. (2003), no qual avaliou-se a disponibilidade temporal de elementos-traço, por meio do extrator Mehlich 1, em cinco tipos de solos incubados com diferentes doses de composto de lixo. Foi constatado, que a disponibilidade dos elementos-traço é afetada pelo teor de argila e de óxidos, além do pH. Este estudo revelou, ainda, que o Cr foi menos afetado que Co, Pb e

Cd, no entanto, o comportamento do Co e do Cd foi inverso ao do Pb. Conforme os mesmos autores, os metais Pb e Cr são menos solúveis, ao passo que Ni e Cd são relativamente mais móveis e disponíveis, o que implica em maior risco ambiental. Em relação à textura dos solos, os mais tamponados resistem mais às perdas de metais, pelo fato de sua adsorção iônica estar diretamente relacionada ao maior teor de argila, o que foi evidenciado pelos resultados obtidos nos estudos de incubação dos solos com o composto de lixo.

Nos tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico, as quantidades de Cd no lixiviado diminuíram na seguinte ordem: SC n, SC n + L.A. 0,25%, SC n + L.A. 0,50% e SC n + L.A. 1,00%, que foi aproximadamente igual SC n + L.A. 2,00%. Os tratamentos SC n + Calc. 0,25% e SC n + Tur. 2,00% não diferiram entre si e foram inferiores ao SC n + L.A. 0,25%. A maior quantidade de Cd no lixiviado foi para o SC n + Sil. 0,50% e a menor para o SNC n. Nos tratamentos usando o Latossolo Vermelho, as quantidades de Cd no lixiviado diminuíram na seguinte ordem: SC 1, SC 1 + L.A. 0,25%, SC 1 + L.A. 0,50%, SC 1 + L.A. 1,00% e SC 1 + L.A. 2,00%. O tratamento SC 1 + Calc. 0,25% foi equivalente ao SC n + L.A. 0,50%. As maiores quantidades de Cd foram observadas para o SC 1 e SC 1 + Sil. 0,50%, não havendo diferenças entre eles, seguido do SC 1 + Tur. 2,00%.

Nos tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico, as quantidades de Pb no lixiviado diminuíram na seguinte ordem: SC n e SC n + L.A. 0,25% que foi igual SC n + L.A. 0,50%. A quantidade de Pb no SC n + L.A. 2,00% apresentou o maior valor, seguido do SC n e do SC n + L.A. 1,00%, não tendo os dois últimos diferido entre si. Os tratamentos SC n + Calc. 0,25% e SC n + Sil. 0,50% foram equivalentes ao SC n + L.A. 0,25% e SC n + L.A. 1,00%, enquanto que o SC n + Tur. 2,00% foi equivalente ao SC n + L.A. 0,25% e SC n + L.A. 0,50%. O menor valor foi observado para SNC n. Nos tratamentos usando o Latossolo Vermelho, as quantidades de Pb no lixiviado tenderam a aumentar na seguinte ordem: SC 1 + L.A. 0,25%, SC 1 + L.A. 0,50%, SC 1 + L.A. 1,00%, SC 1

+ L.A. 2,00%, SC 1 + Calc. 0,25% e SC 1 + Sil. 0,50%. A quantidade de Pb no SC 1 e SC 1 + Sil. 0,50% apresentou os maiores valores. Os tratamentos SC 1 + Calc. 0,25%, SC 1 + Sil. 0,50%, SC 1 + Turf. 2,00% não diferiram entre si e foram equivalentes ao SC 1 + L. A. 2,00%.

Pode-se observar, no Neossolo Quartzarênico, que a quantidade de Cd no SC n + L.A. 2,00%, apesar de não ter diferido do SC n + L.A. 1,00%, teve uma tendência em aumentar, enquanto que, no Latossolo Vermelho, a quantidade de Cd no SC 1 + L.A. 2,00%, apesar de não ter diferido do SC 1 + L.A. 1,00%, tendeu a apresentar um comportamento inverso. Este fato se deve, provavelmente, ao maior pH do solo apresentado pelos dois tratamentos (SC n + L.A. 2,00% - pH = 7,2 e SC 1 + L.A. 2,00% - pH = 7,3) que provocaram a solubilização da matéria orgânica de ambos os solos. Portanto, no Neossolo, essa matéria orgânica solúvel lixiviou-se, carreando os metais, enquanto que, no Latossolo, este efeito não foi tão pronunciado. No caso do Pb, este efeito foi mais intenso devido à maior afinidade do Pb pela matéria orgânica quando comparado com o Cd.

Vale ressaltar que o lixiviado analisado não foi filtrado e que parte das quantidades de Cd e Pb determinadas pode estar na forma não disponível, por encontrarem-se adsorvidos a partículas, caso não ocorra nenhuma mudança que altere sua labilidade. Este fato já foi discutido anteriormente, com base nas Figuras 4 e 5 e nos resultados encontrados no trabalho realizado por Lombi et al. (2004).

O comportamento dos metais nos eluentes foi avaliado por Ciccu et al. (2003), em experimento utilizando colunas de lixiviação. Eles observaram que as quantidades de metais nos eluentes foram maiores no início e tenderam a diminuir rapidamente nos primeiros dias. O efeito dessa redução foi atribuída à natureza alcalina dos materiais (e.g., lama da mineração de alumínio e cinzas) e devido à existência de constituintes potenciais capazes de adsorver os elementos-

traço. Resultados semelhantes foram evidenciados por Bertocchi et al. (2005), ao trabalharem também com colunas de lixiviação. Pelas leituras de metais, puderam concluir que a lama da mineração de alumínio mostrou-se eficiente em remover As, Pb e Zn, provavelmente devido à sua melhor capacidade de se adaptar aos rejeitos de mina altamente ácidos usados no experimento.

### **3.3 Efeito dos amenizantes sobre os teores de Cd e Pb na planta e o desenvolvimento da braquiária**

As produções de matéria seca de raízes (MSR) e da parte aérea (MSPA), de maneira geral, foram inferiores nos tratamentos usando Neossolo Quartzarênico em relação aos tratamentos usando o Latossolo Vermelho (Figuras 9 e 10). A maior produção, em ambos os solos, ocorreu na ausência de contaminação com elementos-traço: SNC n e SNC l. A mesma tendência observada para a produção de matéria seca de raiz foi observada para a produção de matéria seca da parte aérea. A maior produção de matéria seca dos Latossolos, quando comparados com o Neossolo, se deve à maior capacidade do Latossolo em reter os metais, reduzindo suas concentrações na solução do solo e possibilitando melhor desenvolvimento de plantas.

De maneira geral, as plantas apresentam menor crescimento em solos contaminados com elementos-traço, porém, seu comportamento varia de acordo com a espécie e o contaminante. Existem alguns elementos mais ou menos fitotóxicos, assim como existem plantas mais ou menos tolerantes. Um trabalho realizado em casa de vegetação para avaliar o comportamento de espécies herbáceas em relação ao excesso de Cd e Zn no solo contendo diversos gradientes de contaminação foi conduzido por Carneiro et al. (2002). Neste experimento, a maioria das espécies apresentou redução no crescimento com o aumento da contaminação do solo. A espécie *Pffafia sp.* foi tolerante à contaminação, crescendo em solo contendo até 90 mg kg<sup>-1</sup> de Cd e 1450 mg kg<sup>-1</sup>

de Zn e contendo teores de Cd na matéria seca da parte aérea e raízes superiores a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo, por isso, considerada hiperacumuladora de cádmio.

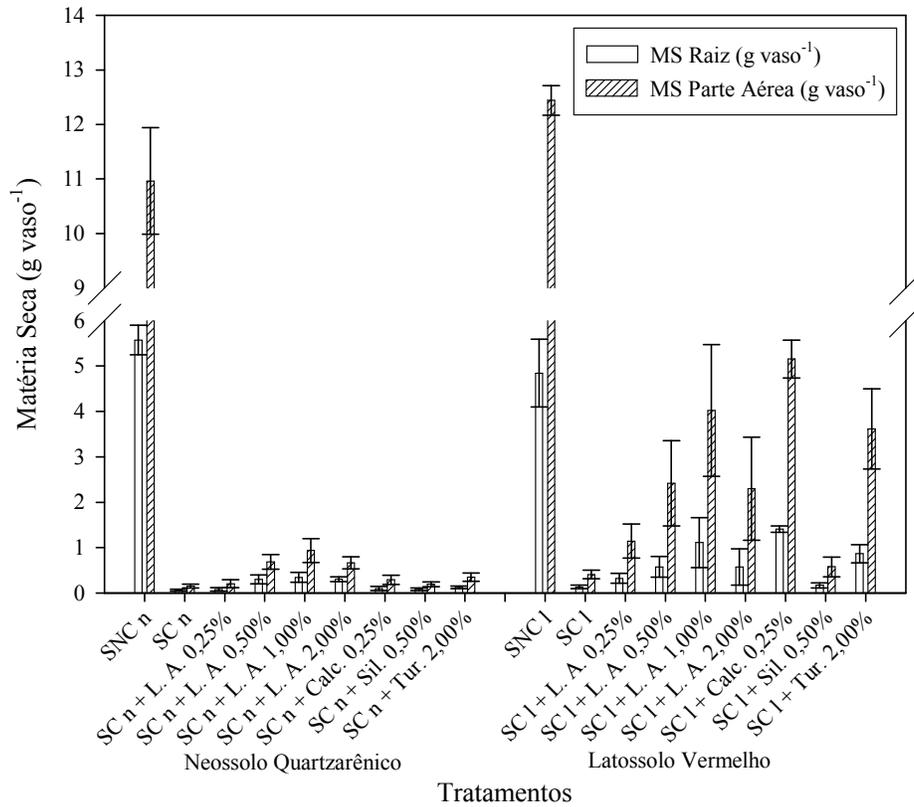


FIGURA 9 Valores médios da matéria seca de raiz (MSR) e parte aérea (MSPA) ( $\text{g vaso}^{-1}$ ) de *Brachiaria decumbens* de 5 parcelas por tratamento, contendo 6 plantas por parcela. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

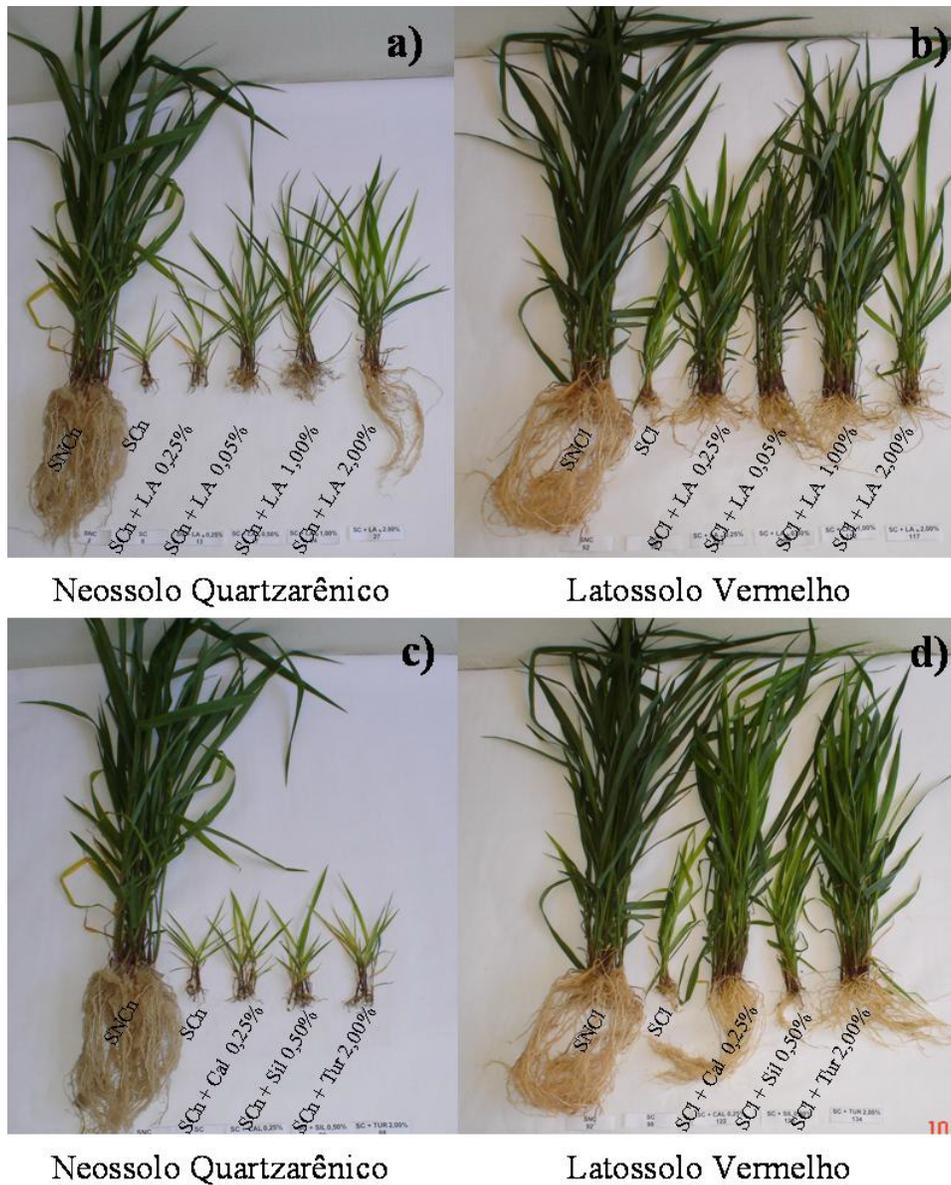


FIGURA 10 Aspectos das plantas coletadas aos 45 dias após a semeadura, (a) plantas cultivadas no Neossolo Quartzarênico com diferentes quantidades do subproduto da indústria de alumínio, (b) plantas cultivadas no Latossolo Vermelho com diferentes quantidades do subproduto da indústria de alumínio, (c) plantas cultivadas no Neossolo Quartzarênico com os diferentes amenizantes para comparação e (d) plantas cultivadas no Latossolo Vermelho com diferentes amenizantes usados para comparação.

As produções de MSPA nos tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico tenderam a aumentar na seguinte ordem: SC n, SC n + L.A. 0,25%, SC n + L.A. 0,50% que foi aproximadamente igual ao SC n + L.A. 2,00%, e SC n + L.A. 1,00%. A maior produção observada foi para o tratamento SC n + L.A. 1,00%. Os tratamentos SC n, SC n + L.A. 0,25%, SC n + Calc. 0,25%, SC n + Sil. 0,50%, SC n + Tur. 2,00% não diferiram entre si e tiveram a produção inferior ao SC n + L.A. 0,50% e SC n + L.A. 2,00%. As produções de MSPA nos tratamentos usando o Latossolo, apesar das barras de erro se sobreporem em alguns tratamentos, tenderam a aumentar no sentido SC l, SC l + L.A. 0,25%, SC l + L.A. 0,50%, que foi aproximadamente igual a SC l + L.A. 2,00% e SC l + L.A. 1,00%. A maior produção observada foi para o tratamento SC l + L.A. 1,00%. As produções de MSPA nos tratamentos SC l + L.A. 0,50%, SC l + L.A. 1,00%, SC l + L.A. 2,00% e SC l + Tur. 2,00% não diferiram pelas barras de erros e, portanto, foram inferiores às de SC l + L.A. 1,00% e SC l + Calc. 0,25%. As menores produções foram observadas para SC l e SC l + Sil. 0,25%, não tendo diferido entre si. Tanto para o Cd como para o Pb, foi evidente o efeito do amenizante em reduzir a disponibilidade desses elementos, sendo os melhores resultados obtidos para as produções de matéria seca de raiz e parte aérea, quando se utilizou o subproduto a 1,00%, em ambos os solos. Na dose 2,00%, houve uma pequena redução, o que pode ser atribuído, provavelmente, ao sódio e ao maior valor de pH, por indisponibilizar alguns nutrientes.

Estes resultados comprovam a eficiência dos amenizantes em reduzir a disponibilidade de elementos-traço, tornando o ambiente mais favorável ao desenvolvimento de plantas. Estudo semelhante foi conduzido em um experimento no qual utilizaram-se diferentes doses de carbonato, gesso, vermicomposto, serragem e solomax, em solo proveniente da área de rejeito de uma unidade de extração e industrialização de zinco. Após seis meses de incubação, avaliaram-se os teores, a distribuição entre diferentes frações e a

disponibilidade de Zn, Cd, Cu e Pb nesse solo, concluindo que houve alterações sobre a disponibilidade dos metais no solo devido aos efeitos diferenciados dos tratamentos e que o carbonato foi o material mais eficaz em reduzir a disponibilidade dos metais, especialmente de Cd e Zn, para *Mimosa caesalpiniaefolia* (Ribeiro-Filho et al., 2001).

Estudo comparando a eficiência lama da mineração de alumínio com o calcário e a beringita na redução da fitotoxicidade de elementos-traço foi conduzido, utilizando dois solos, um contaminado por atividades mineradoras e outro pelas aplicações de lodo de esgoto. Estes solos foram cultivados com nabo (*Brassica napus*), seguido de ervilha (*Pisum sativum*), trigo (*Triticum aestivum*) e alface (*Lactuca sativa*), para avaliar as respostas de um conjunto de indicadores biológicos, tais como crescimento de plantas, consumo de metais e o tamanho, funcionalidade e diversidade de comunidades microbianas dos solos (Lombi et al., 2002a). Os autores constataram que os três amenizantes reduziram a fitotoxicidade dos elementos-traço aumentando a produção e diminuindo a concentração de metais nas plantas. O calcário teve um efeito positivo na amenização da toxicidade dos metais, entretanto, a longevidade deste efeito pode ser, provavelmente, curto, quando comparada com a da lama da mineração de alumínio e outros materiais contendo óxidos de Fe e Al, nos quais o processo de fixação podem aumentar com o tempo.

As concentrações de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na matéria seca da parte aérea foram bem maiores que as de Pb (Figuras 11 e 12). Os efeitos dos amenizantes foram mais pronunciados para o Cd e Pb nos tratamentos usando Neossolo Quartzarênico, quando comparados com os tratamentos usando o Latossolo Vermelho. Os Neossolos, devido à sua constituição pobre em argilas, óxidos e matéria orgânica, apresentam menor capacidade de manter os metais retidos quando comparado com o Latossolo. Isso implica em maior concentração dos metais na solução do solo e, conseqüentemente, em uma maior

fitodisponibilidade dos mesmos. Portanto, neste solo, o efeito do amenizante foi mais evidente, dadas as suas próprias características oxidica e alcalina, as quais tiveram seus efeitos mascarados devido aos constituintes do Latossolo.

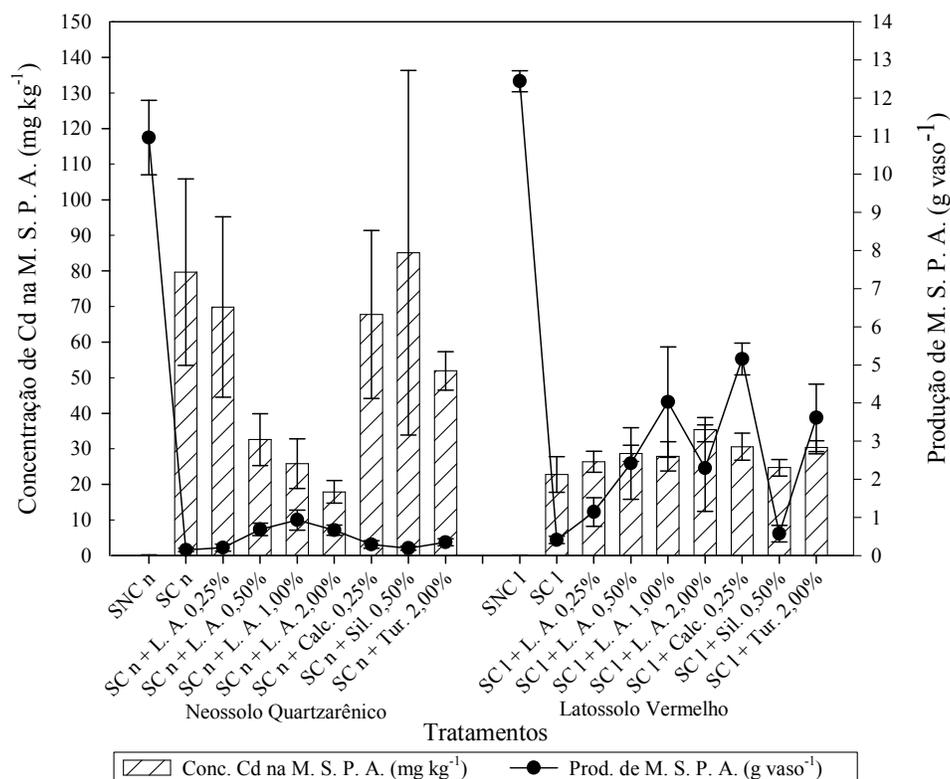


FIGURA 11 Concentração de Cd na matéria seca da parte aérea (M. S. P. A.) (mg kg<sup>-1</sup>) e produção de matéria seca da parte aérea (g vaso<sup>-1</sup>) de *Brachiaria decumbens* de 5 parcelas por tratamento, contendo 6 plantas por parcela. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

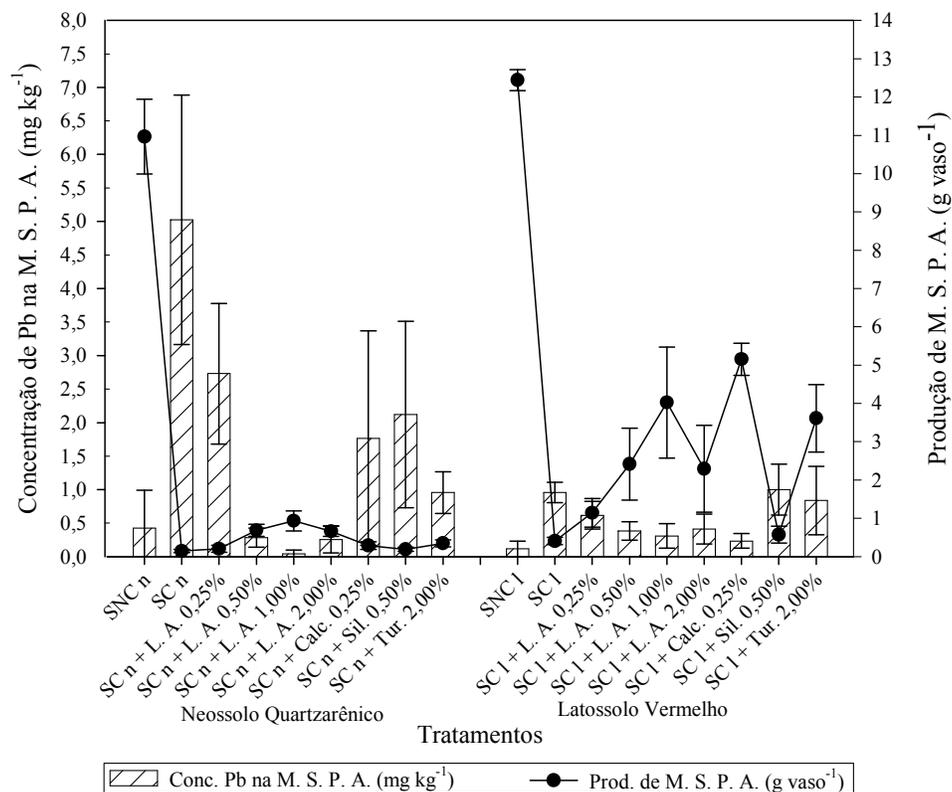


FIGURA 12 Concentração de Pb na matéria seca da parte aérea (M. S. P. A.) (mg kg<sup>-1</sup>) e produção de matéria seca da parte aérea (g vaso<sup>-1</sup>) de *Brachiaria decumbens* de 5 parcelas por tratamento, contendo 6 plantas por parcela. As identificações dos tratamentos encontram-se na Tabela 1.

Estes resultados foram também observados em experimento conduzido para se avaliar o efeito de Cd e Zn no crescimento de arroz em dois solos que receberam doses crescentes de lodo de esgoto enriquecido com metais (Oliveira et al., 2005). Foi constatado que a produção de matéria seca total em todas as doses aplicadas, ou mesmo na ausência de lodo, se manteve superior no Latossolo Vermelho-Amarelo, quando comparado com o Argissolo Vermelho

Amarelo. Os autores atribuíram este fato aos maiores teores de argila, de óxidos e de matéria orgânica presentes no Latossolo que, provavelmente, permitiram que uma quantidade maior de Cd fosse adsorvida especificamente, diminuindo a disponibilidade e os riscos de toxidez desses elementos para as plantas.

Os tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico reduziram a concentrações de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na matéria seca da parte aérea na seguinte ordem: SC n, SC n + L.A. 0,25%, SC n + L.A. 0,50%, SC n + L.A. 1,00% e SC n + L.A. 2,00%. Os tratamentos SC n, SC n + L.A. 0,25%, SC n + Calc. 0,25%, SC n + Sil. 0,50% e SC n + Tur. 2,00% não diferiram entre si e apresentaram os maiores valores para Cd na matéria seca da parte aérea. Pode-se observar também que eles tiveram suas produções muito baixas. Apesar do SC n + L.A. 2,00% ter tido menor concentração de Cd na MSPA, ele não diferiu do SC n + L.A. 1,00% que, por sua vez, também não diferiu do SC n + L.A. 0,50%. Observando a quantidade de matéria seca da parte aérea produzida, todos os três últimos tratamentos citados tiveram, aproximadamente, as mesmas produções, tendendo a ser maior para o tratamento SC n + L.A. 2,00%. Nos tratamentos usando o Latossolo Vermelho, as concentrações de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na matéria seca da parte aérea foram bem próximas para os tratamentos: SC l, SC l + L.A. 0,25%, SC l + L.A. 0,50%, SC l + L.A. 1,00%, SC l + Calc. 0,25%, SC l + Sil. 0,50% e SC l + Tur. 2,00%. Houve uma tendência da concentração aumentar no SC l + L.A. 2,00% e diminuir no SC l + Sil. 0,50%. Mesmo as produções tendo variado entre os tratamentos, não houve grandes variações nas concentrações de Cd na parte aérea.

A produção de matéria seca e os teores de Cd e Zn foram avaliados na cultura de arroz, em dois solos que receberam doses crescentes de lodo de esgoto. Os autores observaram que elevadas doses de Cd e Zn aplicadas no solo, decorrentes da aplicação do lodo, não tiveram efeito sobre a produção de matéria seca. Os metais se concentraram nas raízes das plantas apresentando baixa

translocação para as folhas. Os resultados do teor de Cd absorvido pelas plantas não foram proporcionais às quantidades adicionadas ao solo, indicando que com o aumento da dose de lodo houve maior imobilização do elemento no solo (Oliveira et al., 2005).

O efeito de doses crescentes de Cd sobre o crescimento e a nutrição mineral de mudas de duas espécies de eucalipto foram avaliados em um experimento com solução nutritiva. Foi verificado um efeito negativo acentuado no crescimento das duas espécies, com o aumento das doses de Cd na solução, o qual também inibiu o desenvolvimento de suas raízes. A dose crítica para reduzir em 10% a matéria seca da parte aérea foi baixa: 2,4 e 1,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para as espécies *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla*, respectivamente. Os níveis de críticos de toxidez na parte aérea foram de 14,5  $\text{mg kg}^{-1}$  em *E. maculata* e 10,8  $\text{mg kg}^{-1}$  de Cd em *E. urophylla*. Foi também observado que o Cd reduziu a translocação de Cu em até 24  $\text{mg kg}^{-1}$  para o *E. maculata* e 10,8  $\text{mg kg}^{-1}$  para o *E. urophylla* e a translocação de Fe caiu, em média, de 36% para as duas espécies (Soares et al., 2005).

Os tratamentos usando o Neossolo Quartzarênico mostraram uma redução nas concentrações de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na matéria seca da parte aérea na seguinte ordem: SC n, SC n + L.A. 0,25%, SC n + L.A. 0,50%, que foi aproximadamente igual SC n + L.A. 2,00%, e SC n + L.A. 1,00%. As produções dos três últimos tratamentos citados foram maiores que as do restante do grupo. Vale ressaltar que, no SC n + L.A. 1,00%, a produção tendeu a aumentar, enquanto que a concentração de Cd tendeu a diminuir. Os tratamentos SC n, SC n + L.A. 0,25%, SC n + Calc. 0,25% e SC n + Sil. 0,50% apresentaram os maiores valores de Cd na matéria seca da parte aérea, no entanto, suas produções se mantiveram baixas. Os tratamentos SNC n, SC n + Calc. 0,25%, SC n + Sil. 0,50% e SC n + Tur. 2,00% não diferiram quanto aos valores para Pb na matéria seca da parte aérea, conquanto o SNC n tenha tido uma produção maior,

enquanto nos outros tratamentos, a produção foi menor. Nos tratamentos usando o Latossolo Vermelho, houve uma tendência da concentração de Pb na matéria seca da parte aérea em diminuir nos seguintes tratamentos SC 1, SC 1 + L.A. 0,25% e SC 1 + L.A. 0,50%, que foi aproximadamente igual ao SC 1 + L.A. 1,00% e ao SC 1 + L.A. 2,00%. Os maiores valores foram observados para SC 1, SC 1 + L.A. 0,25; SC 1 + Sil. 0,50% e SC 1 + Tur. 2,00%.

Sucessivas aplicações de lodo de esgoto sobre o acúmulo de elementos-traço num Latossolo Amarelo distrófico e em plantas de cana-de-açúcar e a fitodisponibilidade desses elementos por meio de extratores químicos foram avaliadas por Oliveira & Mattiazzo (2001). Eles detectaram acúmulos de Cu, Cr, Ni e Zn na camada de 0-0,2 m de solo e as concentrações de Cd e Pb apresentaram-se abaixo dos limites de determinação do método analítico que foram menores que  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  para o Cd, e  $76 \text{ mg kg}^{-1}$  para o Pb. As concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb nas amostras de plantas de cana-de-açúcar ficaram abaixo dos limites de determinação do método analítico empregado e, no caldo, a presença de Cd, Cr e Ni ficou abaixo de  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ .

A toxidez de elementos-traço em solos contaminados podem impossibilitar o desenvolvimento de plantas, o que contribui para agravar ainda mais o problema. A simples utilização de amenizantes, como o calcário, pode possibilitar o desenvolvimento de plantas por meio da redução da toxicidade destes elementos. O efeito da aplicação de doses de calcário em misturas de solo com proporções crescentes de contaminação por Zn e Cd sobre o crescimento de *Eucalyptus camaldulensis* foi avaliado por Accioly et al. (2004). Estes autores verificaram que a aplicação do calcário reduziu os teores de Cd e Zn extraíveis no solo e beneficiou o crescimento das plantas. Puderam ainda constatar os efeitos do calcário sobre a disponibilidade de Cd e Zn, teores na parte aérea e crescimento das plantas, indicando o potencial deste corretivo como agente

amenizante da toxidez de Cd e Zn para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* em solos contaminados.

Um estudo foi conduzido em casa de vegetação para a determinação dos efeitos da lama da mineração de alumínio na labilidade e biodisponibilidade de metais em solo, na produção de biomassa e o consumo de metais (Friesl et al., 2004). Foi possível constatar, com base nos resultados, que a aplicação de lama da mineração de alumínio em solo contaminado com elementos-traço pode reduzir as frações de metal lábil no solo e, conseqüentemente, a acumulação de Cd, Ni e Zn nas plantas. Entretanto, a adição de lama em até 5% com base em peso causou mais desvantagens que vantagens, pois reduziu a labilidade de Cd, Ni, Zn e Pb em solos e diminuiu a acumulação de Cd, Ni e Zn nas plantas de milho, porém, aumentou a labilidade e solubilidade de As, Cu, Cr e V no solo. Os autores sugerem que as taxas de aplicação devem ser ajustadas de acordo com as condições de solo (e.g., pH) e, em alguns casos, a remoção de poluentes associados à lama da mineração de alumínio usando colunas de lixiviação pode ser necessária.

## 4 CONCLUSÕES

Os amenizantes contribuíram para aumentar o pH dos lixiviados, tendo a aplicação do subproduto a 1,00% no solo arenoso, Neossolo Quartzarênico sido equivalente a 2,00% no solo argiloso, Latossolo Vermelho.

Os lixiviados do Latossolo Vermelho apresentaram menor condutividade eletrolítica que os do Neossolo Quartzarênico e a aplicação do subproduto a 2,00% reduziu a CE no Neossolo Quartzarênico, enquanto que, no Latossolo Vermelho, a 1,00% e 2,00%, foi verificado um efeito inverso.

Os teores de Cd nos lixiviados filtrados (fração solúvel) foram os mesmos para os lixiviados não filtrados, enquanto que os de Pb tenderam a ser maior nos lixiviados não filtrados.

As quantidades de Cd nos lixiviados tenderam a diminuir com o aumento na taxa de aplicação do subproduto, tanto para o Neossolo Quartzarênico quanto para o Latossolo Vermelho e a menor quantidade foi obtida quando se utilizou 1,00% para o Neossolo Quartzarênico e 2,00% para o Latossolo Vermelho.

As quantidades de Pb nos lixiviados do Neossolo Quartzarênico tenderam a diminuir com o aumento na taxa de aplicação do subproduto em até 0,50% e a aumentar com o aumento na taxa de aplicação de até 2,00%. Para o Latossolo Vermelho, as quantidades de Pb tenderam a aumentar com o aumento na taxa de aplicação do subproduto em até 2,00%.

As produções de matéria seca de raiz e parte aérea foram maiores para o Latossolo Vermelho do que para o Neossolo Quartzarênico. O aumento na taxa de aplicação do subproduto para ambos os solos, até 1,00%, tendeu a aumentar a produção de matéria seca. A produção de matéria seca para o calcário aplicado a 0,25% no Latossolo Vermelho foi equivalente àquela do subproduto a 2,00%.

As quantidades de Cd na matéria seca da parte aérea da *Brachiaria decumbens* foram maiores que as de Pb.

Foi verificado um maior efeito do subproduto nas quantidades de Cd e Pb na matéria seca da parte aérea para o Neossolo Quartzarênico do que para o Latossolo Vermelho.

No Neossolo Quartzarênico, as quantidades de Cd e Pb tenderam a reduzir com o aumento na taxa de aplicação do subproduto, com exceção para o Pb, quando o subproduto foi aplicado a 2,00%.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; MOREIRA, F. M. S. Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 775-783, jul./ago. 2004.

BERTOCCHI, A. F.; GHIANI, M.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. **Journal of Hazardous Materials**. 2005. (in press).

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: CLAV/DNDV; SNAD/MA, 1992. 365 p.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Comportamento de espécies herbáceas em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 11, p. 1629-1638, nov. 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 23 de novembro de 2005. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela\\_valores\\_2005.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acesso em: 21 maio 2006.

CICCU, R.; GHIANI, M.; SERCI, <sup>a</sup>; FADDA, S.; PERETTI, R.; ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 16, n. 3, p. 187-192, Mar. 2003.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 1997. 212 p.

FRIESL, W.; HORAK, O.; WENZEL, W. W. Immobilization of heavy metals in soils by the application of bauxite residues: pot experiments under field conditions. **Journal Plant Nutrition Soil Science**, Weinhen, v. 167, n. 1, p. 54-59, Feb. 2004.

GUPTA, V. K.; SHARMA, S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 36, n. 16, p. 3612-3617, Aug. 2002.

LOMBI, E.; HAMON, R. E.; WIESHAMMER, G.; McLAUGHLIN, M. J.; McGRATH, S. P. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 3, p. 902-910, May/June 2004.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; WIESHAMMER, G.; ZHANG, G.; McGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 445-452, 2002a.

LOMBI, E.; ZHAO, F. J.; ZHANG, G.; SUN, B.; FITZ, W.; ZHANG, H.; McGRATH, S. P. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 118, n. 3, p. 435-443, 2002b.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estudo nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: POTAFÓS, 1989. 210 p.

OLIVEIRA, C.; SOBRINHO, N. M. B. A.; MARQUES, V. S.; MAZUR, N. Efeitos da aplicação de lodo de esgoto enriquecido com cádmio e zinco na cultura do arroz. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Brasília, v. 29, n. 1, p. 109-116, jan./fev. 2005.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 581-593, jul./set. 2001.

RIBEIRO-FILHO, M. R.; SIQUEIRA, J. O.; CURI, N.; SIMÃO, J. B. P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p. 495-507, abr./jun. 2001.

SILVA, F. C.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, A. F.; RAMALHO, A. L. Efeito do período de incubação e de doses de compostos de lixo urbano na disponibilidade de metais pesados em diferentes solos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 3, p. 403-412, mar. 2003.

SOARES, C. R. F. S.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J. G.; MOREIRA, F. M. S. Fitotoxidez de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 2, p. 175-183, mar./abr. 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: SW-846. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Office of solid Waste**. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24 p. (Boletim Técnico, 7).