

**CARACTERIZAÇÃO E USO DE
SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE
ALUMÍNIO COMO ADSORVENTE DE
CONTAMINANTES INORGÂNICOS**

ENIO TARSO DE SOUZA COSTA

2010

ENIO TARSO DE SOUZA COSTA

**CARACTERIZAÇÃO E USO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE
ALUMÍNIO COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES
INORGÂNICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de "Doutor".

A

Orientador

Professor Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

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

Costa, Enio Tarso de Souza.

Caracterização e uso de subproduto da indústria de alumínio
como adsorvente de contaminantes inorgânicos / Enio Tarso de
Souza Costa. – Lavras : UFLA, 2010.

236 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Cátions. 2. Ânions. 3. Amenizante. 4. Reutilização de
resíduos. 5. Sorção. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.82

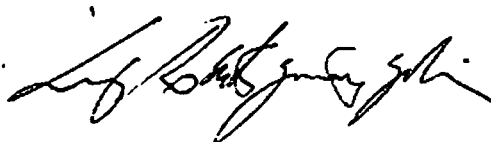
ENIO TARSO DE SOUZA COSTA

**CARACTERIZAÇÃO E USO DE SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE
ALUMÍNIO COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES
INORGÂNICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de "Doutor".

APROVADA em 1º de março de 2010

Dr. Giuliano Marchi	EMBRAPA CERRADOS
Prof. Dr. João José Granate de Sá e Melo Marques	UFLA
Prof. Dr. Mário César Guerreiro	UFLA
Prof. Dr. Matheus Puggina Freitas	UFLA



Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
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 cursar o doutorado.

Ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos e ao grupo Kinross, pelo financiamento do projeto na University of Guelph.

Ao meu orientador, Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pelo profissionalismo, competência, ensinamentos, dedicação e, acima de tudo, pela amizade e confiança e à minha coorientadora no Canadá, Beverley A. Hale, pelo profissionalismo.

Aos membros oficiais da banca, pelas sugestões e críticas apresentadas ao trabalho.

Aos professores do Departamento de Ciência do Solo, pelo apoio e colaboração na realização dos trabalhos.

Ao aluno Guilherme, pela ajuda e dedicação na condução dos experimentos e às amigas Geila e Maraísa, pela colaboração em algumas análises.

A todos os amigos de curso, Geila, Eduardo, Euzelina, Bruno Dias, Bruno, Leandro, Josinaldo, Fabrício, Paulo, Cláudio, Tiago, Geila, José Zilton, Daniela, César e Cesinha, pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos que me acolheram no Canadá, Richard, Soraia, Daniel, Eduardo e Aiman.

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

A minha noiva Sandra, pelo apoio, carinho e compreensão em todos os momentos.

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 guiar meus passos, dando-me forças para vencer cada desafio, me abençoando e permitindo que eu faça todos estes agradecimentos que marcam o fim de mais uma longa etapa vencida.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
RESUMO GERAL.....	iii
GENERAL ABSTRACT.....	v
CAPÍTULO 1: Revisão de literatura.....	1
Resumo.....	2
Abstract.....	3
1 Introdução.....	4
2 Referencial teórico.....	7
2.1 Resíduo ou subproduto. Descarte ou reaproveitamento.....	7
2.2 Reaproveitamento de subprodutos via disposição no solo.....	11
2.3 Subproduto da indústria de alumínio.....	15
2.4 Atributos do solo.....	26
2.5 Novas perspectivas de utilização de subprodutos.....	32
3 Referências bibliográficas.....	35
CAPÍTULO 2: Caracterização, adsorção e dessorção mono e multielementar de Zn, Cu, Cd e Pb em subprodutos da indústria de alumínio e de ferro.....	42
Resumo.....	43
Abstract.....	44
1 Introdução.....	45
2 Material e métodos.....	47
3 Resultados e discussão.....	51
3.1 Caracterização.....	51
3.2 Adsorção.....	63

3.3 Dessorção.....	74
4 Conclusões.....	78
5 Referências bibliográficas.....	79
CAPÍTULO 3: Pré-tratamento térmico, adsorção e dessorção mono e multielementar de arsenato e fosfato em subprodutos da indústria de alumínio e de ferro e deslocamento do arsenato pelo fosfato.....	88
Resumo.....	89
Abstract.....	90
1 Introdução.....	91
2 Material e métodos.....	96
3 Resultados e discussão.....	100
3.1 Caracterização.....	100
3.2 Adsorção e dessorção mono e multielementar.....	111
3.2.1 Comparação entre um subproduto da indústria de alumínio e de ferro.....	111
3.2.2 Avaliação do pré-tratamento térmico e do pH em subproduto da indústria de alumínio.....	118
3.3 Deslocamento do arsenato pelo fosfato.....	126
4 Conclusões.....	131
5 Referências bibliográficas.....	132
CAPÍTULO 4: Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção e dessorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P em subproduto da indústria de alumínio.....	142
Resumo.....	143
Abstract.....	144
1 Introdução.....	145
2 Material e métodos.....	148
3 Resultados e discussão.....	153

3.1 Especificação.....	153
3.2 Adsorção.....	155
3.3 Dessorção.....	165
3.4 Quantidade e percentual efetivamente adsorvido.....	168
4 Conclusões.....	171
5 Referências bibliográficas.....	172
CAPÍTULO 5: Capacidade máxima de adsorção e dessorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P em subproduto da indústria de alumínio.....	177
Resumo.....	178
Abstract.....	179
1 Introdução.....	180
2 Material e métodos.....	186
3 Resultados e discussão.....	190
3.1 Especificação.....	190
3.2 Equações de sorção de Langmuir e Freundlich.....	192
3.3 Efeito das concentrações iniciais adicionadas.....	215
3.4 Dessorção.....	220
3.4 Espectros de raios X das amostras após adsorção e dessorção dos cátions e ânions.....	226
4 Conclusões.....	229
5 Referências bibliográficas.....	230

LISTA DE ABREVIATURAS

$b_{(CMA)}$	Capacidade máxima de adsorção
Ce	Concentração de equilíbrio
CE	Condutividade eletrolítica
$C_{e_{ads}}$	Concentração de equilíbrio da adsorção
$C_{e_{des}}$	Concentração de equilíbrio da dessorção
Ci	Concentração inicial
Ci_{ads}	Concentração inicial da adsorção
DRX	Difratometria de raios X
FI	Força iônica
Gb	Gibbsita
Gt	Goethita
Hm	Hematita
IR	Infravermelho
k_d	Constante ou coeficiente de partição
k_F	Constante de Freundlich
k_L	Constante de Langmuir
kps	Constante do produto de solubilidade
ks	Solubilidade
LA	Lama da indústria de alumínio
LA 300	Lama da indústria de alumínio tratada termicamente a 300°C
LA 600	Lama da indústria de alumínio tratada termicamente a 600°C
LF	Lama da indústria de ferro
ME	Mobilidade eletroforética
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

Mh	Maghemita
Mi	Mica
n	Constante de Freundlich
P	Peso
PCZ	Ponto de carga zero
PESN	Ponto de efeito salino nulo
PI	Ponto isoelétrico
q ou q_{ads}	Quantidade adsorvida
$q_{ef_{ads}}$	Quantidade efetivamente adsorvida
q_{des}	Quantidade dessorvida
Qz	Quartzo
r	Fator de separação
V	Volume
V_{ads}	Volume da solução de adsorção
$V_{rem_{ads}}$	Volume remanescente da solução de adsorção
Z	Valência ou carga do íon
$\Delta H - \Delta OH$	Densidade aparente de cargas superficiais de prótons
$\%_{ads}$	Percentual adsorvido
$\%_{des}$	Percentual dessorvido
$\%_{ef_{ads}}$	Percentual efetivamente adsorvido

RESUMO GERAL

COSTA, Enio Tarso de Souza. **Caracterização e uso de subproduto da indústria de alumínio como adsorvente de contaminantes inorgânicos**. 2010. 236 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

A lama da indústria de alumínio, também conhecida como lama vermelha, é gerada em grandes proporções no processamento da bauxita. Esse material vem sendo armazenado em barragens que apresentam custo bastante elevado, além de consumir enormes áreas e gerar passivos ambientais. Diante da necessidade de buscar alternativas para a destinação final de resíduos no ambiente, este trabalho foi realizado com os objetivos de: i) caracterizar a lama da indústria de alumínio (LA) por meio da quantificação dos teores semitotais de Zn, Cu, Cd, Pb e As, da determinação do ponto de carga zero pela mobilidade eletroforética e pelo ponto de efeito salino nulo, análise de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X e infravermelho, bem como de seus produtos gerados de pré-tratamentos térmicos; ii) avaliar a adsorção e a dessorção mono e multielementar dos cátions Zn, Cu, Cd e Pb e dos ânions arsenato e fosfato na LA, comparando-a com a lama da indústria de ferro (LF); iii) avaliar o efeito do pH (5,5; 6,5 e natural ~ 8,0 e 9,5), da concentração inicial, da variação da força iônica da solução de equilíbrio e dos pré-tratamentos na adsorção e na dessorção mono e ou multielementar desses cátions e ânions e iv) avaliar se a dessorção de arsenato previamente adsorvido na LA aumenta em função da adição de doses crescentes de fosfato. O pré-tratamento térmico da LA foi realizado a 300° e a 600°C. Os testes de adsorção/dessorção constaram, basicamente, de três etapas: ajuste do pH, adsorção e dessorção. Foi utilizada uma relação adsorvente:solução final igual 1:100, nos testes de adsorção e dessorção. Como eletólitos de fundo, utilizou-se uma solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para a adsorção dos cátions Zn, Cu, Cd e Pb e NaCl , para os ânions As e P. Para ajuste do pH utilizaram-se quantidades predeterminadas de HNO_3 e solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para ajuste da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e HCl e NaOH para ajuste da solução de NaCl . Para comparação entre as quantidades adsorvidas, procurou-se adicionar quantidades equivalentes de cada elemento, em mmol kg^{-1} . Após 72 horas de reação, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, as amostras foram coletadas para análise e cálculo da quantidade adsorvida e, ao

* Comitê Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), Giuliano Marchi - EMBRAPA CERRADOS, João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA e Matheus Puggina Freitas – UFLA

resíduo remanescente, adicionaram-se 30 mL da solução contendo seus respectivos eletrólitos nas suas respectivas concentrações que variaram de acordo com cada experimento, a fim de promover a dessorção dos elementos anteriormente adsorvidos. A lama da indústria de alumínio foi superior à da indústria de ferro, por apresentar maior capacidade adsortiva e menor capacidade dessortiva, tanto em sistemas monoelementares quanto em sistemas multielementares. À medida que se aumentou o pH, houve aumento no percentual adsorvido de Zn, Cu, Cd e Pb e redução nas quantidades adsorvidas de arsenato e fosfato. A variação da força iônica da solução de equilíbrio interferiu nas quantidades adsorvidas de Zn, Cd, Cu e As, enquanto, para o Pb e o P, não foi observada nenhuma variação. O pré-tratamento térmico contribuiu para aumentar a capacidade adsortiva dos ânions. O fosfato apresentou forte poder competidor com o arsenato e um aumento das quantidades de fosfato na solução de dessorção de arsenato contribuiu para maior desprendimento desse último para a solução. Os ânions apresentaram maior afinidade ao adsorvente em relação aos cátions, sendo o fosfato superior ao arsenato e o chumbo superior ao cobre, ao zinco e ao cádmio.

GENERAL ABSTRACT

COSTA, Enio Tarso de Souza. Characterization and use of aluminum industry byproduct as an adsorbent for inorganic contaminants. 2010. 236 p. Thesis (Ph.D. in Soil Science) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

The aluminum industry byproduct, also known as red mud, is generated in large proportions in the bauxite processing. This material has been stored in dams that have high cost and consume large areas and generate environmental liabilities. Given the need to look for alternatives to disposal of waste in the environment, this work had as objectives: i) characterize an aluminum industry or mining byproduct (LA) by determining the semitotal concentrations of Zn, Cu, Cd, Pb, and As, zero point of charge, by electrophoretic mobility and zero point of salt effect, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and infrared, as well as, their products generated by thermal pretreatments; ii) evaluate mono and multielement adsorption and desorption with Zn, Cu, Cd, and Pb, as well as arsenate and phosphate on an aluminum industry byproduct, comparing it with an iron mining byproduct (LF); iii) to evaluate the pH effect (5,5; 6,5 e natural ~ 8,0 e 9,5), the initial concentration, the ionic strength variation of the equilibrium solution and the pretreatments on the mono and, or, multielement adsorption and desorption of those cations and anions; iv) test whether the desorption of previously adsorbed arsenate in the Al industry byproduct increases with the addition of increasing doses of phosphate. The thermal pretreatments were done at 300 °C (LA 300) and 600 °C (LA 600). The tests were carried out in the following steps: pH adjustment, adsorption and desorption. All tests used an adsorbent:solution ratio of 1:100. Background solutions were $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for cations and NaCl for anions, and pH was previously adjusted by adding predetermined amounts of HNO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for the first and HCl and NaOH in the last. For comparison purposes, we used equivalent amounts ($\text{mmol}_e \text{ kg}^{-1}$) of both cations and anions. After a 72-h reaction, alternating 12 h of rest with 12 h of agitation, the samples were collected for analysis and calculation of adsorbed quantities. Desorption of previously

* Guidance Committe: Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA (Orientador), Giuliano Marchi - EMBRAPA CERRADOS, João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA e Matheus Puggina Freitas – UFLA

adsorbed elements was measured by adding 30 mL of the electrolyte solutions to the remaining residue. The aluminum industry byproduct showed a higher adsorption and lower desorption capacity than the iron industry byproduct in both mono and multielement systems. When the pH increased, there was an increase in mono and multielement adsorption of Zn, Cu, Cd, and Pb and a reduction in adsorbed arsenate and phosphate. Increasing solution ionic strength caused Zn, Cd, Cu, and As adsorption to decrease, while no effect was observed for Pb and P. The thermal pretreatments help increasing the anion adsorption capacity. Phosphate showed to be strongly competitive with arsenate and the presence of phosphate in solution increased arsenate desorption. Anions had greater affinity for the adsorbent than cations, with phosphate being superior to arsenate and lead superior to copper, zinc and cadmium. The amounts adsorbed of Pb and P were equal and higher than those of As and Cd, Cd being less adsorbed.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

RESUMO

O homem precisa reavaliar suas formas tradicionais de disposição de resíduos em aterros e barragens, as quais contrariam o equilíbrio e a sustentabilidade ambiental. Uma forma inteligente de disposição desses materiais constitui-se no seu reaproveitamento tendo o solo como meio interativo, no qual se processarão inúmeras reações que podem promover a reciclagem de diversos elementos, proporcionando ainda melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio. Diante da necessidade de buscar alternativas para a destinação final de resíduos no ambiente, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de fazer uma revisão de literatura sobre o potencial adsorvente e os possíveis benefícios e malefícios da disposição do subproduto da indústria de alumínio no solo, enfatizando o papel desse ecossistema como um meio interativo adequado ao reaproveitamento desse material. Os solos constituem um meio apropriado para o uso de subprodutos. Entretanto, há que se conhecer muito bem *a priori* as características desse subproduto para se avaliarem os potenciais riscos decorrentes do seu uso no solo. Deverá ser avaliada também a área destinada ao uso, já que as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo sofrerão mudanças decorrentes da interação do subproduto com o solo, as quais terão de ser avaliadas para que se minimizem eventuais impactos negativos sobre o ecossistema e se maximizem os possíveis impactos positivos. Portanto, é necessária a busca de novas alternativas de uso de subprodutos, com foco na obtenção de benefícios econômicos e ambientais, o que permitirá o reaproveitamento e a revalorização de um material que seria descartado sem nenhuma finalidade, contribuindo, assim, para uma maior sustentabilidade do processo e menor agressão ao ambiente. Mudanças que busquem reduzir os impactos antropogênicos deverão ser cuidadosamente avaliadas e implantadas como forma de melhorar a qualidade de vida e garantir os recursos necessários às gerações futuras, preservando a vida no planeta. Para isso, são necessárias pesquisas que darão suporte ao desenvolvimento de técnicas para monitoramento dos impactos nas áreas destinadas ao uso desses subprodutos, bem como para o estabelecimento de valores de referências e normas para utilização segura.

ABSTRACT

Man needs to re-evaluate his traditional form of waste disposal in landfills and bargages, which oppose environmental equilibrium and sustainability. An intelligent manner for disposal of those materials is made up of their reuse having the soil as an interactive medium, which will process enumerable reactions to promote the recycling of diverse elements, and even providing improvement to the physical, chemical and biological properties of the medium. Due to the necessity to search for alternatives for the final destination of environmental waste, this work has as an objective, a review of the potential adsorption and the possible benefits and harms of aluminum industry byproduct disposal in soil, emphasizing the role of this ecosystem as a interactive medium for the reuse of this material. The soil makes up an appropriate medium for the use of byproducts. However, one must have knowledge the characteristics of this byproduct well in advance, in order to evaluate the potential risks of its use in the soil. The area of use should also be evaluated, since the soil will undergo chemical, physical and biological changes due to the byproduct interaction with the soil. These changes have to be evaluated for the minimizing of any negative impacts on the ecosystem and to maximize the potential positive impacts. Therefore, it is necessary to seek new alternatives for use of byproducts with a focus on achieving economic and environmental benefits, enabling the reuse and revaluation of a material that would otherwise be discarded with no reason, thus contributing to greater sustainability of the process and less aggression to the environment. Changes that seek to reduce the human impact should be carefully evaluated and implemented in order to improve the quality of life and ensure the necessary resources for future generations, preserving life on the planet. To this end, research is needed that will support the development of techniques for monitoring the impact of areas destined for the byproduct use and to establish reference values and use safety standards.

1 INTRODUÇÃO

O homem precisa reavaliar suas formas tradicionais de disposição de resíduos em aterros e barragens, entre as quais, o solo constitui apenas um meio físico e inerte, ou seja, não interage com o material, impossibilitando a ciclagem natural e provocando desequilíbrio ambiental. Apesar de suas construções envolverem projetos de engenharia, essas barragens constituem um risco em potencial, devido ao grande volume de material estocado estando, portanto, sujeitas a vazamentos ou a rompimentos em função de diversos fatores, colocando em risco o ambiente.

Uma forma inteligente de disposição desses materiais baseia-se no reaproveitamento para as mais diversas finalidades. Portanto, essa prática deverá ser precedida de uma análise criteriosa, visando avaliar o potencial de risco e o benefício para o ambiente. 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. Caso contrário, será caracterizado como resíduo e depositado em ambiente semifechado, tendo reduzida 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. Quando a escolha for o solo não apenas como um meio inerte, mas interativo, inúmeras reações ocorrerão, promovendo a reciclagem de diversos elementos, trazendo, ainda, alguma melhoria resultante da sua interação com o meio.

De maneira geral, o reaproveitamento não só evita o passivo ambiental gerado devido à inutilização de novas áreas para o descarte, mas também pode valorizar o material que passará a ser encarado como um subproduto e não mais como um rejeito. Os subprodutos têm características químicas, físicas e

biológicas desejáveis para uma variedade de uso no solo (Cooperband, 2000). No entanto, existem algumas preocupações com relação à reciclagem desses materiais em solos e a maior delas, segundo Barker et al. (2000), está relacionada a algumas de suas composições indesejáveis, como os metais e outros constituintes considerados danosos para a agricultura em particular e para o ambiente em geral. Por outro lado, os solos têm algumas características que outros componentes da biosfera (e.g., água e ar) não possuem e isso lhes confere um poder de drenar e tamponar os contaminantes, controlando seu transporte e transferência para a atmosfera, a hidrosfera e a biota (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Geralmente, os subprodutos apresentam ampla variedade de propriedades físicas e químicas (Sims & Pierzynski, 2000). Por meio de diversas análises é possível identificar e quantificar quais nutrientes (e.g., N, P, Ca, Zn, Cu e outros) e elementos danosos (e.g., Cd, Pb, Cr, As e outros) estão sendo incorporados ao solo, mediante a aplicação do material, evitando maiores danos ambientais.

Feita uma análise completa do subproduto e avaliado o seu risco, os esforços se concentram nas características da área. A vegetação, o clima, a topografia, os fatores geológicos e o tempo fizeram com que cada solo apresentasse diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas que afetarão as interações com o subproduto. Os fatores físicos (e.g., textura, estrutura, densidade do solo, entre outros), químicos (e.g., pH, potencial redox, capacidade sortiva, entre outros) e biológicos (e.g., microfauna, microflora e pequenos animais) irão interagir com os materiais, podendo resultar em mudanças que indicarão os eventuais impactos da aplicação do subproduto sobre o ecossistema. Segundo Barker et al. (2000), os benefícios da utilização de um determinado subproduto e os efeitos das interações das propriedades do solo com o mesmo

devem ser considerados no local de aplicação para assegurar a proteção ambiental e a produtividade agrícola sustentável.

Procurando novas alternativas de uso de subprodutos, alguns estudos têm sido feitos com o objetivo de avaliar os benefícios econômicos e ambientais, contribuindo para reaproveitar e revalorizar um material que seria descartado sem nenhuma finalidade e contribuir para uma maior sustentabilidade do processo e menor agressão ao ambiente. Mudanças que busquem reduzir os impactos antropogênicos deverão ser cuidadosamente avaliadas e implantadas como forma de melhorar a qualidade de vida e garantir os recursos necessários às gerações futuras, preservando a vida no planeta. Diante da necessidade de buscar alternativas para a utilização e a disposição de subprodutos no solo, neste capítulo o objetivo foi o de realizar uma uma revisão de literatura, abordando o potencial adsorvente e os possíveis benefícios e malefícios da disposição do subproduto da indústria de alumínio no solo, enfatizando o papel deste ecossistema como um meio interativo adequado ao reaproveitamento desse material.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Resíduo ou subproduto. Descarte ou reaproveitamento

Os termos “resíduo” e “subproduto” têm significados distintos e seu destino final também. O termo “descarte” deve ser preferencialmente aplicado no primeiro caso e o termo “reaproveitamento”, no segundo caso.

O termo resíduo tem sido definido como um material resultante de atividades antrópicas, gerado como sobras de um processo produtivo ou que não possa ser utilizado com a finalidade para as quais foi originalmente produzido NBR 10004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2004). Subproduto é definido como o produto ou o serviço derivado de um processo produtivo, que seja útil e comercializável, mas que não represente o produto ou o serviço primário produzido adaptado de (European Environment Agency – EEA, 2007). Resíduo, como se pode perceber, tem um valor pejorativo, não devendo, portanto, ser empregado para um material que apresente alguma utilidade e cujo destino seja o reaproveitamento e cujo uso traga alguns benefícios. Esse termo deverá ser empregado somente quando seu destino final for a disposição em aterros, não tendo o solo como meio interativo, mas um meio de suporte físico (Figura 1). Do contrário, o melhor termo a ser utilizado é “subproduto”.

Os subprodutos são gerados nas atividades agrícolas e mineradoras, nos processos industriais e pela população, de modo geral. Muitos desses materiais apresentam possibilidade de uso no solo devido aos benefícios que podem ser obtidos com a sua utilização e devido ao potencial de reciclagem, no solo, de alguns elementos existentes no subproduto. Existem algumas propriedades dos subprodutos ou resíduos e do próprio solo que limitam sua utilização, no entanto, elas podem ser manejadas de tal forma que se minimizem os impactos negativos para que não provoquem danos ambientais e se maximizem os efeitos

positivos, promovendo melhorias no ambiente (Barker et al., 2000; Cooperband, 2000).

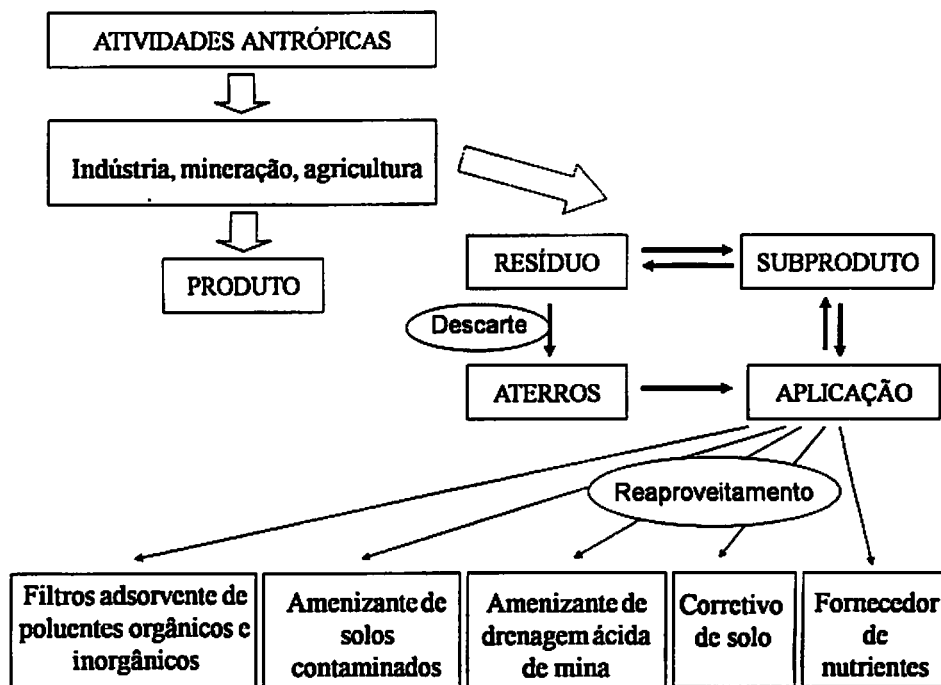


FIGURA 1 Geração de subprodutos, tendo como destino final o descarte ou o reaproveitamento no solo.

Subprodutos e resíduos apresentam grande variação na sua composição. Portanto, deve-se fazer uma análise criteriosa, com o objetivo de avaliar seus benefícios e malefícios, auxiliando na escolha do destino mais ambiental e economicamente sustentável. Segundo Barker et al. (2000), em função de sua composição, um subproduto poderá ser enquadrado como um fertilizante, um amenizante ou um poluente do solo.

Uma tentativa de classificação dos materiais supracitados segundo o uso e a destinação final se baseia no conhecimento das características do material de *per si* e do meio de disposição, no caso específico, o solo. Nesse contexto, como passo inicial na avaliação de um determinado material, caso fique comprovado que ele apresenta alguma característica que justifique sua utilização, ou seja, que seus benefícios são superiores aos malefícios, ele será caracterizado como subproduto. Dessa forma, o solo e o subproduto irão interagir promovendo a reciclagem de diversos compostos e elementos, proporcionando melhorias resultantes dessa interação. 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 encontre, no futuro, alguma aplicação e, finalmente, ele deixará de ser chamado de resíduo, conforme diagrama apresentado na Figura 2 (Guilherme, 2004).

O simples descarte – e a não interação com o solo – apresenta como desvantagens a quebra da ciclagem natural, os riscos potenciais de grandes volumes de materiais armazenados e a geração de passivos ambientais. Por outro lado, caso seja possível, a reutilização dos *a priori* denominados “resíduos” parece ser promissora, sendo considerada uma alternativa viável economicamente e mais ecologicamente correta, pois seu uso reduz a disposição de rejeitos por meio da revalorização do resíduo em subproduto (Lombi et al., 2002b).

Neste último caso, caso seu reaproveitamento seja considerado viável, uma análise detalhada auxiliará na escolha dos locais apropriados para seu reaproveitamento, das quantidades e frequências em que estas aplicações poderão ser feitas e, ainda, se há necessidade ou não de algum pré-tratamento para sua reutilização. Em alguns casos, um pré-tratamento do subproduto pode ser obrigatoriamente necessário para o seu reaproveitamento ou pode ser feito somente com o objetivo de promover alguma melhoria nas suas características.

Alguns subprodutos deverão, necessariamente, passar por um processo de secagem para a redução do teor de água, sendo, depois disso, moídos para reduzir o tamanho de suas partículas com o objetivo de facilitar seu transporte e sua utilização na área.

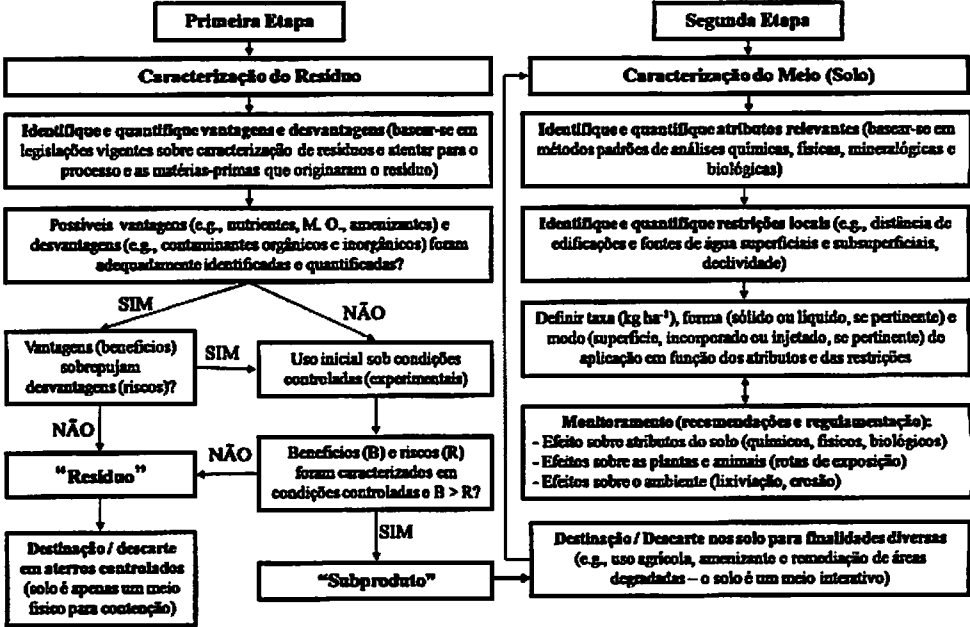


FIGURA 2 Diagrama de avaliação do descarte ou do reaproveitamento de resíduos ou subproduto, tendo o solo como inerte ou interativo. Fonte: Guilherme (2004).

Além da secagem e da moagem, existem vários outros pré-tratamentos que são necessariamente requeridos para tornar o produto adequado para ser utilizado. Citam-se como exemplos a pasteurização, a irradiação, a digestão aeróbica, a compostagem, a estabilização com calcário e a estocagem, muito utilizados no lodo de esgoto, com o objetivo de reduzir o odor, o poder infectivo

e outros malefícios existentes (Barker et al., 2000). No entanto, existem também pré-tratamentos que visam apenas promover melhorias em algumas características do subproduto, seja para uso como fertilizante ou amenizante de solo. Neste último caso, podem-se citar como exemplos o pré-tratamento térmico, a simples reação com diversos tipos de ácidos e a mistura com outros materiais ou, até mesmo, com outros tipos de subprodutos, visando melhorar a superfície adsorativa ou potencializar seu uso, como é o caso da utilização da lama vermelha como amenizante de solos contaminados com poluentes inorgânicos (Altundogan et al., 2002; Menzies et al., 2004; Brunori et al., 2005).

Seja qual for o objetivo do pré-tratamento, ele deve ser avaliado economicamente, principalmente em se tratando daqueles que visam somente uma melhoria em alguma propriedade do subproduto. Em alguns casos, os custos para fazer um pré-tratamento somente com a finalidade de obter melhorias nas propriedades dos subprodutos sobrepujam os benefícios obtidos de tais pré-tratamentos, tornando-os, neste caso, inviáveis. Para as empresas geradoras de subprodutos, o ideal é que o material possa ser reaproveitado sem custos adicionais, a não ser que os custos justifiquem o tratamento por meio da valorização do resíduo em subproduto, tendo em mente que os custos para o simples descarte são, na maioria das vezes, muito elevados.

2.2 Reaproveitamento de subprodutos via disposição no solo

A utilização de subprodutos tem alguns benefícios e problemas em comum. A distribuição geográfica, muitas vezes, é um fator que pode limitar o uso de subprodutos, uma vez que os centros geradores, na maioria das vezes, se encontram distantes dos locais de aplicação, tornando a prática inviável economicamente. A aplicação de grandes quantidades em áreas próximas a esses centros geradores como forma de dispor desse material sem um planejamento

técnico baseado nas características do subproduto e nos atributos da área pode resultar em danos ambientais irreparáveis.

A presença de elementos-traço e de substâncias indesejáveis é um outro problema, pois suas concentrações podem tornar o material indesejável para ser reaproveitado ou podem restringir o uso de subprodutos, tanto em quantidade quanto na frequência das aplicações. Os elementos-traço têm sido utilizados para definir elementos catiônicos e ânionicos presentes em baixas concentrações no ambiente ($< \text{ou} = \text{mg kg}^{-1}$), sendo alguns considerados essenciais, do ponto de vista biológico, enquanto outros não (McBride, 1994; Pierzynski et al., 1994; Sparks, 1995; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; He et al., 2005). Vale ressaltar que, mesmo aqueles essenciais, podem, sob condições específicas, causar impactos negativos ao ecossistema. Dependendo das concentrações dos elementos-traço presentes nos subprodutos e das características do solo, pequenas quantidades ou poucas aplicações desses materiais seriam suficientes para fazer com que as concentrações dos elementos-traço naquele local ultrapassem os valores de referência determinados pela legislação vigente em uma determinada região, estado ou país (e.g., Brasil - Tabela 1).

Dentre os diversos benefícios que a adição dos subprodutos orgânicos e inorgânicos pode promover no solo, podem-se destacar o favorecimento ao desenvolvimento de plantas (Gray et al., 2006; Costa et al., 2008), o aumento da matéria orgânica (Alves et al., 1999), o aumento na capacidade de troca de cátions e na fertilidade (Silva et al., 2001; Rocha et al., 2004), o aumento na retenção de água em solos (Jorge et al., 1991; Melo et al., 2004), a restauração do solo proporcionando maior estabilidade dos agregados (Jorge et al., 1991; Souza et al., 2005), o aumento da capacidade sortiva e a redução da capacidade dessortiva, reduzindo a disponibilidade de elementos tóxicos na solução do solo e os riscos de contaminação e, finalmente, a transferência desses elementos para

a cadeia trófica (Lombi et al., 2002a, 2002b; Ciccu et al., 2003; Bertocchi et al., 2006; Costa et al., 2008).

TABELA 1 Valores de referência de elementos para controle de qualidade do solo no Brasil (mg kg^{-1}).

Elemento	Valor de prevenção	Valor de investigação		
		Área agrícola	Área residencial	Área industrial
		----- mg kg^{-1} -----		
As	15	35	55	150
Ba	150	300	500	750
Cd	1,3	3,0	8,0	20
Pb	72	180	300	900
Cu	60	200	400	600
Cr	75	150	300	400
Hg	0,5	12	36	70
Ni	30	70	100	130
Ag	2	25	50	100
Zn	300	450	1.000	2.000

Fonte: Adaptado de (Conselho Nacional do Meio Ambiente – Conama, 2009).

Dependendo do subproduto e da finalidade da aplicação, ele se constituirá como um amenizante ou condicionador do solo, contribuindo para a reabilitação de áreas contaminadas, evitando que o foco da contaminação se espalhe pelo solo, para os corpos d'água e para a cadeia trófica. Apesar de seu potencial benéfico para uso no solo, os subprodutos são dispostos mais frequentemente com a finalidade de descarte em vez de uma perspectiva de benefícios do seu uso (Cooperband, 2000). Recentemente, vários subprodutos industriais têm sido considerados, pelo seu potencial, como amenizantes para a remediação de solos contaminados (Lombi et al., 2002b).

Subprodutos aplicados como amenizantes ou condicionadores do solo podem promover diversas melhorias físicas, químicas e biológicas, reduzindo o efeito do contaminante, tornando o ambiente adequado ao desenvolvimento de plantas e contribuindo para a recuperação do ecossistema. Várias são as formas de atuação dos diversos amenizantes e uma delas é a elevação do pH, aumentando a capacidade do solo de manter os contaminantes sorvidos. Existem determinados materiais que, além da elevação do pH, apresentam, em sua constituição, componentes com elevada capacidade de sorver os elementos tóxicos (Gupta & Sharma, 2002; Lombi et al., 2002b; Bertocchi et al., 2006).

A aplicação de um determinado subproduto no solo deverá ser precedida de ampla caracterização do mesmo e de cautelosa análise da área. As determinações das características dos subprodutos e dos atributos da área servirão de parâmetros para a decisão do reaproveitamento ou não do material no solo, assim como a dose e a frequência em que se fará essa aplicação.

Dois critérios podem ser adotados para determinar a conveniência da aplicação do subproduto no solo: i) habilidade de aumentar ou, pelo menos, não ter efeito negativo sobre a produtividade, o desenvolvimento e a produção das plantas e ii) não impactar negativamente o ambiente (Sims & Pierzynski, 2000). Segundo os mesmos autores, esses critérios podem ser avaliados de forma direta ou indireta por meio da medida dos efeitos sobre as propriedades do solo (e.g., pH, concentração de metais, estrutura do solo), da performance das plantas (e.g., produção de biomassa, fitotoxicidade), da qualidade da água superficial e subsuperficial, da qualidade do ar, da biodiversidade e da estabilidade do ecossistema e pelo efeito tóxico direto ou por meio do acúmulo, na cadeia alimentar, de elementos ou compostos orgânicos considerados danosos às plantas, aos animais e aos seres humanos.

Determinadas características que os subprodutos apresentam podem ser manejadas de modo que seu uso não prejudique o ambiente. Segundo Barker et

al. (2000), os potenciais de danos ambientais advindos do uso de subprodutos dependem da quantidade usada, da concentração de elementos-traço, da mobilidade e da toxicidade desses elementos e da possibilidade de transferência para os organismos vivos. No entanto, dada a diversidade de subprodutos existentes, com características que variam muito de acordo com a matéria-prima utilizada, o processo industrial empregado e o sistema de tratamento são necessárias pesquisas de avaliação agrônomicas para a definição de taxas de aplicação, viabilidade técnica e segurança ambiental específicas para cada tipo de subproduto e para cada tipo de solo (Trannin et al., 2005).

2.3 Subproduto da indústria de alumínio

O subproduto da indústria de alumínio, também conhecida como lama da indústria de alumínio ou lama vermelha, é gerada em grandes proporções no processamento da bauxita, via processo Bayer, para a extração do alumínio (Constantino et al., 2002; Liu et al., 2007; Silva Filho et al., 2007). 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. Após a solubilização do alumínio ocorre a separação da solução de aluminato de sódio de um resíduo sólido rico em óxido de ferro denominado lama vermelha. 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.

Segundo Brunori et al. (2005), a produção de uma tonelada de alumina resulta, geralmente, 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. Segundo os mesmos autores, a solução de estocagem é economicamente problemática, devido aos custos elevados para a realização e a 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 à sua natureza cáustica.

Existem vários trabalhos propondo usos diversos para a lama da indústria de alumínio, como, por exemplo, produção de cerâmicas, recobrimento de aterros e pavimentações, extração de óxido de ferro e titânio, entre outros (Silva Filho et al., 2007). No entanto, uma interessante aplicação deste material é para remediar locais contaminados e tratar água 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 econômica viável e mais ecologicamente correta, pois reduz a disposição de rejeitos por meio da revalorização do resíduo industrial em subproduto (Lombi et al., 2002b). Embora o uso de subprodutos como amenizantes do solo tenha sido proposto como alternativa de baixo custo para a remediação de solos poluídos, poucas informações estão disponíveis sobre a estabilidade e a longevidade dos tratamentos quando importantes parâmetros do solo (pH, potencial redox, etc.) mudam (Lombi et al., 2003).

Rica em óxidos de ferro (e.g., hematita, goethita), a lama vermelha apresenta alto potencial em fixar elementos-traço e, por isso, tem despertado o interesse em ser testada como amenizante do solo. Perante alguns resultados de trabalhos utilizando amenizantes, Lombi et al. (2004) sugerem que alguns subprodutos industriais ricos em ferro podem ser utilizados para a remediação de solos contaminados. Entretanto, existem significativas diferenças entre materiais, mesmo sendo eles de uma mesma classe de subprodutos, devido a diferenças no tratamento ou no processo utilizado na indústria ou, mesmo, na natureza dos minerais. Essas diferenças resultariam em grande variabilidade em termos de composição mineralógica dos subprodutos, sendo indispensável uma boa caracterização dos mesmos antes de serem usados. Dessa forma, com uma análise

detalhada da composição química do material e a partir de estudos prévios em condições controladas, será possível prever o seu potencial de uso como agente mitigador em áreas contaminadas com elementos-traço. Poderão também ser avaliadas as quantidades de elementos que estão sendo incorporados ao solo (Tabela 2).

TABELA 2 Concentrações de alguns elementos na lama da indústria de alumínio.

Elementos ⁽¹⁾	Lama vermelha
	-----mg kg ⁻¹ -----
Essenciais	
Cu	35-84
Fe	-
Mn	4.395
Zn	151-506
Não essenciais ou deletérios	
As	62
Ba	206
Cd	8-23
Cr	449-1.237
Hg	0,7
Ni	246
Pb	163-175
V	1.476
Zr	1.150

⁽¹⁾ Faixas de valores extraídas de vários trabalhos, sendo as quantidades de elementos essenciais e não essenciais ou deletérios obtidas por diferentes métodos de extração. Fonte: adaptado Lombi et al. (2002b), Ciccu et al. (2003) e Bertocchi et al. (2006).

Estudos conduzidos com a lama vermelha mostram o seu alto potencial em sorver elementos-traço. Seu uso em colunas de remoção de Cd e Zn de soluções aquosas, em uma larga faixa de concentração inicial desses metais (Gupta & Sharma, 2002), resultou na remoção completa de Cd⁺² e Zn⁺² em baixas

concentrações, enquanto em altas concentrações a remoção foi de 60% a 65% em pH 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 diminuiu com o aumento da temperatura, indicando que o processo é exotérmico.

A efetividade do uso da lama vermelha como sorvente capaz de remover metais pesados de soluções favorecendo a imobilização química e reduzindo a solubilidade e a biodisponibilidade em solos poluídos foi constatada também por Santana et al. (2006). Resultados de extração sequencial indicaram que concentrações baixas de Pb, Cd e Zn adsorvidas pela lama estavam na forma solúvel em água e nas frações trocáveis, enquanto as concentrações maiores estavam firmemente ligadas e não poderiam ser desprendidas facilmente sob condições naturais. Seu potencial de uso como filtro capaz de adsorver vários elementos também foi constatado em um estudo desenvolvido por Komnitsas et al. (2004). Estes autores avaliaram a capacidade de descontaminação de lixiviados ácidos gerados de mineradoras por meio de barreiras reativas de calcário e lama vermelha e constataram a eficiência de ambas em remover grandes quantidades de metais pesados danosos de lixiviados. Os principais mecanismos de limpeza dos metais, para ambos os meios reativos, foram a precipitação de íons, principalmente na forma de hidróxidos ou sulfatos de Fe, Al, Mn, Zn, Cu, Co e Ni e a coprecipitação, ou sorção, principalmente para o Cd.

Avaliado seu potencial como adsorvente de elementos-traço em soluções aquosas, vários trabalhos foram conduzidos para avaliar sua eficiência em solos e alguns deles compararam-na com outros amenizantes já testados (e.g., calcário, beringita, entre outros). 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 indústria 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, o 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 efeito positivo na amenização da toxicidade dos metais. Entretanto, a longevidade deste efeito pode ser curta quando comparada com a lama da indústria de alumínio e com 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 utilizado para avaliar os processos de remediação no solo.

Para investigar o efeito das mudanças de pH sobre a disponibilidade de elementos-traço em solos tratados com calcário, beringita e lama da indústria de alumínio, foram utilizadas técnicas de diluição 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 do 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 indústria 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 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 indústria de alumínio e um gesso vermelho. Estes materiais foram utilizados 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 solo corrigido com Ca(OH)_2 para obter um pH similar ao solo tratado com lama da indústria 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.

Em estudo conduzido em casa de vegetação, Friesl et al. (2004) verificaram os efeitos da lama da indústria de alumínio na labilidade e na 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, aumentando, porém, 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 indústria de alumínio, utilizando colunas de lixiviação, pode ser necessária.

A lixiviação de elementos-traço em solos contaminados pode constituir um risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais, além de se tornar uma fonte difusa de poluição. Portanto, com o objetivo de avaliar o efeito da lama da indústria de alumínio na lixiviação de elementos-traço, montaram-se quatro 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, 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 indústria de alumínio e ou cinzas, o pH se encontrava acima de 8. A condutividade eletrolítica do mesmo também foi alterada, sendo, inicialmente, igual a 4,6; 6,7; 17,1 e 27,8 dS m⁻¹ e tendeu, em todos os casos, a diminuir rapidamente para 0,11; 0,16; 0,17 e 0,30 dS m⁻¹. 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).

Outra solução alternativa muito interessante de utilização da lama vermelha é sua utilização como amenizante da reação, conhecida por drenagem ácida, que ocorre em áreas de mineração e em pilhas de rejeito de mineração, principalmente auríferas e carboníferas. As características alcalinas da lama vermelha vão ao encontro, justamente, das características necessárias para a neutralização do substrato e a amenização da drenagem ácida. Essa neutralização é primordial para possibilitar o cultivo de plantas – a revegetação da área – e, portanto, uma recuperação mais completa das áreas de mineração e pilhas de rejeito. Com esse objetivo, estudos conduzidos com a lama vermelha misturada com rejeitos de mina demonstraram que a adição de 2% e 5% da lama não aumentou o pH do rejeito consideravelmente, entretanto, com a adição de 10% o pH permaneceu neutro durante os primeiros 100 dias, diminuindo para 5 após 200 dias e estabeleceu-se próximo a 4 após um ano. Os autores concluíram que essas taxas de adição da lama foram insuficientes para assegurar neutralização dos rejeitos reativos e que o uso de 2%, 5% e 10% da lama causou um retardamento na oxidação de pirita presente no rejeito de mina (Doye & Duchesne, 2003).

Resultados de experimentos de campo indicaram que a adição de calcário e 3% ou 5% de lama vermelha aumentou o pH do solo e, ao mesmo tempo, diminuiu a solubilidade e a disponibilidade de elementos-traço (e.g., Zn, Pb, Ni, Cd e Cu), reduzindo o consumo pelas plantas e permitindo a revegetação quase completa de um solo contaminado (Gray et al., 2006). Os autores ressaltam que monitoramentos futuros precisam ser feitos para avaliar a longevidade do tratamento com lama vermelha comparada com o calcário.

Considerando a importância dos efluentes na contaminação de águas subterrâneas, principalmente aqueles gerados nas pilhas de rejeitos de mineração, foi conduzido um estudo com colunas de lixiviação (Bertocchi et al., 2006). As colunas foram montadas contendo, na primeira, rejeito contaminado de mina; na segunda, rejeito de mina misturado com lama da indústria de alumínio e, na

terceira, 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 e 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 eletrolítica em todas as três colunas diminuiu quando o volume de solução percolante aumenta, variando de 11,13 a 0,6 dS m⁻¹ na primeira coluna, de 12,69 a 0,59 dS m⁻¹ na segunda coluna e de 6,63 a 0,15 dS m⁻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 eluente e que a lama da indústria 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 utilizados no experimento (Bertocchi et al., 2006).

Como já descrito anteriormente, podem ser feitos vários tipos de misturas com outros materiais e, até mesmo, outros subprodutos ou diversos tipos de pré-tratamentos, objetivando melhorar suas características e seu efeito como amenizante, reduzindo sua toxicidade. Foi conduzido um experimento com a lama da indústria de alumínio, que foi avaliada de três formas: na primeira, a lama sem tratamento; na segunda, a lama com adição de 5% de gesso e lixiviada para a remoção de sais solúveis e, na terceira, a lama lixiviada com ácido diluído para remover os sais solúveis (Snars et al., 2003). Estes materiais apresentaram, seguindo a mesma ordem descrita anteriormente, valores de pH de 11,68; 8,65 e 7,46; de condutividade eletrolítica (dS m⁻¹) de 4,96; 1,04 e 0,74; de P extraído com bicarbonato (mg kg⁻¹) de 50,1; 38,4 e 65,0; de Fe extraído com ditionito-citrato-bicarbonato (%) de 21,0; 21,2 e 22,8; de Al extraído com ditionito-citrato-bicarbonato (%) de 4,34; 4,61 e 4,61; de Fe oxalato (%) de 0,12; 0,18 e 0,14 e de Al oxalato (%) de 1,49; 1,50 e 1,62. Segundo os autores, as diferenças

apresentadas ocorreram, exclusivamente, devido aos tratamentos, pois as lamas pertenciam à mesma amostra.

Outro tratamento com o objetivo de reduzir a alcalinidade e promover a formação de agregados estáveis da lama vermelha em meio aquoso foi avaliado por López et al. (1998). Eles observaram que a mistura de lama vermelha com 8% CaSO_4 com base em peso formou agregados estáveis em meio aquoso que apresentaram forte afinidade com Cu, Zn, Ni e Cd. A capacidade máxima de adsorção, avaliada pelas isotermas de Langmuir para um tempo de contato de 48 horas, foi de 20 mg g^{-1} para o Cu, 13 mg g^{-1} para o Zn, 11 mg g^{-1} para o Ni e 11 mg g^{-1} para o Cd. Constatou-se também que os agregados de lama apresentaram eficiência na purificação de efluente de uma planta tratamento de esgoto urbano de 100%, 100%, 68% e 65% para o P, Ni, Cu e Zn, respectivamente. Os autores concluíram que os agregados de lama vermelha são adequados para o tratamento de águas residuais, principalmente aquelas contaminadas com P e elementos-traço.

Diversos são os pré-tratamentos adicionais e, entre eles, o tratamento térmico e a reação com ácidos, visando melhorar alguma das características da lama vermelha, constituem uma alternativa que tem sido muito utilizada. Altundogan et al. (2002) fizeram diversos tratamentos térmicos (50 g das amostras foram aquecidas de 200-800°C, por 4 horas) e com ácido (1 L de HCl 0,25-2,00 mol L^{-1} foram adicionados em 50 g das amostras, sendo a suspensão agitada por 2 horas), visando aumentar a capacidade da lama em adsorver arsênio. Em análises de difratometria de raios X da lama, após ter sido submetida tanto ao tratamento térmico quanto ao tratamento ácido, foram constatadas diversas mudanças na sua composição mineralógica. No entanto, com relação à adsorção de As (III), o material tratado a 400°C foi significativamente mais eficiente quando comparado ao material natural. O tratamento com HCl até 1 mol

L^{-1} aumentou a eficiência na adsorção de As (III), entretanto, quando se aumentou a concentração do ácido, foi observada redução na capacidade de adsorção.

Além da possibilidade de alteração da superfície adsorvente, com consequente efeito sobre a capacidade sortiva, estudos adicionais têm sido propostos com a lama da indústria de alumínio, visando ampliar as possibilidades de uso da mesma como amenizante. A reação da lama da indústria 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 indústria de alumínio pela água do mar. Nesses estudos demonstrou-se 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 parcialmente Na por Ca, Mg e K, porém, apesar de a salinidade ser reduzida, o material permanece com concentração salina muito elevada.

Diferentes testes ecotoxicológicos para avaliar a compatibilidade ambiental e a possibilidade de reutilizar a lama da indústria 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 das espécies testadas, à exceção de vanádio, fluoritas e sulfatos. Além do mais, não houve evidência de efeito ecotoxicológico da lama da indústria 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 retenção de metais, em vez de uma simples coprecipitação como consequência do aumento do pH.

2.4 Atributos do solo

O sucesso do reaproveitamento de subprodutos está vinculado às condições geológicas, topográficas e climáticas da área. Características da área como a classe de solo, a profundidade do solo, a localização no relevo, a declividade, o tipo de vegetação, a temperatura e a distribuição das chuvas são alguns dos diversos fatores que devem ser considerados no reaproveitamento dos subprodutos por interferir nos diversos processos que ocorrem no solo. Deve-se considerar também, dependendo do subproduto, a proximidade de cidades, de locais de captação de água, de nascentes e de outros locais que possam colocar em risco a saúde do homem e do ambiente. Com relação às diversas características da área, cabe ressaltar que, geralmente, os subprodutos utilizados como amenizantes para remediação de áreas contaminadas e, geralmente, situadas nas proximidades de áreas de mineração e ou de deposição de rejeitos.

Além de considerar as características relacionadas à área, aquelas mais especificamente ligadas aos atributos do solo são de fundamental importância por constituir o meio para o reaproveitamento de subprodutos, pois os diversos atributos químicos, físicos e biológicos do solo podem ser alterados com a adição dos mesmos. Dentre os atributos químicos, têm-se a capacidade de troca de cátions e ânions, a concentração de íons em solução, o pH, o potencial redox, entre outros; dentre os físicos, têm-se densidade do solo, agregação e estabilidade de agregados, macro e microporosidade, capacidade de retenção e infiltração de água e outros e, dentre os biológicos, a densidade e a diversidade de microrganismos e outros. Vale ressaltar que, em algumas áreas, vários atributos mencionados foram alterados por se tratar de locais altamente transformados pelas atividades antrópicas.

De qualquer forma, algumas alterações oriundas da utilização de um determinado subproduto dependerão de fatores relacionados às características do subproduto e do solo. Dentre as características dos subprodutos podem-se citar

pH, área superficial específica, mineralogia, presença de elementos essenciais (e.g. N, Ca, S, Mg, Zn, Cu e outros) ou deletérios (e.g. Cd, Pb, As, e outros). Com relação ao solo podem-se citar textura, tipo de argila, teor de óxidos, teor de matéria orgânica e outros. Essas características, a partir da adição de um subproduto, irão interagir, promovendo diversas reações e resultando em efeitos benéficos e maléficos. Esses efeitos deverão ser cuidadosamente avaliados em condições controladas para, depois, decidir sobre o destino final do subproduto, assim como a dose e a frequência em que o mesmo será aplicado na área.

De maneira geral, estudos a longo prazo são necessários para garantir que a aplicação de subprodutos possa efetivamente desempenhar seu papel como amenizante resultando em riscos mínimos ao ambiente, quando comparado ao seu efeito benéfico. Esses estudos deverão avaliar o comportamento dos subprodutos ao longo do tempo por meio de monitoramentos de camadas superficiais e subsuperficiais do solo, a fim de contribuir para a comprovação das melhores taxas, frequência e época de aplicações. Poderão também avaliar as estratégias de manejo necessárias para favorecer o processo de recuperação para que o solo volte às suas condições bem próximas à da original. Vale ressaltar que, mesmo depois do produto aplicado, o monitoramento periódico deve fazer parte do planejamento para resguardar o ambiente de possíveis riscos, caso ocorra alguma alteração no local.

Em relação a outros componentes do ecossistema, os solos constituem um meio adequado para a disposição de determinados rejeitos (Barker et al., 2000) devido à sua heterogeneidade e à capacidade de processarem inúmeras reações que promovem a degradação ou a inativação de inúmeros compostos ou elementos com potenciais poluentes. Apesar de constituírem um meio adequado para a disposição de subprodutos devido à sua capacidade tamponante (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), uma vez ultrapassado esse limite tamponante, torna-se extremamente onerosa a sua recuperação. Segundo Guilherme (1999), a

poluição do solo tem merecido atenção especial nos últimos anos, por apresentar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do ambiente.

As propriedades do solo são importantes na partição dos elementos e compostos entre a fase sólida e a solução, bem como nas suas reações e movimentações no perfil. Qualquer fator que afete a concentração total de um elemento ou composto na solução do solo afetará sua reatividade, mobilidade e, conseqüentemente, os riscos de contaminação (Lindsay, 1979; McBride, 1994; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Altas taxas de aplicação de subprodutos, ou seja, taxas acima da recomendação agronômica, são aquelas que ultrapassam a capacidade tamponante do solo e podem apresentar problemas com apenas uma aplicação. Aplicações de subprodutos a taxas excedentes à capacidade de uma determinada área podem levar à degradação da área, resultar em morte de plantas e animais e, conseqüentemente, provocar diversos danos ao ambientais. Entretanto, deve-se atentar para os diversos efeitos que a aplicação dos subprodutos terá sobre solo, para que essas alterações sejam benéficas e não resultem em danos ao ecossistema.

Os solos apresentam, como características particulares e distintas, a capacidade de sorver elementos e compostos, atenuando sua biodisponibilidade e mobilidade e, conseqüentemente, seu efeito sobre o ambiente. As reações que governam a disponibilidade de elementos em solos compreendem adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação (Barrow, 1989). O termo sorção tem sido utilizado para se referir a adsorção, precipitação e complexação, quando se torna difícil verificar o mecanismo exato pelo qual está ocorrendo a retenção, o que é bastante comum em solos, devido à sua complexidade e à heterogeneidade de fatores correlacionados.

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. Ela se divide, em função dos mecanismos básicos envolvidos na

interação, em adsorção específica – formação de complexo de esfera interna – e não específica – formação de complexo de esfera externa. A primeira é caracterizada por ligação direta entre o elemento e a superfície adsorvente, sendo considerada uma reação que envolve ligação forte, com uma seletividade maior e uma reversibilidade menor. Na segunda, ocorre interposição de uma ou mais moléculas de água e a superfície adsorvente, sendo considerada uma reação que envolve uma ligação mais fraca, com seletividade menor e reversibilidade maior (McBride, 1994; 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. Uma vez presentes na solução do solo, os solutos são passíveis de serem erodidos e lixiviados, podendo contaminar as águas superficiais e subsuperficiais ou, ainda, poderão também ser absorvidos pelas plantas, sendo, dessa forma, transferidos para a cadeia trófica. No entanto, se forem adsorvidos à matriz sólida, seu risco de transferência é reduzido (Figura 3).

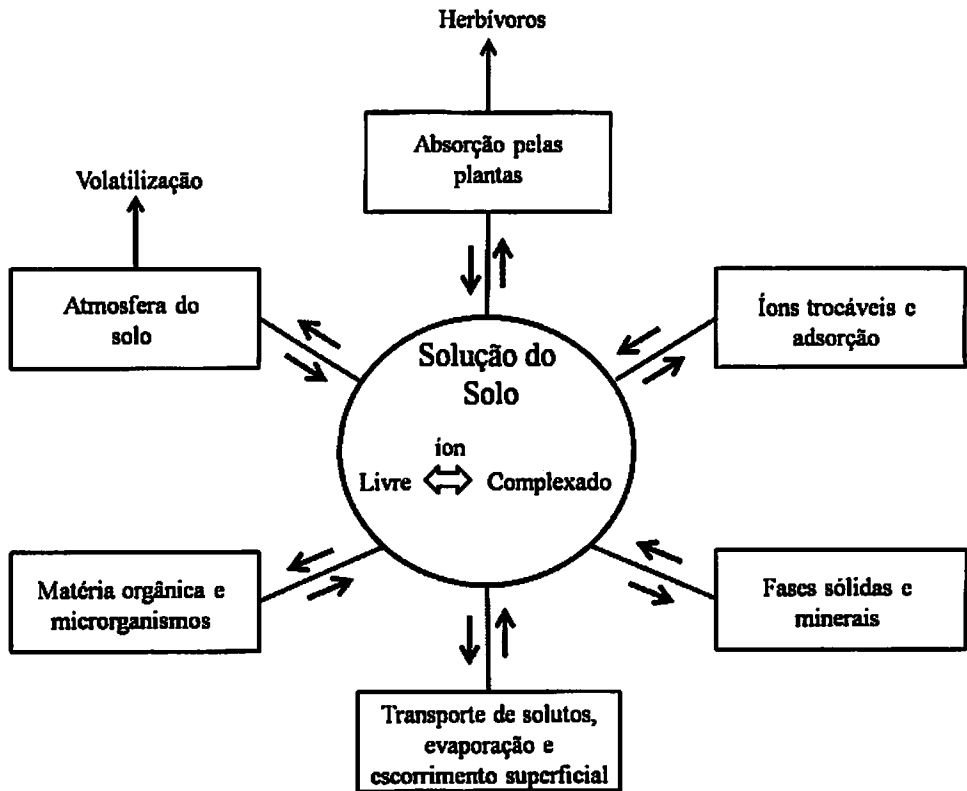


FIGURA 3 Diversos processos que governam a dinâmica dos elementos-traço na interface solo/solução. Fonte: Adaptado de Lindsay (1979).

Em função da importância das reações de adsorção/dessorção sobre a mobilidade de solutos no solo, vários trabalhos têm sido conduzidos, visando prever o comportamento de vários elementos-traço em solos oxidicos. Adsorção e dessorção de Cd, Pb e As foram avaliadas em diferentes Latossolos de várias regiões do Brasil. Estes estudos comprovaram que o aumento do pH elevou a adsorção de Cd e Pb e que reduções no pH podem favorecer a dessorção desses cátions (Pierangeli et al., 2001a, 2005). Com relação à interferência da força iônica, o Pb e o As não sofreram interferência na quantidade adsorvida quando houve variação da força iônica, o que não foi

observado para o Cd, que foi menos adsorvido com o aumento da força iônica (Pierangeli et al., 2001b, 2003; Campos et al., 2006).

Pelos resultados apresentados, observa-se que a aplicação de subprodutos que causem alterações no pH e na força iônica da solução do solo podem alterar a sorção e a dessorção de alguns elementos, sendo de fundamental importância o conhecimento dessas particularidades de cada um deles, principalmente aqueles presentes em maiores concentrações no subproduto a ser utilizado ou na área a ser amenizada. Adição do subproduto da indústria de alumínio e de rejeito de mina em solos aumentou a condutividade eletrolítica do lixiviado (Ciccu et al., 2003; Bertocchi et al., 2006), embora ela tenha diminuído rapidamente com o volume de água percolada. Observa-se que, mesmo que a condutividade da solução (e, conseqüentemente, a sua força iônica) não tenha tido alterações que se prolonguem por muito tempo, deve-se monitorar as áreas tratadas com esses subprodutos, para evitar que possíveis efeitos das concentrações de íons na solução do solo provoquem o aumento da biodisponibilidade de elementos ou de compostos tóxicos ou prejudiquem as plantas pelo excesso de sais em solução.

Íons complexados com quelantes de compostos orgânicos terão maior mobilidade que aqueles não complexados, pelo fato de os quelantes manterem altas concentrações de íons em solução. Mas, nem sempre, o fato de o íon estar na solução pode indicar que ele esteja biodisponível. Esses resultados foram verificados em um experimento no qual se utilizaram 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 coloides móveis estejam 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 coloides 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 coloides 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 coloides móveis de formas não lábeis para as formas lábeis permanecem ainda não estudados.

A biodisponibilidade dos metais é influenciada por diversos atributos do solo, portanto, os critérios para a aplicação de subprodutos deveriam ser baseados no teor de argila, matéria orgânica, conteúdo de óxidos e pH do solo e não apenas nos teores totais de alguns elementos presentes nos subprodutos. Para isso, torna-se necessária informação mais detalhada que possibilite a predição do comportamento desses elementos, pois todas as alterações que ocorrerão no solo devido à adição de subprodutos irão interferir nos diversos processos que ocorrem no solo, tais como na biodegradação da matéria orgânica, nas interações de substâncias químicas com os locais de sorção ou troca do solo ou a absorção de nutrientes para as plantas (Barker et al., 2000).

2.5 Novas perspectivas de utilização de subprodutos

Vários subprodutos têm sido aplicados ao solo devido à sua capacidade de melhorar atributos químicos, físicos e biológicos do meio, mas existem também alguns problemas em comum quanto à utilização de diversos tipos de subprodutos. Apesar de terem sido reportados diversos benefícios em vários trabalhos, ainda não está definida a melhor prática de manejo para os vários subprodutos e as diversas finalidades de uso no solo (Cooperband, 2000). Pouco

se discute sobre a taxa e a frequência de aplicação no solo sobre as características da área e do solo que receberão esses subprodutos e sobre os padrões de qualidade que nortearão a avaliação desse uso.

Várias pesquisas deverão ser feitas com o objetivo de desenvolver soluções para a maioria dos problemas que existem com relação ao uso de subprodutos, bem como o desenvolvimento de práticas de manejo para as diversas finalidades de uso e para os diversos tipos de subprodutos. Essas pesquisas deverão determinar as características da área e do solo, próprias para receberem esses subprodutos, assim como a quantidade, a forma e a frequência de aplicação. Talvez, para isso, deverão ser criados alguns padrões de classificação de subprodutos, como forma de facilitar na elaboração das práticas de manejo.

Deverão ser quantificados os diversos benefícios do uso de subprodutos, tais como melhoria na fertilidade do solo pelo desenvolvimento de plantas e aumento da matéria orgânica, melhorias nas propriedades químicas (e.g., capacidade de troca de cátions, pH, maior capacidade de adsorção), melhorias nas propriedades físicas (e.g., estrutura, dinâmica da água, erosão) e melhoria nas propriedades biológicas (e.g., maior atividade e diversidade microbiana). Esses valores poderão ser determinados por meio de comparações que podem ser feitas entre a melhoria obtida com a de um produto comercial disponível que seria usado para alcançar tal benefício (e.g., quantidade de calcário que seria necessário ser aplicada comparada com a quantidade de subproduto, incremento na adsorção obtido da aplicação do calcário comparado com incremento obtido pela aplicação do adsorvente) (Cooperband, 2000).

Deverão ser definidos os padrões de qualidade de solo para auxiliar no monitoramento do uso do subproduto para ter em mente a magnitude do efeito sobre diversas variedades de solo. Segundo Sims & Pierzynski (2000), a influência dos subprodutos no solo tem, raramente, sido considerada em uma

percepção verdadeiramente holística, pois, até recentemente, o conceito e a importância da qualidade do solo não haviam sido claramente articulados pela comunidade científica ou por aqueles que veem o solo como uma importante fonte natural.

Torna-se necessário, ainda, um investimento em pesquisas que visem encontrar uma finalidade para cada resíduo gerado, sugerindo uma alternativa de uso viável para o mesmo e revalorizando-o em subproduto. Pesquisas poderão também avaliar o potencial de misturas de subprodutos, com o objetivo de aproveitar as vantagens dos efeitos sinérgicos sobre os impactos positivos no solo e ou minimizando os impactos negativos (Cooperband, 2000).

Verifica-se também a necessidade maior de incentivo e conscientização sobre o reaproveitamento de subprodutos e avanços das empresas geradoras de resíduos para que modifiquem seus processos produtivos, visando à geração de um subproduto, em vez de um resíduo. Há, ainda, muito a ser feito, em termos de conscientização das indústrias para a obtenção de materiais com elementos menos tóxicos. As empresas deverão oferecer incentivos à utilização de seus subprodutos, investindo na elaboração de planos técnicos de aplicação que obedeçam à legislação e garantam a utilização segura de seus subprodutos. Esses planejamentos realizados deverão contemplar a viabilidade de transporte desse material. Os custos com relação à gestão de resíduos para fins de descarte, quando comparados aos de reaproveitamento, possivelmente serão mais economicamente favoráveis e ambientalmente corretos.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TÜMEN, F.; MEMNUNE, B. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 357-363, June 2002.

ALVES, W. L.; MELO, W. J.; FERREIRA, M. E. Efeito do composto de lixo urbano em um solo arenoso e em plantas de sorgo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, n. 3, p. 729-736, set. 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10004. **Resíduos Sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://www.abnt.org.br/>>. Acesso em: 18 jun. 2007.

BARKER, A. V.; STRATTON, M. L.; RECHCIGL, J. E. Soil and by-product characteristics that impact the beneficial use of by-products. In: POWER, J. F.; DICK, W. A. (Ed.). **Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products**. Madison: Soil Science Society of America, 2000. chap. 5, p. 169-213.

BARROW, N. J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, 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**, Amsterdam, v. 134, n. 1/3, p. 112-119, June 2006.

BRADL, B. H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, 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.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; VISIOLI, E.; ANTUNES, A. S.; CURI, N.; MARQUE, J. J.; SILVA, M. L. N. Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 3, p. 457-460, mar. 2006.

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.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 2 fev. 2010.

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. 25, n. 3, p. 490-498, maio 2002.

COOPERBAND, L. R. Sustainable use of by-products in land management. In: POWER, J. F.; DICK, W. A. (Ed.). **Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products**. Madson: Soil Science Society of America, 2000. p. 215-235.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov. 2008.

DOYE, I.; DUCHESNE, J. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, n. 8, p. 1197-1213, Aug. 2003.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **EEA multilingual environmental glossary**. Copenhagen, 2007. Disponível em: <<http://glossary.eea.europa.eu/EEAGlossary/>>. Acesso em: 18 jun. 2007.

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**, Weinhein, v. 167, n. 1, p. 54-59, Feb. 2004.

GRAY, C. W.; DUNHAM, S. J.; DENNIS, P. G.; ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud. **Environmental Pollution**, Barking, v. 142, n. 3, p. 530-539, Aug. 2006.

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

GUILHERME, 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/UDESC, 2004. 1 CD-ROM.

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

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Stuttgart, v. 19, n. 2/3, p. 125-140, Oct. 2005.

JORGE, J. A.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Condições físicas de um Latossolo Vermelho-Escuro quatro anos após aplicação de lodo de esgoto e calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, n. 3, p. 237-240, dez. 1991.

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

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 17, n. 2, p. 183-194, Feb. 2004.

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

LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 1/2, p. 255-261, July 2007.

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**, Easton, 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**, Barking, v. 118, n. 3, p. 445-452, Aug. 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**, Barking, v. 118, n. 3, p. 435-443, Aug. 2002b.

LÓPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NÚÑEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M. T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Research**, New York, v. 32, n. 4, p. 1314-1322, Apr. 1998.

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

MELO, V. P.; BEUTLER, A. N.; SOUZA, Z. M.; CENTURION, J. F.; MELO, W. J. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 1, p. 67-72, Jan. 2004.

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.; 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, MG, 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, MG, v. 25, n. 2, p. 269-277, 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.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 313 p.

ROCHA, G. N.; GONÇALVES, J. L. M.; MOURA, I. M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com bio-sólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 4, p. 623-639, jul./ago. 2004.

SANTONA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 2, p. 324-329, Aug. 2006.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SILVA, F. C.; BOARETTO, A. E.; BERTON, R. S.; ZOTELLI, H. B.; PEIXE, C. A.; BERNARDES, E. M. Efeito de lodo de esgoto na fertilidade de um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 5, p. 831-840, maio 2001.

SIMS, J. T.; PIERZYNSKI, G. M. Assessing the impacts of agricultural, municipal, and industrial by-products. In: POWER, J. F.; DICK, W. A. (Ed.). **Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products**. Madson: Soil Science Society of America, 2000. p. 237-261.

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.

SOUZA, Z. M.; BEUTLER, A. N.; MELO, V. P.; MELO, W. J. Estabilidade de agregados e resistência à penetração em Latossolos adubados por cinco anos com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 117-123, jan./fev. 2005.

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

TRANNIN, I. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Avaliação agronômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 3, p. 261-269, mar. 2005.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO, ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTIELEMENTAR DE Zn, Cu, Cd E Pb EM SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO E DE FERRO

RESUMO

A avaliação da adsorção mono e multielementar de elementos-traço (Zn, Cu, Cd e Pb), bem como da interferência de determinados atributos sobre a retenção desses elementos em materiais com potencial de uso como amenizantes de solos, é uma etapa de fundamental importância para o sucesso da remediação. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de realizar a caracterização e a avaliação do efeito do pH na adsorção e dessorção mono e multielementar de Zn, Cu, Cd e Pb em subprodutos da indústria de alumínio (LA) e de ferro (LF). Para a caracterização dos subprodutos foram realizadas análises de raios X, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e ponto de carga zero e extrações pelo ataque sulfúrico e digestão em forno de micro-ondas. Os testes de adsorção/dessorção constaram, basicamente, de três etapas: i) ajuste do pH, ii) adsorção mono e multielementar e iii) dessorção. Esses testes foram conduzidos em valores de pH 5,5 e 6,5 e no valor de pH natural da suspensão dos subprodutos. O percentual adsorvido de Zn, Cu, Cd e Pb aumentou com o aumento do pH, tanto na adsorção mono quanto na multielementar. O Zn e o Cd apresentaram menor percentual adsorvido em relação ao Cu e Pb. A adsorção multielementar reduziu o percentual adsorvido de Zn, Cu, Cd e Pb, em relação a monoelementar. Quanto menor o valor de pH menor a adsorção e maior a dessorção. O adsorvente LA apresentou maior capacidade de manter os elementos adsorvidos em relação ao LF.

ABSTRACT

The evaluation of the mono and multielement adsorption of trace elements (Zn, Cu, Cd and Pb) as well as the interference of certain attributes of the trace element retention in materials with potential soil amendment use is an essential stage for the success of the remediation. This study aimed to characterize and evaluate the pH effect on the mono and multielement adsorption and desorption of Zn, Cu, Cd and Pb in aluminum (LA) and iron (LF) mining byproducts. The industry byproducts were analyzed by: X-ray diffraction and infrared, scanning electron microscopy, point of zero charge, sulfuric-attack and microwave furnace digestion. The tests were carried out in the following steps: i) pH adjustment, ii) mono and multielement adsorption and iii) desorption. These tests were conducted at pH 5.5 and 6.5, and the natural product suspension pH. The percentage of adsorbed Zn, Cu, Cd and Pb increased with the pH increase in mono and multielement adsorption. The Zn and Cd adsorption percentage were lower than Cu and Pb. Multielement adsorption reduced the Zn, Cu, Cd and Pb percentage adsorbed, compared to the monoelement adsorption. The lower the pH the lower the adsorption and the higher desorption. The adsorbent LA showed a higher ability to maintain the elements adsorbed compared to LF.

1 INTRODUÇÃO

Os solos são capazes de controlar a concentração de elementos na solução por mecanismos os mais diversos. A adsorção é o acúmulo de uma substância ou material na interface entre a superfície sólida e a solução e a dessorção, o processo de deslocamento desses materiais retidos para a solução (McBride, 1994; Sparks, 1995; Bradl, 2004). As reações que governam a disponibilidade de elementos em solos compreendem adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação (Barrow, 1989). O termo sorção tem sido utilizado para se referir a 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 à sua complexidade e à heterogeneidade de fatores correlacionados.

O uso de subprodutos como amenizantes de solos podem promover diversas reações, favorecendo a sorção dos contaminantes e, conseqüentemente, reduzindo seus efeitos maléficos ao ecossistema, o que torna o ambiente mais propício ao desenvolvimento de plantas (Bertocchi et al., 2006; Friesl et al., 2006; Gray et al., 2006). Várias são as formas de atuação dos diversos amenizantes e uma delas é a elevação do pH, aumentando a capacidade do solo de manter os contaminantes sorvidos (Pierangeli et al., 2001, 2005). Esta elevação do pH é especialmente importante em adsorventes que apresentam, em sua constituição, componentes oxídicos que passam a se constituir uma matriz sólida com elevada capacidade de sorver os elementos tóxicos. Neste contexto tem-se o subproduto da indústria de alumínio, também conhecido como lama vermelha ou lama da indústria de alumínio. Trata-se de um material alcalino, produzido em grandes proporções pela indústria de alumínio e que apresenta elevada concentração de óxidos e, por isso, tem sido avaliado como adsorvente ou amenizante de solo (Costa et al., 2008, 2009).

Cada elemento químico apresenta um comportamento no meio em função de determinadas características intrínsecas e devido à sua interação com os diversos componentes do solo. Conhecer este comportamento torna-se de fundamental importância na predição dos riscos de contaminação e na forma de evitar ou amenizar esse efeito. Uma das formas de conhecer o comportamento individual de cada elemento químico é por meio de testes de adsorção e dessorção com possibilidades de variar atributos (e.g., pH) para avaliação de sua interferência no processo.

Além do comportamento do elemento químico, é importante saber também como seria esse comportamento mediante a interação de vários outros. Sabe-se que, na natureza, os processos não ocorrem de forma isolada e, na maioria das vezes, os problemas decorrentes em uma área contaminada não se devem a um só elemento-traço, mas a dois ou mais. Como exemplo, tem-se o Cd geoquimicamente associado com Zn em rochas de minerais sulfídicos (McBride, 1994). Com base nesses fatos, é interessante não somente predizer o comportamento individual de Zn, Cu, Cd e Pb, mas também o efeito competitivo entre eles e como determinados atributos interferem na sua retenção em materiais com potencial de uso como amenizantes de solos.

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de realizar a caracterização e a avaliação do efeito do pH na adsorção e na dessorção mono e multielementar de Zn, Cu, Cd e Pb em subprodutos da indústria de alumínio (LA) e de ferro (LF).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. As amostras de lama da indústria de alumínio foram coletadas em três pontos ao acaso, na profundidade de 0-20 cm, às margens do reservatório na Alcoa, em Poços de Caldas, MG e foram identificadas como lama da indústria de alumínio I, II e III (LA I, LAII e LAIII). Estas foram secas ao ar, maceradas em gral e passadas em peneira de 1 mm para posteriores análises. Alguns atributos químicos da lama da indústria de alumínio estão apresentados na Tabela 1 e outras caracterizações podem ser encontradas em Costa et al. (2009).

TABELA 1 Atributos químicos da lama da indústria de alumínio.

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

⁽¹⁾ Conforme Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997).

Fonte Costa et al. (2009).

As amostras do adsorvente lama da indústria de alumínio (LA), antes e após ter permanecido em membranas de diálise, foram caracterizadas, por difração de raios X, pelo método do pó (Jackson, 1979). O intervalo utilizado foi de 4 a $55^{\circ}2\theta$, à velocidade de $0,02^{\circ}2\theta$ por segundo, em aparelho Phillips, modelo PW 1830/40, utilizando a radiação cobalto $K\alpha$ ($\lambda = 0,1789$ nm) com filtro de níquel. Uma amostra composta obtida da mistura das amostras de lama da indústria de alumínio e a lama da indústria de ferro foram também caracterizadas por espectroscopia no infravermelho em aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000 e microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO EVO 40XVP.

Foi realizado, nas lamas da indústria de alumínio, ataque sulfúrico (Vettori, 1969; EMBRAPA, 1997) para a determinação de silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), titânio (Ti) e fósforo (P), sendo os resultados expressos nas formas de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 , respectivamente).

Para a determinação das quantidades semitotais de Zn, Cu, Cd e Pb, os materiais foram digeridos em forno de micro-ondas, utilizando HNO_3 , segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (United States Environmental Protection Agency - USEPA, 1998). As leituras dos extratos foram feitas utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama (leituras na faixa de concentração de $0,25$ - $2,5$ mg L^{-1} de Zn e Cd e de $1,0$ - $10,0$ mg L^{-1} de Cu e Pb) e com forno de grafite (leituras na faixa de concentração de $0,1$ - $1,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn; $0,8$ - $80,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu; $0,5$ - $5,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $10,0$ - $100,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb). O controle de qualidade das análises foi feito por meio do uso de amostras de solo com concentrações dos metais 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, utilizando-se

um aparelho Zeta-Meter System 3.0. Para isso, pesaram-se 200 mg do adsorvente e adicionaram-se 50 mL da solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (4.000 mg L⁻¹), sem a correção do pH. A suspensão foi agitada com bastão de vidro até se obter a dispersão de todo o material. Soluções de NaCl 0,01 mol L⁻¹ com o pH previamente ajustado com HCl ou NaOH para, aproximadamente, 2,8; 3,5; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0; 10,5 e 11,5 (força iônica mantida constante) foram adicionadas a 2 mL da suspensão dispersa, obtendo-se uma concentração final do material de 160 mg L⁻¹. 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 22 leituras da mobilidade eletroforética nos respectivos valores de pH para a construção de cada curva. Foram construídas três curvas para cada amostra, das quais se determinou um valor médio do PCZ e seu respectivo desvio padrão.

Os testes de adsorção e dessorção com Zn, Cu, Cd e Pb mono e multielementar foram conduzidos em valores de pH 5,5 e 6,5 e no valor de pH natural da suspensão do subproduto da indústria de alumínio (LA) e de ferro (LF). Os testes de adsorção/dessorção constaram, basicamente, de três etapas: i) ajuste do pH, ii) adsorção mono e multielementar 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(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹ para posterior ajuste do pH (relação adsorvente:solução 1:67). Para isso, utilizaram-se quantidades predeterminadas de HNO₃ 1 mol L⁻¹ e solução saturada de Ca(OH)₂, as quais foram calculadas por equações de regressão ajustadas a curvas de titulação obtidas em pré-experimentos. 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 após a adição do eletrólito.

Na segunda etapa, adsorção, logo após a estabilização do pH na solução com o adsorvente, adicionaram-se 10 mL de solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 1 mmol L^{-1} individualmente e uma mistura contendo ambos os elementos (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.

Nesta etapa também foi realizada uma simulação dos íons em solução usando o programa Visual Minteq, versão 2.53 (Gustaffson, 2007). O objetivo foi o de verificar as formas com que os elementos adicionados tanto na forma mono quanto na multielementar se encontravam em solução, bem como constatar que não havia formas precipitadas antes da reação com o adsorvente.

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 mg L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A análise estatística dos dados foi feita no programa Sisvar (Ferreira, 2003).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização

As difrações observadas nos difratogramas de raios X (DRX) da lama da indústria de alumínio I, II e III (LAI, II e III) indicam a presença de hematita (Hm), goethita (Gt), maghemita (Mh), gibbsita (Gb) e quartzo (Qz), não tendo os materiais analisados apresentado diferenças mineralógicas entre si (Figura 1). Também não foram constatadas diferenças entre as amostras após terem sido colocadas em membranas de diálise com a finalidade de anular possível interferência de sais solúveis contendo sódio. Trabalho de caracterização da LA usando DRX (Costa et al., 2009) apresentou sinais correspondentes aos mesmos minerais, com exceção da difração a 1,010 nm referente à mica, somente detectados nas amostras do presente estudo.

A lama da indústria de alumínio apresenta uma composição mineralógica muito variada em função da matéria-prima utilizada na extração do alumínio (bauxita) e da técnica empregada no processo de extração (Processo Bayer) adotado em cada planta industrial (Silva Filho et al., 2007). Essa variação também pode ocorrer em função do seu tempo de armazenamento conforme estudos realizados em amostras de lama fresca e após 5 e 10 anos de armazenamento (Liu et al., 2007). Análises de DRX comprovaram variações com o tempo de armazenamento apresentando difrações na lama fresca referentes a calcita, perovskita, illita, hematita e magnetita. Já na lama com 10 anos de armazenamento, além desses minerais, foram também constatados kassita e portlandita. Os autores também observaram, nessas amostras, redução no conteúdo de magnetita e aumento da hematita, sugerindo que essa transformação pode ocorrer com o tempo de armazenamento.

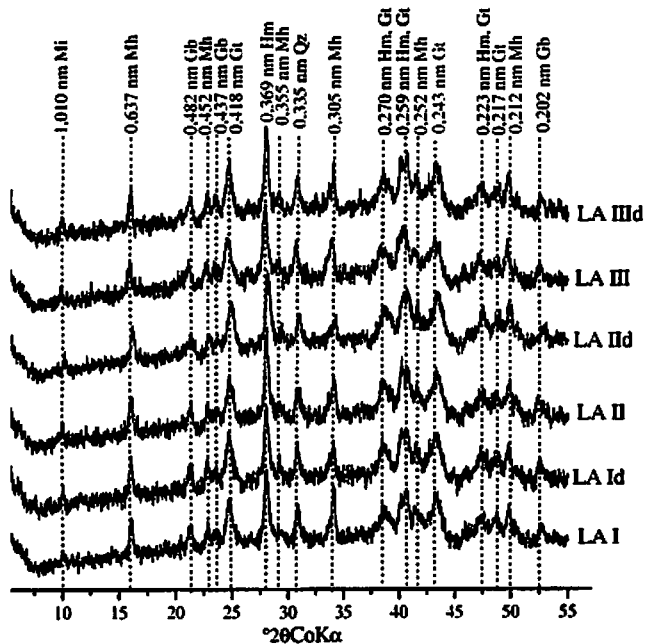


FIGURA 1 Difratomogramas de raios X da lama da indústria de alumínio coletada em três pontos ao acaso, na profundidade de 0-20 cm, às margens do reservatório na Alcoa, em Poços de Caldas, MG (LA I, II, III) e após diálise (LA I, II, III d). Os números acima das difrações representam os espaçamentos “d” em nm com seus respectivos minerais: Mi: Mica, Hm: hematita, Gt: goethita, Mh: maghemita, Gb: gibbsita e Qz: quartzo.

A espectroscopia na região do infravermelho de reflectância difusa e a transmitância da lama da indústria de alumínio (LA) e de ferro (LF) apresentaram bandas de absorção típicas de óxidos (Figura 2a e b). A banda a 1.643 cm^{-1} é próxima à região de deformação angular da H_2O adsorvida à goethita e a banda em, aproximadamente, 3.144 cm^{-1} é atribuída ao estiramento de hidroxilas internas desse óxido (Gotic & Music, 2007). Espectros de hidroxiapatita (Corami et al., 2007) e hidrotalcita sintética e magnetizada com fases de ferro magnéticas (Conceição et al., 2007) também apresentaram

vibrações referentes à absorção de H₂O a 1.635 e 1.600 cm⁻¹, respectivamente. Em trabalho de caracterização da transformação da goethita em hematita com aquecimento térmico apresentou bandas de vibrações da H₂O e de vibrações OH para goethita a 3.450-3.445, 3.212-3.194, 1.687-1.674, 1.643-1.640, 888-884, 800-798 cm⁻¹ (Ruan et al., 2001). Foi confirmada também a formação da goethita sintética pelos sinais de estiramento do grupamento OH a 3.142 cm⁻¹ (Gonçalves et al., 2008a,2008b).

Os espectros do adsorvente LF apresentaram duas bandas do grupamento OH a 900 e a 800 cm⁻¹, consideradas importantes diagnósticos para a identificação da goethita, fornecendo informações sobre o grau de cristalinidade e de substituição por Al (Cornell & Schwertmann, 2003). Quanto ao grau de cristalinidade, a separação das bandas aumenta de 94 para 97 cm⁻¹, sendo o maior valor indicativo de um material bem cristalizado. Quanto à substituição por alumínio, a separação das bandas aumenta de 97 para 140 cm⁻¹, sendo o maior valor referente à máxima substituição. A separação das bandas do presente estudo foi de 100 cm⁻¹, indicando certa quantidade de substituições por Al, conforme também verificado pelas análises de Mossbauer (Costa et al., 2009).

As bandas para grupos OH na superfície de hematita, a 3.700 e 3.635 cm⁻¹ e na superfície de maghemita a 3.675 cm⁻¹, têm sido reportadas (Cornell & Schwertmann, 2003). Esses autores reforçam que, em se tratando desses óxidos, especificamente a hematita, esses grupamentos OH não estão ligados diretamente à sua estrutura. Embora alguns autores tenham considerado a presença de grupamentos OH na estrutura da hematita como produto da transformação térmica da goethita, denominando-a de hidro-hematita (Ruan et al., 2001, 2002b).

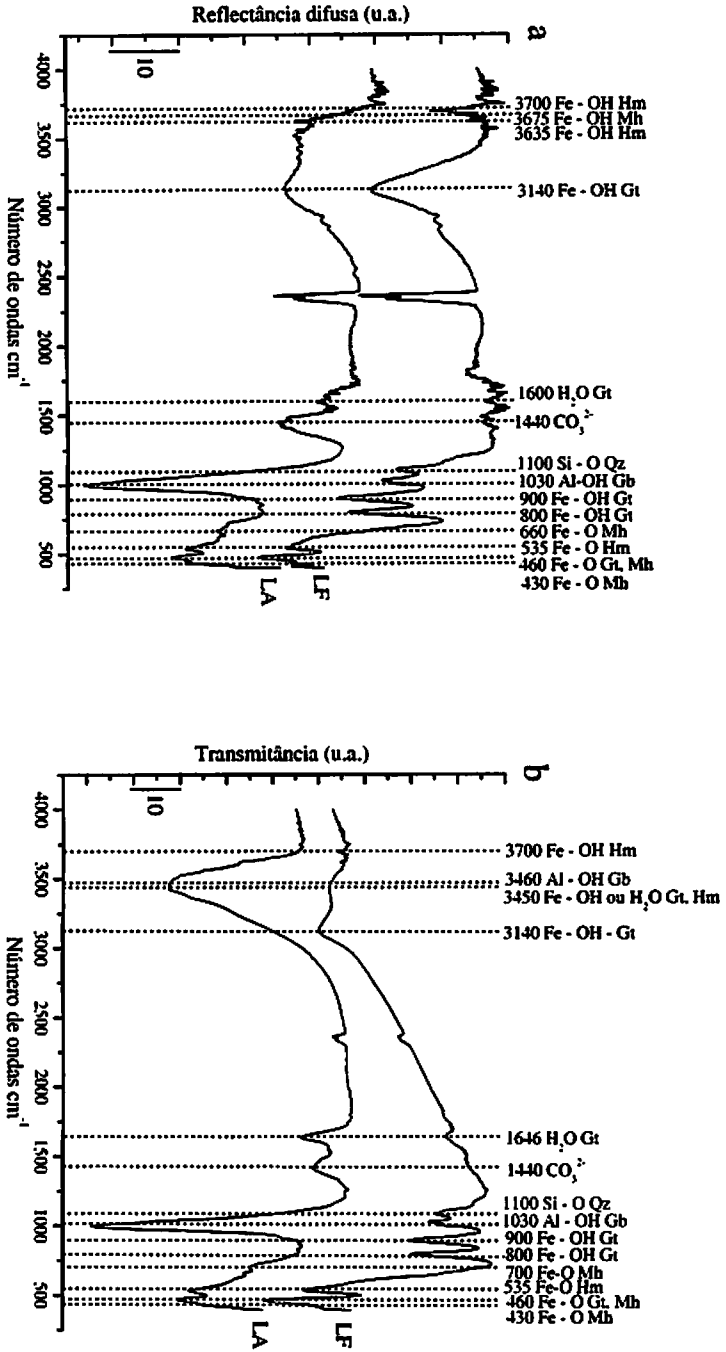


FIGURA 2 Espectro de infravermelho de reflectância difusa (a) e de transmitância (b) dos adsorventes subproduto da indústria de alumínio (LA) e de ferro (LF). Os números acima das bandas representam o número de ondas em cm^{-1} com seus respectivos minerais: Hm: hematita, Gt: goethita, Mh: magnetita, Gb: gibbsita e Qz: quartzo.

Nos espectros de transformação da goethita em hematita pelo aquecimento térmico, as vibrações abaixo de 700 cm^{-1} foram atribuídas a Fe-O, sendo as bandas entre $622\text{-}617\text{ cm}^{-1}$ referentes ao plano "a" da goethita, $619\text{-}592$ ao plano "c" da hematita, 461 cm^{-1} ao plano "b" e "c" da goethita e 454 cm^{-1} ao plano "a" da hematita (Ruan et al., 2001). Na região de baixa frequência, as bandas a $536\text{-}533$ e $454\text{-}452\text{ cm}^{-1}$ apareceram após a desidroxilação da goethita e a transformação em hematita. Nessa mesma região, o deslocamento das bandas de 574 para 530 cm^{-1} e de 478 para 456 cm^{-1} também tem sido atribuído ao aumento de substituições por Al na hematita (Cornell & Schwertmann, 2003). Esses autores também reportam que a maghemita sintética apresenta bandas de vibrações do Fe-O a $700, 640\text{-}660, 620, 580, 560, 460, 430\text{ cm}^{-1}$. Vale ressaltar que a substituição do Al pelo Fe, reportada tanto pela goethita (adsorvente LF) quanto pela hematita (adsorventes LA e LF), pode ser considerada um fator favorável, devido à maior estabilidade conferida pelo Al, já que o Fe está sujeito às reações de oxirredução.

Estudos com gibbsita possibilitaram a identificação de vibração em torno de 3.460 cm^{-1} , a qual foi atribuída à vibração de grupos OH nos planos laterais do óxido ligado diretamente a outro ou das moléculas de água adsorvidas na área de superfície lateral (Jodin et al., 2005). A região entre 1.400 e 800 cm^{-1} é atribuída a vibrações Al-OH ou Si-O, com uma banda dominante de um padrão de referência de gibbsita devido a vibrações O-Al-OH a 1.030 cm^{-1} (Tan, 1992). Em amostra de gibbsita sintética e natural foi também observada uma banda a 1.024 cm^{-1} (Frost et al., 1999c; Kloprogge et al., 2002) e outra a 1.026 cm^{-1} (Pozza et al., 2009), sendo essa última extraída de Latossolo. O espectro de SiO_2 apresentou uma banda a 1.100 cm^{-1} , que corresponde a vibrações Si-O (Prado et al., 2005). A presença de Si-O e CaCO_3 foi detectada em espectros de infravermelho da própria lama da indústria de alumínio, com suas bandas posicionadas a, aproximadamente, entre 1.100 a 1.200 cm^{-1} para Si-O e entre

1.400-1.500 cm^{-1} para o CaCO_3 (Martins et al., 2007). Em estudos de interação de ânions em hidróxido de Al, uma banda a 1.448 cm^{-1} foi identificada como sendo de carbonato unidentado (Serna et al., 1977).

Os espectros apresentados neste trabalho foram de 4.000 a 400 cm^{-1} , assim como vários trabalhos descrevendo óxidos de Al como gibbsita, boehmita e diásporo (Frost et al., 1999a, 1999b, 1999c; Klopogge et al., 2002). No entanto, a melhor distinção das fases de alumina, como boehmita, diásporo, gibbsita e bayerita, foi obtida pelo espectro entre 50 a 400 cm^{-1} (Ruan et al., 2002a). Vale ressaltar que a grande maioria de trabalhos em minerais com infravermelho utilizou amostras que continham óxidos de ferro ou de alumínio puros e observa-se que, quando se trabalha com materiais heterogêneos, ou seja, amostras contendo uma misturas de minerais, dificulta-se a interpretação dos espectos de infravermelho devido à frequente sobreposição das bandas, exigindo grande observação aos detalhes e o auxílio de outros métodos qualitativos, como DRX.

A morfologia dos materiais foi estudada por MEV (Figura 3) e observa-se que as partículas apresentam formas esféricas semelhantes, tanto na LA (Figura 3a) quanto na LF (Figura 3b). Estas partículas representam grânulos típicos de materiais oxídicos semelhantes às micrografias de goethita pura e dopada com nióbio (Oliveira et al., 2007). Em Latossolos gibbsíticos, os óxidos de alumínio e de ferro (notadamente gibbsita, goethita e hematita) tendem a desorganizar as partículas em escala microscópica, impedindo o ajuste face a face das placas de caulinita. Assim, quanto maior o teor desses óxidos, maior será o grau de desorganização e, conseqüentemente, maior o desenvolvimento de macroestruturas do tipo granular (Ferreira et al., 1999).

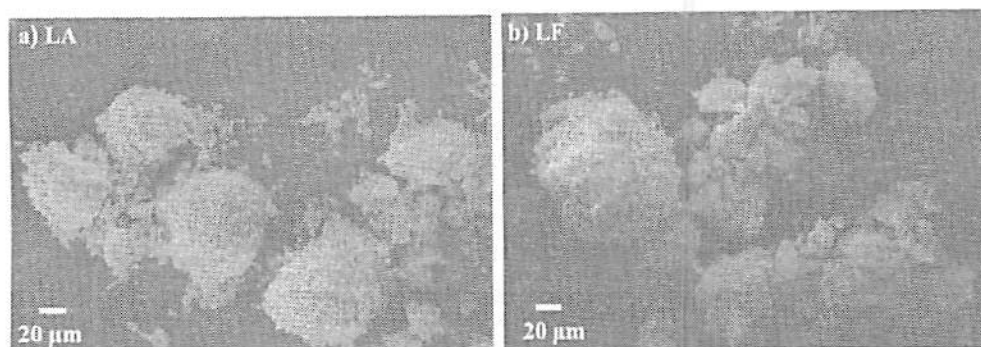


FIGURA 3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da lama da indústria de alumínio – LA (a) e de ferro - LF (b).

As amostras da lama da indústria de alumínio apresentaram valores semelhantes de Si, Al, Fe, Ti e P apresentados na forma de óxidos (Tabela 2). Os resultados das análises realizadas por Costa et al. (2009), com extratos de ataque sulfúrico da lama da indústria de alumínio, foram de $157,6 \text{ g kg}^{-1}$ de SiO_2 , $316,8 \text{ g kg}^{-1}$ de Al_2O_3 , $155,3 \text{ g kg}^{-1}$ de Fe_2O_3 , $30,6 \text{ g kg}^{-1}$ de TiO_2 e $2,0 \text{ g kg}^{-1}$ de P_2O_5 . Observa-se que esse material apresentou aproximadamente o dobro da concentração de Al_2O_3 , quando comparado com Fe_2O_3 e SiO_2 , o que não ocorreu com os materiais do presente estudo, indicando melhorias na eficiência do método de extração do Al na indústria de mineração.

Na literatura internacional, em vários trabalhos tem sido reportada grande variabilidade desses materiais (Altundogan et al., 2000; Gupta & Sharma, 2002; Ciccu et al., 2003; Bertocchi et al., 2006) e em um estudo de revisão apresentando a composição da lama, por vários autores em diferentes países, também foi demonstrado que essa grande variação ocorre até mesmo por materiais gerados dentro de um mesmo país (Silva Filho et al., 2007). Essas comparações se tornam um tanto quanto subjetivas, pois, talvez, as diferenças sejam devido aos métodos analíticos empregados, mas algumas são discrepantes

o suficiente para elucidar a diversidade que esse material apresenta em sua composição mineralógica.

TABELA 2 Atributos químicos da lama da indústria de alumínio (LAI, II e III) resultante do ataque sulfúrico.

Determinação ⁽²⁾	LA I ⁽¹⁾	LA II	LA III
	----- g kg ⁻¹ -----		
SiO ₂	177,6	194,0	193,3
Al ₂ O ₃	239,7	261,5	266,7
Fe ₂ O ₃	197,2	194,8	191,7
TiO ₂	31,2	33,2	34,3
P ₂ O ₅	2,2	1,9	2,2

⁽¹⁾ LA I, LAII e LAIII correspondem a amostras de lama da indústria de alumínio coletada em três pontos ao acaso, na profundidade de 0-20 cm, às margens do reservatório na Alcoa, em Poços de Caldas, MG; ⁽²⁾ Conforme Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997).

As concentrações semitotais de Zn, Cd e Pb foram maiores na LA quando comparadas à LF, tendo esta última apresentado maior concentração de Cu (Tabela 3). Esses valores poderão servir para nortear a respeito da possibilidade de uso desse material em solo como amenizante da toxidez de metais na remediação de áreas contaminadas, devido ao seu efeito alcalinizante e à sua grande capacidade de retenção de elementos-traço (Gupta & Sharma, 2002; Ciccu et al., 2003; Bertocchi et al., 2006; Gray et al., 2006; Costa et al., 2009). Com base na Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2009), os limites máximos de metais pesados admitidos em corretivos são de 20 e 1.000 mg kg⁻¹ e, em condicionadores de solo, de 8 e 300 mg kg⁻¹, para o Cd e Pb, respectivamente. Observa-se que as concentrações de Cd e Pb presentes na LA não inviabilizam a possibilidade do seu uso como amenizante de solo.

TABELA 3 Teores semitotais de Zn, Cu, Cd e Pb nos adsorventes.

Adsorvente ⁽¹⁾	Zn ⁽²⁾	Cu ⁽²⁾	Pb ⁽²⁾	Cd ⁽²⁾
	----- mg kg ⁻¹ -----			-- µg kg ⁻¹ --
LF	8,9 (±2,0)	7,5 (±0,2)	6,2 (±3,0)	17,0 (±1,5)
LA I	37,9 (±1,3)	1,6 (±0,3)	143,8 (±3,0)	39,9 (±2,3)
LA II	27,7 (±7,2)	1,0 (±0,3)	130,2 (±16,5)	37,5 (±3,0)
LA III	34,2 (±1,7)	0,8 (±0,2)	145,1 (±11,1)	36,1 (±2,5)

⁽¹⁾ LF – lama da indústria de ferro; LA I, II, III – lama da indústria de alumínio coletada em três pontos ao acaso, na profundidade de 0-20 cm, às margens do reservatório na Alcoa, em Poços de Caldas, MG. ⁽²⁾ Determinações das quantidades semitotais de metais pelo método USEPA 3051A. Os valores representam a média de duas repetições com seus respectivos desvios padrões da média entre parênteses.

O ponto de carga zero (PCZ) é o pH no qual a carga líquida total da partícula é zero, ou seja, as cargas negativas da superfície são iguais às cargas positivas (McBride, 1994). Ele pode ser medido por mobilidade eletroforética e corresponde ao pH no qual não há movimento de partículas em um campo elétrico (Cornell & Schwertmann, 2003). Alguns autores consideram o PCZ medido pela mobilidade eletroforética como sinônimo do ponto isoelétrico (Appel et al., 2003) e alguns autores consideram esses termos como indiferentes se não há adsorção específica (Cornell & Schwertmann, 2003). Ele constitui uma das mais úteis e importantes ferramentas para descrever cargas de superfícies variáveis, pois, dependendo do pH do solo, essas superfícies podem apresentar cargas positivas, negativas ou nulas (Sparks, 1995; Appel et al., 2003). Se o pH do adsorvente está acima do PCZ, sua superfície terá balanço líquido de carga negativa e, predominantemente, exibirá habilidade para troca de cátions eletrostaticamente e, se o pH está abaixo do PCZ, sua superfície terá balanço líquido de carga positiva e o adsorvente reterá, principalmente, ânions, eletrostaticamente (Appel et al., 2003).

É importante perceber que grupos funcionais neutros, positivos e negativos podem coexistir sobre a superfície dos óxidos. No pH menor que o

PCZ, os grupos FeOH_2^+ predominam sobre os grupos FeO^- , ou seja, embora a superfície tenha balanço líquido de carga positiva, alguns FeO^- estão ainda presentes (Cornell & Schwertmann, 2003).

O ponto de carga zero da LA determinado pela mobilidade eletroforética encontra-se na faixa de pH entre 5,49–5,78, não tendo o material após a diálise apresentado valor diferente daqueles apresentados pelos materiais sem esse tratamento (Figura 4). Já a LF apresentou PCZ superior a dos demais (6,20). A mobilidade eletroforética (ME) apresentou valores positivos em pH menores, reduzindo-se bruscamente com o aumento do pH, sendo as curvas descritas por um polinômio de segundo grau. Observa-se que, embora tenha sido medida a mobilidade utilizando soluções com diferentes valores de pH (2,8; 3,5; 5,0; 6,0; 7,0; 9,0; 10,5 e 11,5), quando em contato com a suspensão, o poder tampão do material fez com que esses pontos ficassem agrupados, impedindo sua uniformidade de distribuição ao longo da curva. Ressalta-se que isso foi agravado pela impossibilidade de medição naqueles pontos em que o pH da suspensão estava próximo do PCZ, região na qual não foi observado movimento das partículas. Isso pode ser explicado com base no mecanismo de geração de cargas na superfície dos coloides – minerais de cargas variáveis (Hou et al., 2007a, 2007b). Em valores de pH mais baixos, os grupamentos presentes na superfície dos minerais (e.g., óxidos) protonam e o balanço líquido das cargas positivas da superfície aumenta, resultando em movimento das partículas impulsionadas pelo campo elétrico. Esse movimento reduz-se quando o valor de pH aproxima-se do PCZ, valor de pH no qual as partículas ficam estacionárias. Com o aumento do pH para valores acima do PCZ observa-se uma inversão do movimento devido à alteração do balanço líquido negativo das cargas, o qual tende a aumentar quanto mais o pH se eleva e se afasta do PCZ.

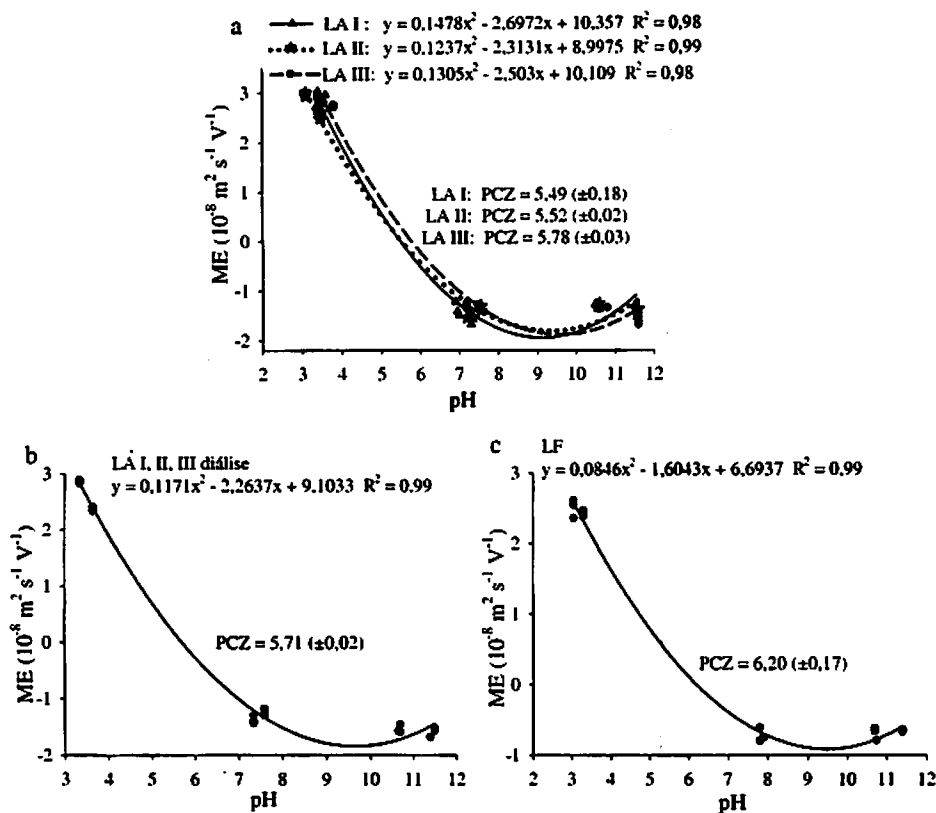


FIGURA 4 Curvas de mobilidade eletroforética utilizadas na determinação do ponto de carga zero (PCZ) da lama da indústria de alumínio coletada em três pontos ao acaso, na profundidade de 0-20 cm, às margens do reservatório na Alcoa, em Poços de Caldas, MG - LA I, II, III (a), mistura das três lamas após a diálise - LAI, II, III diálise (b) e da lama da indústria de ferro - LF (c). O PCZ e o respectivo desvio padrão da média foram obtidos de três curvas, sendo apresentado na figura somente um exemplar de cada curva.

Alguns minerais presentes nos adsorventes, como os óxidos de Fe e Al que apresentam PCZ mais altos. Citam-se como exemplos a gibbsita, PCZ de 8,9-9,6 (Jodin et al., 2005); a hematita, PCZ de 6,0-9,5 (Cornell & Schwertmann, 2003; Taubaso et al., 2004) e goethita, PCZ de 7,4-9,5 (Appel et

al., 2003; Cornell & Schwertmann, 2003) e minerais silicatados que apresentam PCZ mais baixos, como o quartzo - PCZ de 2,30 (Taubaso et al., 2004). O valor de PCZ de um determinado material é resultante da interação da dupla camada difusa de seus diversos minerais, em função de suas proporções na matriz sólida (Hou et al., 2007a, 2007b; Li & Xu, 2008).

Óxidos de ferro e alumínio (goethita, hematita, gibbsita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) formando compostos binários com a caulinita (Hou et al., 2007b) e com solos (Hou et al., 2007a) causaram aumentos no potencial zeta dos compostos, o que é explicado pela sobreposição das camadas difusas da caulinita e dos minerais silicatados presentes no solo com a dos óxidos atraídos por cargas opostas (atração eletrostática). Essa sobreposição das camadas difusas leva à redução da densidade de carga negativa efetiva dos minerais silicatados, provocada pelos óxidos, causando um deslocamento da curva do zeta potencial para valores mais positivos.

Dentre os óxidos, a gibbsita, com a máxima densidade de carga positiva, apresentou a mais forte interação com a caulinita seguida pela goethita, hematita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a menor densidade de carga positiva. Tabaso et al. (2004) reportaram que os óxidos de ferro podem estar intimamente associados com as camadas dos minerais silicatados e que esses últimos (principalmente minerais de carga permanente como a montmorillonita) foram parcialmente responsáveis por deslocar o PCZ do solo para valores menores. Gupta & Sharma (2002) reportam valores de PCZ para a LA de 3,2 e confrontam esse valor com compostos contidos na lama, como a sílica (2,3) e Fe_2O_3 (8,6). Appel et al. (2003) relacionaram as quantidades dos minerais presentes em solos e atribuíram os menores valores de PCZ à presença de minerais silicatados, como SiO_2 (PCZ ~ 2,0) e maiores valores de PCZ à presença de óxidos de Fe e Al (PCZ > 6,5).

Estudos da mineralogia e de fatores que controlam a carga de solos intemperizados (Latosolos) comprovaram a influência dos óxidos de Fe em

e elevar o PCZ dos solos (Anda et al., 2008). As determinações das cargas de superfície foram feitas na presença e na ausência desses óxidos e os autores confirmaram reduções no PCZ após a remoção dos mesmos. Num dos solos contendo altas concentrações de gibbsita, quando os óxidos de Fe foram removidos, o PCZ ainda permanecia maior que o da caulinita e os autores constataram também a participação da gibbsita na contribuição da elevação do PCZ desse solo. Isso comprova que não somente a proporção dos minerais, mas também as atividades de suas superfícies e a interação da dupla camada difusa interferem no balanço líquido de cargas.

Devido à presença dos óxidos de Fe e Al, esperavam-se maiores valores de PCZ para os adsorventes, no entanto, mica e quartzo, provavelmente, devem estar contribuindo para um menor valor do PCZ desse material. Já a interação da dupla camada difusa dos óxidos com minerais silicatados com carga negativa permanente, como aquelas apresentadas por minerais silicatados do solo, e pela caulinita devido à substituição isomórfica do Si pelo Al, pode ter ocorrido com a mica, sendo a caulinita improvável por não ter sido detectada no DRX.

3.2 Adsorção

Dentre os diversos atributos que influenciam a adsorção, o pH apresenta efeito bastante expressivo. Em ambos os adsorventes, verificou-se um aumento das quantidades adsorvidas para todos os elementos com o aumento do pH, sendo este incremento maior quando o pH elevou-se de 5,5 para 6,5, comparado com o incremento obtido quando o pH elevou-se de 6,5 para pH natural (LA = $9,5 \pm 0,0$ e LF = $8,0 \pm 0,0$) (Figuras 5 e 6). Esse incremento se deve ao aumento do pH para valores acima do PCZ e, conseqüentemente, à geração de cargas negativas nas superfícies dos adsorventes, aliados à redução da concentração do íon competidor H^+ . Esses resultados corroboram o de diversos trabalhos com

adsorção de cátions metálicos (Smiciklas et al., 2000; Pierangeli et al., 2001, 2005; Sprynskyy et al., 2006; Costa et al., 2009; Srivastava et al., 2009).

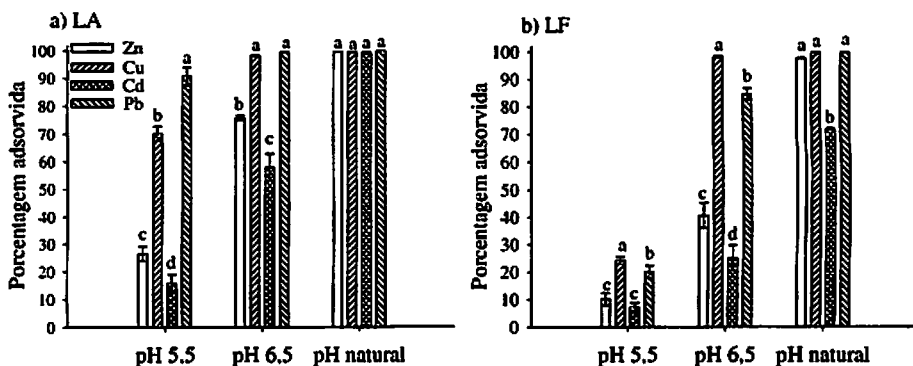


FIGURA 5 Fração percentual monoelementar de Zn, Cu, Cd e Pb adsorvida [Metal_{%ads} = (Metal_{adsorvido}/Metal_{adicionado})×100] na lama da indústria de alumínio (a - LA) e na lama da indústria de ferro (b - LF). Os valores de pH da solução de equilíbrio [Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹] foram: pH 5,5±0,1; 6,5±0,1 e natural (LA = 9,5±0,0 e LF = 8,0±0,0). Quantidade total adicionada de cada metal na adsorção = 33,33 mmol kg⁻¹ com relação adsorvente:solução final de 1:100. As colunas que correspondem a cada pH seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott, a 95% de probabilidade.

Os elementos apresentaram comportamentos variados com relação ao percentual adsorvido. Em sistemas individuais, no adsorvente LA (Figura 5a - LA) a ordem crescente de adsorção foi Cd<Zn<Cu<Pb, em valor de pH 5,5 e Cd<Zn<Cu = Pb, em pH 6,5. Em pH natural (LA = 9,5±0,0), os percentuais adsorvidos foram próximos de 100% e não foi constatada diferença entre eles para todos os elementos. No adsorvente LF (Figura 5b - LF), a ordem crescente de adsorção foi Cd = Zn<Pb<Cu, em pH 5,5 e Cd<Zn<Pb<Cu, em pH 6,5. Em

pH natural ($LF = 8,0 \pm 0,0$), a ordem crescente de adsorção foi $Cd < Zn = Cu = Pb$. Verifica-se, pelas sequências apresentadas, que o Cd e o Zn apresentaram o menor percentual adsorvido quando comparado ao Cu e Pb para ambos adsorventes. Observa-se também maior afinidade do adsorvente LA pelo Pb e do adsorvente LF pelo Cu, o que foi constatado pelos maiores percentuais efetivamente adsorvidos, principalmente em menores valores de pH, devido à menor possibilidade de formação de precipitados.

Diversos trabalhos têm encontrado diferentes sequências de afinidades desses metais com várias superfícies adsorventes de materiais oxídicos (Fontes & Gomes, 2003; Feng et al., 2007; Pierangeli et al., 2007) e de filossilicatos (Abollino et al., 2008). Em óxidos de Mn sintetizados, a sequência crescente da máxima capacidade de adsorção de metais pela birnessita foi $Cd < Zn < Cu < Pb$; pelo criptomelano foi $Zn = Cd < Cu < Pb$; pela todorokita foi $Zn < Cd < Cu < Pb$ e pela hausmanita foi $Cd < Zn < Pb < Cu$ (Feng et al., 2007). Quando se trabalha com minerais do tipo 2:1, essa sequência foi invertida e a capacidade de adsorção aumentou na ordem de $Pb = Cd < Cu < Zn$ para montmorillonita e $Pb < Cu < Cd < Zn$ para vermiculita (Abollino et al., 2008).

Na adsorção multielementar, assim como ocorreu na monoelementar, a lama da indústria de alumínio (LA) foi mais eficiente que a lama da indústria de ferro (LF) em adsorver Zn, Cu, Cd e Pb, embora a competição entre os elementos tenha reduzido o seu percentual adsorvido, principalmente em pH 5,5 e 6,5 (Figura 6a e b). As reduções dos percentuais adsorvidos de Zn, Cu, Cd e Pb, quando se compara o sistema mono com o multielementar em pH 5,5, foram, respectivamente, de 78%, 30%, 70% e 8% no adsorvente LA e 68%, 60%, 61% e 43% no adsorvente LF. Verificaram-se maiores reduções nos percentuais adsorvidos de Zn e de Cd, devido à menor capacidade de competição quando comparado ao Cu e Pb, o que foi evidenciado pelos maiores percentuais adsorvidos desses últimos, principalmente no LA.

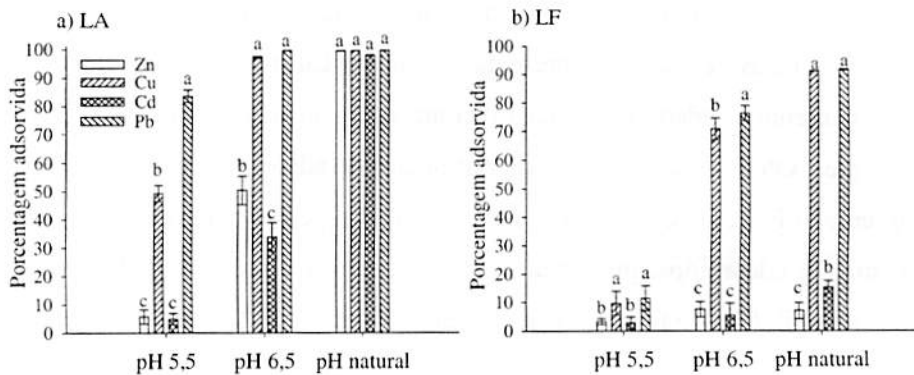


FIGURA 6 Fração percentual competitiva de Zn, Cu, Cd e Pb adsorvida $[\text{Metal}_{\%ads} = (\text{Metal}_{adsorvido} / \text{Metal}_{adicionado}) \times 100]$ na lama da indústria de alumínio (a - LA) e na lama da indústria de ferro (b - LF). Os valores de pH da solução de equilíbrio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1}]$ foram: pH $5,5 \pm 0,1$; $6,5 \pm 0,1$ e natural (LA = $9,5 \pm 0,0$ e LF = $8,0 \pm 0,0$). Quantidade total adicionada de cada metal na adsorção = $33,33 \text{ mmol kg}^{-1}$ com relação adsorvente:solução final de 1:100. As colunas que correspondem a cada valor de pH seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, com 95% de probabilidade.

Segundo Fones & Gomes (2003), em baixas concentrações, os metais ocupam a porcentagem proporcional à sua relativa concentração em solução; já em altos níveis, a ocupação aumenta para os mais fortes competidores. De acordo com seus resultados de adsorção competitiva, as quantidades adsorvidas de Cr, Cu e Pb aumentam em função da redução na adsorção dos mais fracos competidores Ni, Zn e Cd. Por se tratar de elementos catiônicos, ou seja, com mesma carga, essa redução também se deve a efeitos antagônicos comprovados em experimentos de adsorção competitiva entre Cd e Ni em cinzas de casca de arroz (Srivastava et al., 2009). Cátions sorvidos de soluções multicomponentes foram significativamente menores que aquelas soluções contendo um único cátion, sugerindo que a competição existente entre o Zn, Cd e Pb causou geral diminuição na sorção (Castaldi et al., 2008). Juang & Chung (2004) verificaram

que a adsorção de Zn em goethita foi significativamente reduzida na presença de Cu, até mesmo quando foi colocada uma concentração de Zn superior à de Cu em solução.

O efeito da competição entre os elementos foi mais expressivo no LA quando comparado ao LF, embora o LA ainda tenha mantido maiores percentuais adsorvidos. Em trabalho com adsorção em solos constatou-se o contrário, ou seja, maior competição de metais ocorreu em solos com menor capacidade de adsorção (Fontes & Gomes, 2003). No presente trabalho, o fato de a maior competição ocorrer no material com maior quantidade adsorvida e, ainda, o adsorvente manter maiores percentuais adsorvidos é indicativo de que a superfície do adsorvente apresenta uma diversidade de sítios de adsorção com grande afinidade por diferentes adsorbatos. Isto confere uma grande vantagem quanto ao seu uso como adsorvente ou amenizante de solos, principalmente em áreas com contaminações por mais de um elemento.

De forma geral, observa-se, tanto no sistema mono quanto no multielementar, que a afinidade do Cd e do Zn foi menor quando comparada ao Cu e Pb e cada um dos elementos entre os pares ocupa posições diferentes nas sequências das menores (Cd e Zn) e maiores (Cu e Pb) quantidades adsorvidas, respectivamente, quando muda o adsorvente e o pH da solução de equilíbrio. Em experimentos de adsorção em solos oxídicos constatou-se menor adsorção de Cd e Zn quando comparado ao Cu e ao Pb (Fontes & Gomes, 2003; Pierangeli et al., 2007). Essa mesma tendência foi verificada para óxidos de Mn, nos quais Cd e Zn apresentaram posições variadas na sequência de menor afinidade e o Cu e o Pb na sequência de maior afinidade (Feng et al., 2007). Isso comprova que os pares Zn e Cd, e Cu e Pb apresentam algumas características próprias que interagem com as superfícies adsorventes, de forma que as tornam bastante semelhantes quanto à afinidade com a superfície e que estas mesmas características são as responsáveis para a diferença de afinidade entre os pares.

As concentrações das espécies de Zn, Cu, Cd e Pb presentes na solução monoelementar (Tabela 4) e multielementar (Tabela 5) foram simuladas via Visual Minteq. Observa-se que o Zn e o Cd apresentam menor capacidade de formar pares iônicos em relação ao Cu e ao Pb. A maior tendência de formar diferentes pares iônicos parece estar relacionada com a facilidade do metal se ligar à superfície do adsorvente, sendo, provavelmente, esse um dos fatores mais importantes dentre os que explicam a maior afinidade dos pares Cu e Pb de se ligarem à superfície do adsorvente em relação ao Zn e Cd. De acordo com a simulação, 100% das espécies de metais encontram-se na solução na forma solúvel antes do contato com o adsorvente.

Com relação às características do Zn, Cu, Cd e Pb, considerando o número de coordenação igual a seis, observa-se que o raio atômico é crescente na seguinte ordem: Cu^{2+} (0,073 nm) < Zn^{2+} (0,074 nm) < Cd^{2+} (0,095 nm) < Pb^{2+} (0,119 nm). Como esses elementos apresentam valência igual +2, o potencial iônico (valência dividida pelo raio atômico) apresenta ordem crescente inversa daquela anteriormente descrita, ou seja, $\text{Pb} < \text{Cd} < \text{Cu} < \text{Zn}$ (Lide, 2000). Observa-se que as sequências do raio atômico e do potencial iônico não correspondem àquelas descritas com base no percentual adsorvido, tanto para o adsorvente LA quanto para o LF, nos diferentes valores de pH (5,5, 6,5 e natural).

TABELA 4 Simulação das soluções de Zn, Cu, Cd e Pb monoelementares em quatro valores de pH de equilíbrio em que ocorreu a adsorção.

Espécies ⁽¹⁾	pH															
	5,5				6,5				8,0				9,5			
	Zn				Cu				Cd				Pb			
Distribuição entre as espécies (%)																
M ²⁺	97,39	97,22	86,64	1,43	96,09	83,43	3,67	0,04	96,74	96,73	96,28	82,27	85,85	82,66	25,83	0,38
MNO ₃ ⁺	2,63	2,62	2,34	0,04	3,26	2,83	0,12	0,00	3,28	3,28	3,27	2,79	13,61	13,11	4,11	0,06
MOH ⁺	0,02	0,19	5,34	2,80	0,59	5,14	7,17	2,36	-	0,02	0,47	12,74	0,42	4,05	40,05	18,63
M ₂ OH ₂ ⁺	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	0,07	-	0,07	0,21	-
M ₂ (OH) ₂ ²⁺	-	-	-	-	0,10	7,73	15,00	1,63	-	-	-	-	-	-	-	-
M ₃ (OH) ₃ ³⁺	-	-	-	-	-	0,85	72,91	82,60	-	-	-	-	-	-	20,16	64,11
M ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,53	0,40
M(NO ₃) ₂ (aq)	-	-	-	-	-	0,03	-	-	0,02	0,02	0,02	0,02	0,34	0,33	0,10	-
M(OH) ₂ (aq)	-	-	5,71	94,61	-	-	1,12	11,66	-	-	-	2,16	-	-	1,08	15,83
M(OH) ₃	-	-	-	1,13	-	-	-	1,70	-	-	-	-	-	-	-	0,60
Total	100,04	100,03	100,02	100,00	100,04	100,04	99,99	100,00	100,05	100,05	100,05	100,04	100,22	100,21	100,06	100,00

⁽¹⁾ M – representa os metais Zn, Cu, Cd e Pb, respectivamente. Os valores percentuais das espécies das soluções contendo Zn, Cu, Cd e Pb monoelementar foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustafsson, 2007).

TABELA 5 Simulação das soluções de Zn, Cu, Cd e Pb multielementares em quatro valores de pH de equilíbrio em que ocorreu a adsorção.

Espécies ^(*)	pH															
	5,5	6,5	8,0	9,5	5,5	6,5	8,0	9,5	5,5	6,5	8,0	9,5	5,5	6,5	8,0	9,5
	Zn				Cu				Cd				Pb			
Distribuição entre as espécies (%)																
M ²⁺	97,22	97,05	86,64	1,45	95,88	83,51	3,72	0,04	96,53	96,51	96,05	82,18	85,01	81,93	26,00	0,38
MNO ₃ ⁺	2,80	2,79	2,51	0,04	3,47	3,03	0,13	-	3,50	3,50	3,51	3,02	14,41	13,89	4,44	0,07
MOH ⁺	0,02	0,19	5,27	2,81	0,58	5,06	7,15	2,36	-	0,02	0,46	12,62	0,41	3,94	39,72	18,61
M2OH ₃ ⁺	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	0,07	-	0,07	0,21	-
M ₂ (OH) ₂ ²⁺	-	-	-	-	0,10	7,57	15,09	1,64	-	-	-	-	-	-	-	-
M ₃ (OH) ₄ ²⁺	-	-	-	-	-	0,82	72,79	82,66	-	-	-	-	-	-	19,76	64,18
M ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,76	0,41
M(NO ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,39	0,38	0,12	-
M(NO ₃) ₂ (aq)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,03	0,03	0,02	-	-	-	-
M(OH) ₂ (aq)	-	-	5,60	94,57	-	0,03	1,11	11,61	-	-	-	2,13	-	-	1,06	15,75
M(OH) ₃ ⁻	-	-	-	1,13	-	-	-	1,70	-	-	-	-	-	-	-	0,60
Total	100,03	100,03	100,02	100,00	100,04	100,04	99,99	100,00	100,05	100,05	100,05	100,04	100,21	100,21	100,06	100,00

^(*) M – representa os metais Zn, Cu, Cd e Pb, respectivamente. Os valores percentuais das espécies das soluções contendo Zn, Cu, Cd e Pb multielementar foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustafsson, 2007).

Quanto ao produto da primeira constante de hidrólise (pK_a), a ordem crescente é a seguinte: Pb^{2+} (7,7) < Cu^{2+} (7,9) < Zn^{2+} (9,0) < Cd^{2+} (10,1) (Feng et al., 2007; Abollino et al., 2008). Observa-se que a ordem estabelecida com esse parâmetro, embora não tenha sido idêntica, foi a que mais se assemelhou com as seqüências encontradas nos testes de adsorção na LA e LF, para os diferentes valores de pH (Figura 5 e 6). Com base nesses resultados, a ordem de afinidade dos metais Zn, Cu, Cd e Pb pode ocorrer em função das características próprias do metal e de características específicas das superfícies do mineral. Seus comportamentos são dependentes de suas inter-relações governadas pelas condições do meio, sendo a constante de hidrólise de grande influência. Esse resultados foram semelhantes a outros trabalhos envolvendo a adsorção desses mesmos elementos químicos, conforme descrito a seguir.

As propriedades de Zn, Cu, Cd e Pb, como raio atômico, potencial iônico, constante de hidrólise e peso atômico, foram relacionadas à seqüência de afinidade desses metais com as superfícies dos óxidos de Mn sintéticos (Feng et al., 2007). Os autores verificaram que essas propriedades deveriam influenciar na adsorção, mas somente a seqüência de seus valores não era a mesma para a ordem de afinidade encontrada em seus estudos (ordem crescente: $Zn < Cd < Cu < Pb$), embora a constante de hidrólise tenha sido a mais semelhante. Segundo os autores, algumas propriedades básicas dos óxidos, como composições químicas, áreas de superfície específica, cristalinidade e estrutura, resultam em distintos locais de superfície com diferentes afinidades, podendo, possivelmente, interagir com o metal adsorvido de diferentes formas e estados de coordenação. Eles ainda ressaltaram que a carga de superfície do mineral e a constante de hidratação influenciaram grandemente a adsorção dos metais.

Segundo Abollino et al. (2008), a ordem de afinidade dos íons (Zn, Cu, Cd e Pb) com os minerais de argila montmorillonita e vermiculita está possivelmente relacionada às concentrações dos íons livres presentes na solução

e, em parte, ao peso atômico dos elementos, ao invés de estar relacionada ao raio iônico, ao potencial iônico e à entalpias de hidratação dos metais. Os autores concluíram que a adsorção aumenta com a diminuição da facilidade do cátion se hidrolisar. O fato de a adsorção de íons metálicos estar aparentemente relacionada com sua tendência de hidrolisar também foi enfatizada em experimentos de adsorção em solos oxídicos (Pierangeli et al., 2001).

Considerando que, no pH 5,5, a formação de cargas negativas foi pouco expressiva devido à proximidade do valor de pH com o PCZ, tem-se um indício de que a adsorção específica, ou complexo de esfera interna, esteja ocorrendo, já que a adsorção não específica, ou complexo de esfera externa, ocorre quando a superfície adsorvente apresenta carga oposta à do adsorbato (Sparks, 1995). Na adsorção específica, a carga da superfície exerce pouco efeito direto sobre ela, no entanto, quando a superfície apresenta balanço de carga negativa, ela promove maior hidroxilação dos cátions próximos à superfície, contribuindo para o aumento nesse mecanismo de retenção (Feng et al., 2007).

Em experimentos de adsorção de Cu e Pb em caulinita, foi constatado que as quantidades sorvidas desses metais claramente excederam a capacidade de troca de cátions da caulinita. Os autores atribuíram a ocorrência de adsorção específica em adição à capacidade de troca de cátions (Heidmann et al., 2005). Em relação à CTC efetiva ($120,6 \pm 2,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e ao pH 7,0 ($120,8 \pm 2,7 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) da LA (Tabela 1), a quantidade de metal adicionado na adsorção monoelementar foi de $6,67 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e na multielementar, considerando a soma dos quatro elementos, foi de $26,67 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (ou $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ considerando densidade igual a 1). Considerando esses valores, a quantidade adicionada na adsorção mono e multielementar representa, respectivamente, 5,5% e 22,1% da CTC a pH 7,0, impossibilitando a inferência sobre adsorção específica, conforme feito pela caulinita no trabalho de Heidmann et al. (2005), anteriormente citado. Aumentando a concentração adicionada dos metais para

alcançar valores superiores à CTC efetiva do adsorvente LA, seria necessária uma concentração, aproximadamente, dezoito vezes maior na adsorção monoelementar.

Os adsorventes do presente estudo (LA e LF) constituem materiais bastantes heterogêneos formados por uma mistura de minerais de origem natural e isso contribui para a formação de materiais com superfícies bem mais diferenciadas, quando comparados às variações que ocorrem em um óxido sintético e, provavelmente, distintos locais de superfície e diferentes afinidades se tornam ainda mais acentuados e o estabelecimento de relações entre a sequência de afinidade dos metais com essas superfícies heterogêneas fica ainda mais complexo. Com relação ao tipo de ligação predominante de cada metal com as superfícies adsorventes, estudos mais detalhados como análises mais específicas poderiam auxiliar no melhor entendimento dos processos.

Observa-se, tanto na adsorção monoelementar (Figura 5a - LA) quanto na multielementar (Figura 6a - LA), que o percentual adsorvido para o adsorvente LA foi próximo de 100% para o Zn, Cu, Cd e Pb, em pH natural. Este fato se deve, provavelmente, ao alto valor de pH, favorecendo a formação de precipitados e, dessa forma, contribuindo para a redução dos elementos na solução de equilíbrio. Verifica-se, no adsorvente LF, que o Cd na adsorção monoelementar (Figura 5b - LF) e o Zn e o Cd na adsorção multielementar (Figura 6b - LF) apresentaram menor percentual adsorvido.

De acordo com os estudos de adsorção de Zn em óxidos e hidróxidos (e.g., hematita, goethita, gibbsita entre outros), a adsorção foi muito pequena em pH abaixo de 5 e aumentou para 100% em pH acima de 7-8 (Pokrovsky et al., 2005). Provavelmente, não só a adsorção, mas também as precipitações podem favorecer a redução dos elementos na solução de equilíbrio, conforme discutido em outros experimentos de adsorção (Costa et al., 2009; Srivastava et al., 2009).

Em materiais alcalinos, como o subproduto da indústria de alumínio, a formação de precipitados dos cátions (Zn, Cu, Cd e Pb) poderia ocorrer principalmente na forma de hidróxido ou carbonato. Dessa forma, as constantes do produto de solubilidade (K_{ps}) e suas respectivas solubilidades em água (K_s), entre parênteses, para os precipitados de Zn, Cd e Pb, nas condições padrões de temperatura e pressão são: $Zn(OH)_2$ $3,00 \times 10^{-17}$ ($1,96 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹); $ZnCO_3$ $1,46 \times 10^{-10}$ ($1,21 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); $Cd(OH)_2$ $7,20 \times 10^{-15}$ ($1,22 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); $CdCO_3$ $1,00 \times 10^{-12}$ ($1,00 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹); $Pb(OH)_2$ $1,43 \times 10^{-20}$ ($1,53 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹) e $PbCO_3$ $7,40 \times 10^{-14}$ ($2,72 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹) (Lide, 2000). Observa-se que os hidróxidos por apresentarem menor valor de K_s são mais insolúveis que os carbonatos. Entre os precipitados dos metais na forma de carbonatos, o $PbCO_3$ é o mais insolúvel, seguido pelo $CdCO_3$ e $ZnCO_3$, e, entre os hidróxidos, o $Pb(OH)_2$ é o mais insolúvel seguido pelo $Zn(OH)_2$ e $Cd(OH)_2$.

3.3 Dessorção

De forma geral, as quantidades dessorvidas de Zn, Cu, Cd e Pb decresceram com o aumento do pH, tendo sido observado que as maiores quantidades dessorvidas ocorreram no valor de pH que corresponde aos menores percentuais adsorvidos (Figura 7 e 8). Isso comprova que as condições menos favoráveis para adsorção são as mais favoráveis para dessorção, tendo grandes implicações no manejo de áreas contaminadas. A elevação e a manutenção do pH em áreas contaminadas com metais catiônicos podem contribuir para o menor desprendimento dos metais para a solução do solo. No entanto, deve-se considerar o efeito do pH elevado na absorção de nutrientes para as plantas, sendo de grande importância na revegetação dessas áreas e na solubilização de matéria orgânica, contribuindo para a movimentação dos metais no perfil do solo (Costa et al., 2008).

Os elementos apresentaram comportamentos variados com relação ao percentual dessorvido. No adsorvente LA (Figura 7a - LA), a ordem crescente de dessorção foi Pb=Cu<Zn<Cd, em valor de pH 5,5 e Pb = Cu = Zn<Cd em valor de pH 6,5. Em pH natural (LA=9,5±0,0), não foi observada diferença entre os percentuais dessorvidos. No adsorvente LF (Figura 7b - LF), a ordem crescente de dessorção foi Cu=Pb<Zn<Cd, em valor de pH 5,5 e Cu = Pb = Zn<Cd, em valor de pH 6,5 e natural. O Cd e o Zn apresentaram o maior percentual dessorvido quando comparados ao Cu e Pb, embora tenham apresentado o menor percentual adsorvido.

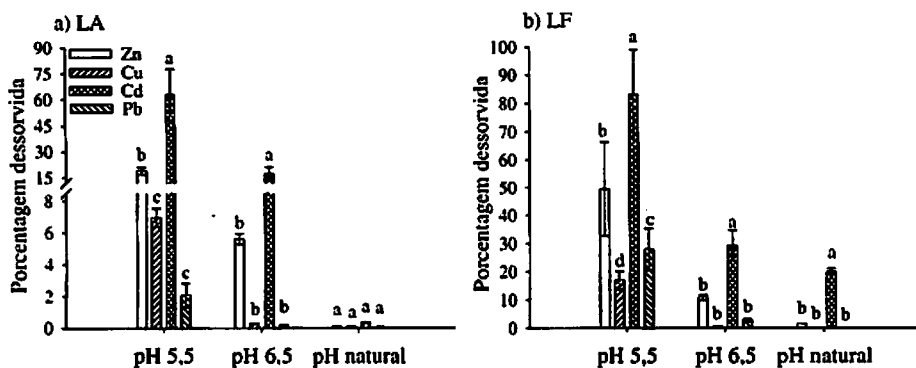


FIGURA 7 Fração percentual monoelementar de Zn, Cu, Cd e Pb dessorvida $[\text{Metal}_{\%des} = (\text{Metal}_{dessorvido} / \text{Metal}_{adsorvido}) \times 100]$ na lama da indústria de alumínio (a - LA) e na lama da indústria de ferro (b - LF). Os valores de pH da solução de equilíbrio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1}]$ foram: pH 5,5±0,0; 6,5±0,1 e natural (LA = 9,5±0,0 e LF = 8,0±0,0). Relação adsorvente:solução final de 1:100. As colunas que correspondem a cada pH seguidas das mesmas letras não diferem entre si pelo teste de Scott-knott com 95% de probabilidade.

A dessorção de Zn, Cu, Cd e Pb, quando a adsorção foi multielementar, foi diferente daquela ocorrida na monoelementar (Figura 8). Isso reforça a

menor afinidade com a superfície adsorvente e o menor poder competitivo do Cd e Zn, em relação ao Cu e Pb, conforme já discutido. Em solos oxidicos, a dessorção de Cd foi maior quando comparada à de Cu e Pb (Pierangeli et al., 2007). Esses resultados sugerem que o Zn e o Cd podem estar presentes na solução do solo mais facilmente, causando maiores riscos de serem erodidos, lixiviados e transferidos para a cadeia trófica.

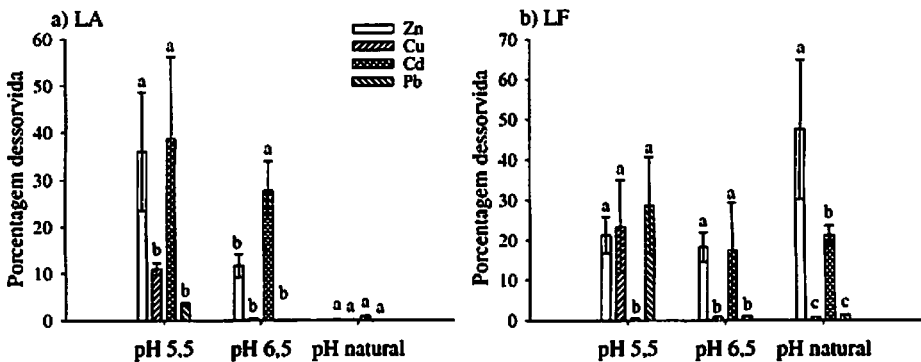


FIGURA 8 Fração percentual competitiva de Zn, Cu, Cd e Pb dessorvida $[\text{Metal}_{\%des} = (\text{Metal}_{dessorvido} / \text{Metal}_{adsorvido}) \times 100]$ na lama da indústria de alumínio (LA) e na lama da indústria de ferro (LF). Os valores de pH da solução de equilíbrio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1}]$ foram: pH $5,5 \pm 0,0$; $6,5 \pm 0,1$ e natural (LA = $9,5 \pm 0,0$ e LF = $8,0 \pm 0,0$). Relação adsorvente:solução final de 1:100. As colunas que correspondem a cada valor de pH seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, com 95% de probabilidade.

Pelos resultados de dessorção, o Cd e o Zn podem retornar mais facilmente à solução quando comparados ao Cu e ao Pb. Tomando como base os valores de K_{ps} ou K_s , caso a formação de precipitados tenha contribuído para a redução desses metais na solução de equilíbrio, conforme já comentado, o Cd e o Zn tiveram suas concentrações mais elevadas na solução de dessorção em função dos maiores valor de K_{ps} e K_s , indicando que suas formas de

precipitados (e.g., hidróxidos e carbonatos) são mais solúveis quando comparados, por exemplo, com Pb. Vale ressaltar que grande parte dos metais foi fortemente adsorvida, senão teriam retornado à solução mais facilmente na dessorção, principalmente quando se observam os percentuais dessorvidos nos menores valores de pH.

O adsorvente LA apresentou maior capacidade de manter os elementos adsorvidos em relação ao LF e maior vantagem para uso como amenizante de solos contaminados com tais elementos. Deve-se ressaltar que existe a necessidade de que trabalhos de campo sejam conduzidos a longo prazo para comprovar a efetividade dos adsorventes em condições reais, nas quais se têm efeito de plantas, matéria orgânica e microrganismos interagindo.

4 CONCLUSÕES

Menores valores de pH são desfavoráveis à retenção e favoráveis à liberação dos metais para a solução, fator esse de grande implicações para o manejo de áreas contaminadas.

A competição entre Zn, Cu, Cd e Pb reduz o porcentual adsorvido, melhor retratando as condições naturais onde se têm contaminações por mais de um elemento.

A lama da indústria de alumínio apresentou maior eficiência na remoção do Zn, Cu, Cd e Pb das soluções em relação à lama da indústria de ferro.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 38, n. 3/4, p. 227-236, Feb. 2008.
- 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, Dec. 2000.
- ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH, C. I.; OMAR, S. R. S. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials. *Geoderma*, Amsterdam, v. 143, n. 1/2, p. 153-167, Jan. 2008.
- APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, Amsterdam, v. 113, n. 1/2, p. 77-93, Apr. 2003.
- BARROW, N. J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soils. *Australian Journal of Soil Research*, Melbourne, 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*, Amsterdam, v. 134, n. 1/3, p. 112-119, June 2006.
- BRADL, B. H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 277, n. 1, p. 1-18, Sept. 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 17 dez. 2009.

CASTALDI, P.; SANTONA, L.; ENZO, S.; MELIS, P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 428-434, Aug. 2008.

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.

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C.; MORO, C. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Compostos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, set./out. 2007.

CORAMI, A.; MIGNARDI, S.; FERRINI, V. Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 1/2, p. 164-170, July 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA, L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 868-874, 2009.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov. 2008.

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

FENG, X. H.; ZHAI, L. M.; TAN, W. F.; LIU, F.; HE, J. Z. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide mineral. **Environmental Pollution**, Barking, v. 147, n. 2, p. 366-373, May 2007.

FERREIRA, D. F. **SISVAR**: sistema de análise de variância, Versão 5. 1. Lavras: DEX/UFLA, 2003. Disponível em: <<http://www.dex.ufla.br/~danielff/softwares.htm>>. Acesso em: 12 jun. 2009.

FERREIRA, M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, n. 3, p. 507-514, ago. 1999.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, n. 6, p. 795-804, June 2003.

FRIESL, W.; FRIEDL, J.; PLATZER, K.; HORK, O.; GERZABEK, M. H. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: batch, pot and field experiments. **Environmental Pollution**, Barking, v. 144, n. 1, p. 40-50, Nov. 2006.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; RUSSEL, S. C.; SZETU, J. Dehydroxylation and the vibrational spectroscopy of aluminum (oxo)hydroxides using infrared emission spectroscopy. Part III: Diaspore. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 53, n. 7, p. 829-835, July 1999a.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; RUSSEL, S. C.; SZETU, J. Dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides using infrared emission spectroscopy. Part II: Boehmite. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 53, n. 5, p. 572-582, May 1999b.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; RUSSEL, S. C.; SZETU, J. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 53, n. 4, p. 423-434, Apr. 1999c.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; ROCHA, C. L. Materiais à base de óxido de ferro para oxidação de compostos presentes no efluente da despolpa de café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1636-1640, nov. 2008a.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e pH. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 518-522, maio 2008b.

GOTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 834/836, p. 445-453, May 2007.

GRAY, C. W.; DUNHAM, S. J.; DENNIS, P. G.; ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red mud. **Environmental Pollution**, Barking, v. 142, n. 3, p. 530-539, Aug. 2006.

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

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq ver.2.53, KTH**. Stockholm: Department of Land and Water Resources Engineering, 2007. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>>. Acesso em: 20 dez. 2009.

HEIDMANN, I.; CHRISTL, I.; LEU, C.; KRETZSCHMAR, R. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 282, n. 2, p. 270-282, Feb. 2005.

HOU, T.; XU, R.; TIWARI, D.; ZHAO, A. Interaction between electrical double layers of soil colloids and Fe/Al oxides in suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 310, n. 2, p. 670-674, June 2007a.

HOU, T.; XU, R.; ZHAO, A. Interaction between electrical double layers of kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 297, n. 1/3, p. 91-94, Apr. 2007b.

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

JODIN, M. C.; GABORIAUD, F.; HUMBERT, B. Limitations of potentiometric studies to determine the surface charge of gibbsite $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 287, n. 2, p. 581-591, July 2005.

JUANG, R. S.; CHUNG, J. Y. Equilibrium sorption of heavy metal and phosphate from single- and binary-sorbate solutions on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 275, n. 1, p. 53-60, July 2004.

KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 37, n. 6, p. 1121-1129, Mar. 2002.

LI, S.; XU, R. Electrical double layers' interaction between oppositely charged particles as related to surface charge density and ionic strength. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 326, n. 3, p. 157-161, Sept. 2008.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 80. ed. Boca Raton: CRC, 2000. 1 CD-ROM.

LIU, Y.; LIN, C.; WU, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 1/2, p. 255-261, July 2007.

MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, L. C.; CUNHA, C. J. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 147, n. 1/2, p. 610-617, Aug. 2007.

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

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUARIEIRO, A. L. N. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 925-929, jul./ago. 2007.

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, MG, v. 28, n. 2, p. 377-384, mar./abr. 2004.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; LIMA, J. M.; MARQUES, J. J. G. S. M.; FIGUEIREDO, L. F. P. Comportamento sortivo individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, n. 4, p. 819-826, jul./ago. 2007.

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, MG, 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, MG, v. 25, n. 2, p. 269-277, jun. 2001.

POKROVSKY, O. S.; VIERS, J.; FREYDIER, R. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption in oxides and hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 291, n. 1, p. 192-200, Nov. 2005.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; COSTA, E. T. S.; ZULIANE, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S.; OLIVEIRA, L. C. A. Adsorção e dessorção aniônica individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 99-105, jan. 2009.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida da areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544-547, maio/jun. 2005.

RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. **Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 57, n. 13, p. 2575-2586, Nov. 2001.

RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. Far-infrared spectroscopy of alumina phases. **Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 58, n. 2, p. 265-272, Jan. 2002a.

RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. **Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 58, n. 5, p. 967-981, Mar. 2002b.

SERNA, C. L.; WHITE, J. L.; HEM, S. L. Anion-aluminum hydroxide gel interactions. **Journal Soil Science Society of America**, Madison, v. 41, n. 5, p. 1009-1013, Sept. 1977.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, p. 322-338, 2007.

SMICKLAS, I. D.; MILONJIC, S. K.; PFENDT, P.; RAICEVIC, S. The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 18, n. 3, p. 185-194, May 2000.

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

SPRYNSKY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A. P.; NAMIESNIK, J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 304, n. 1, p. 21-28, Dec. 2006.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto Rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 48, n. 1, p. 370-379, Jan. 2009.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2. ed. New York: M. Dekker, 1993. 362 p.

TAUBASO, C.; AFONSO, M. S.; SÁNCHEZ, R. M. T. Modelling soil surface charge density using mineral composition. *Geoderma*, Amsterdam, v. 121, n. 1/2, p. 123-133, July 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: _____. **SW-846**: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. Washington: 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

PRÉ-TRATAMENTO TÉRMICO, ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTIELEMENTAR DE ARSENATO E FOSFATO EM SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO E DE FERRO E DESLOCAMENTO DO ARSENATO PELO FOSFATO

RESUMO

Estudos da interação entre arsenato-fosfato são de fundamental importância para melhor entender a adsorção e a dessorção desses ânions em diferentes adsorventes, visando avaliar o potencial de risco de contaminação de uma área. Este estudo foi realizado com os objetivos de: i) quantificar a adsorção e a dessorção mono e multielementar de fosfato e arsenato (em pH 5,5) na lama da indústria de alumínio (LA), comparando-a com a lama da indústria de ferro (LF); ii) avaliar o efeito do pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e a 600°C (LA 600) e do pH (5,5, 6,5 e natural) na adsorção e na dessorção mono e multielementar de fosfato e arsenato na lama da indústria de alumínio e iii) avaliar se a dessorção de arsenato previamente adsorvido na lama da indústria de alumínio aumenta em função da adição de doses crescentes de fosfato. Para a adsorção, 0,3 g dos adsorventes foram suspensos em 20 mL de solução de NaCl 30 mmol L⁻¹, a qual teve seu pH ajustado com a adição de quantidades pré-determinadas de HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 1 mol L⁻¹. Depois de ajustado o pH, adicionaram-se 10 mL das soluções contendo o As e o P, individualmente e em conjunto, ambos a 2 mmol L⁻¹ (relação adsorvente:solução final 1:100). Após 72 horas de reação, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, as amostras foram coletadas para leitura e determinação da quantidade adsorvida e ao resíduo remanescente adicionaram-se 30 mL de NaCl 30 mmol L⁻¹, a fim de promover a dessorção dos elementos anteriormente adsorvidos. Para avaliar o deslocamento, após a reação de adsorção do As em pH 5,5, adicionaram-se 30 mL de soluções contendo P nas seguintes doses: 0; 0,007; 0,014; 0,1; 1,0 e 2,0 mmol L⁻¹, para avaliar se fosfato contribui para maior dessorção do As previamente adsorvido. A lama da indústria de alumínio foi superior à da indústria de ferro por apresentar maior capacidade adsorviva e menor capacidade dessorviva, tanto em sistemas monoelementares quanto em sistemas multielementares. À medida que aumentou o pH, houve uma redução nas quantidades adsorvidas de arsenato e fosfato, sendo esse incremento de redução mais significativo quando o pH aumenta de 6,5 para o natural (LA = 10,38±0,02; LA 300 = 10,61±0,03 e LA 600 = 10,93±0,04). Houve efeito competitivo entre o fosfato e o arsenato, sendo o fosfato mais adsorvido e menos dessorvido que o arsenato. O pré-tratamento térmico contribui para aumentar a capacidade adsorviva dos ânions. O fosfato apresentou forte poder competidor com o arsenato e o aumento das quantidades de fosfato na solução de dessorção de arsenato contribui para maior desprendimento desse último para a solução. As adubações fosfatadas podem, dependendo das quantidades, contribuir para a dessorção do arsenato previamente adsorvido, aumentando os riscos de contaminação de arsenato, sendo, portanto, necessária uma análise da viabilidade do uso dessas adubações em áreas suspeitas de contaminação por As.

ABSTRACT

Studies concerning arsenate-phosphate interactions are of fundamental importance for a better understanding of their adsorption and desorption behavior in order to evaluate potential risks of environmental contamination. This study aimed at: i) quantify mono and multielement adsorption and desorption of phosphate and arsenate (at pH 5.5) in an aluminum industry byproduct (LA), comparing it with an iron industry byproduct (LF); ii) evaluate the effect of thermal pretreatments at 300°C (LA 300) and 600°C (LA 600) and of pH (5.5, 6.5, and natural) upon mono and multielement adsorption and desorption of phosphate and arsenate in LA; and, iii) evaluate whether the desorption of previously adsorbed arsenate in LA increases with the addition of increasing doses of phosphate. For adsorption, 0.3 g of adsorbents were suspended in 20 mL of 30 mmol L⁻¹ NaCl, which had its pH adjusted by adding predetermined amounts of 1 mol L⁻¹ HCl or 1 mol L⁻¹ NaOH. After adjusting the pH, 10 mL of solutions containing As and P were added individually and together, both at 2 mmol L⁻¹ (adsorbent:solution ratio of 1:100). After 72 h reaction, alternating 12 h of rest with 12 h of agitation, the samples were collected for analyses and determination of the quantity adsorbed. Desorption of previously adsorbed elements was quantified in the remaining residue by adding 30 mL of 30 mmol L⁻¹ NaCl. Arsenic displacement after adsorption at pH 5.5 was measured by reaction with 30 mL of P-containing solutions (0, 0.007, 0.014, 0.1, 1.0 and 2.0 mmol L⁻¹), to assess whether phosphate contributes to the increased desorption of previously adsorbed As. The aluminum industry byproduct showed higher adsorption and lower desorption capacity than the iron industry byproduct in both mono and multielement systems. Increasing pH decreased the amounts of arsenate and phosphate adsorbed, and this reduction was greater when the pH increased from 6.5 to natural (LA = 10.38 ± 0.02; LA 300 = 10.61 ± 0.03 and LA 600 = 10.93 ± 0.04). There was a competitive effect between phosphate and arsenate, with phosphate being more adsorbed and less desorbed than arsenate. The thermal pretreatment helped to increase the anion adsorption capacity. Phosphate showed to be strongly competitive with arsenate and the presence of phosphate in solution increased desorption of arsenate. Phosphate fertilizers may, depending on the dose, contribute to desorption of previously adsorbed arsenate, increasing the risk of As contamination; it is, therefore, necessary to examine the feasibility of using these fertilizers in areas suspected of As contamination.

1 INTRODUÇÃO

O fósforo e o arsênio apresentam diversas características em comuns, uma vez que pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica. Ambos apresentam diversos estados de oxidação (P, -3, 0, +3, +4, +5 e As, -3, 0, +3, +5) e suas formas inorgânicas mais reduzidas presentes no ambiente são H_3PO_3 e H_3AsO_3 (valência +3) e as oxidadas são H_3PO_4 e H_3AsO_4 (valência +5). Dependendo do pH do meio, estas espécies sofrem diferentes graus de dissociação e são denominadas de fosfito (PO_3^{3-}) e arsenito (AsO_3^{3-}), suas formas aniônicas reduzidas, e fostato (PO_4^{3-}) e arsenato (AsO_4^{3-}), as oxidadas. Das formas inorgânicas, as formas oxidadas são predominantemente encontradas na superfície do solo (Barrow, 1999; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

De acordo com a variação do pH, uma especiação das formas inorgânicas oxidadas indica que as espécies de fosfato, H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} são predominantes nas faixas de $\text{pH} < 2,16$; 2,16-7,21; 7,21-12,32 e $> 12,32$ e as espécies de arsenato H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-} são predominantes nas faixas de $\text{pH} < 2,26$; 2,26-6,76; 6,76-11,29 e $> 11,29$, respectivamente (Lide, 2000). Luengo et al. (2007) observaram que o arsenato apresenta grande similaridade com o fosfato, não somente devido a estruturas e a reatividades químicas semelhantes, mas também pelas formas e comportamentos de suas curvas de adsorção em goethita, sendo algumas curvas, em determinadas concentrações, até coincidentes.

Com base nos critérios de essencialidade dos elementos para as plantas e animais, o fósforo é reconhecido como um elemento essencial enquanto o arsênio é tóxico. No entanto, os efeitos dos elementos no ambiente não estão relacionados somente aos critérios de essencialidade. São várias as causas de impactos provocados por diversos elementos no ambiente, entre as quais destacam-se, a sua forma química e a alteração dos vários processos que

governam a disponibilidade, a solubilidade e a mobilidade dos elementos no ambiente (McBride, 1994; Roussel et al., 2000; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Smedley & Kinniburgh, 2002). Com relação à forma química, dentre as formas orgânicas e inorgânicas de As naturalmente encontradas, as inorgânicas são mais tóxicas que as orgânicas e, entre as inorgânicas, o arsenito é mais tóxico e mais móvel que arsenato no solo (Ko et al., 2004). Já com relação aos processos que governam a dinâmica dos elementos, observam-se comportamentos distintos entre o fósforo e o arsênio, pois, embora o fósforo seja considerado essencial, sendo absorvido em grandes quantidades pelas plantas, quando atinge os corpos d'água pode provocar a eutrofização e o As, que é considerado tóxico, pode ser encontrado naturalmente em alguns ambientes, sem causar nenhum dano aparente. Dessa forma, os elementos, independentemente de sua essencialidade ou não, podem causar, em determinadas condições específicas, danos ao ecossistema, sendo necessárias práticas que visem atenuar seus eventuais efeitos danosos (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; He et al., 2005; Mohan & Pittman Júnior, 2007).

Nos últimos anos, tomando como base as reações que ocorrem em solos, tais como adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação (Barrow, 1989), muitos materiais de baixo custo têm sido testados como adsorventes (Mohan & Pittman Júnior, 2007). A seleção desses materiais é feita testando sua capacidade de retenção de diversos elementos em solos e soluções aquosas, não podendo ser deixados de lado, porém, estudos adicionais de viabilidade de utilização da técnica, devendo ser considerados o custo, a operacionalização e, principalmente, as questões ambientais. Como exemplos, têm-se alguns trabalhos nos quais foram testados como adsorvente de P ou As, materiais puros como os óxidos de ferro, goethita (Geelhoed et al., 1997; Gao & Mucci, 2003; Juang & Chung, 2004; Luengo et al., 2007; Stachowicz et al., 2008; Guo et al., 2009) e hematita (Ko et al., 2004; Elzinga & Sparks, 2007;

Guo et al., 2008), os óxidos de alumínio (Xiaofang et al., 2007; Pozza et al., 2007, 2009) e materiais heterogêneos, como é o caso do subproduto da indústria de alumínio (Pradhan et al., 1998; Altundogan et al., 2000, 2002; Genç et al., 2003; Genç-Furhman et al., 2004, 2005; Li et al., 2006; Liu et al., 2007; Chang-Jun et al., 2007).

O subproduto da indústria de alumínio, também conhecido como lama vermelha ou lama da indústria de alumínio, tem sido amplamente testado não só como adsorvente, mas também como amenizante de solo (Costa et al., 2008). Esse material tem sido produzido em grandes quantidades e apresenta composição rica em óxidos, resultando em alta capacidade de retenção não somente de ânions, mas também de vários cátions metálicos (Costa et al., 2009). Segundo Altundogan et al. (2000), esse material é um vantajoso adsorvente por apresentar baixo custo e ser um material composto de partículas muito finas.

Nas avaliações feitas por meio de testes de adsorção e dessorção, procura-se investigar a influência de vários atributos, como a variação do pH, os efeitos antagônicos ou sinérgicos entre os elementos e diversos tipos de tratamentos com a finalidade de potencializar suas características como adsorvente (Pradhan et al., 1998; Brunori et al., 2005; Costa et al., 2009). Com relação ao pH, a adsorção de ânions de soluções aquosas é altamente dependente do pH do meio, devido aos efeitos sobre as cargas da superfície das partículas e do seu grau de ionização e sobre a especiação do adsorbato (Altundogan et al., 2000). Quanto aos efeitos sinérgicos, o fosfato contribui para a redução da toxicidade de elementos catiônicos (Pierangeli et al., 2004) ou elementos catiônicos contribuem para a adsorção de fosfato e arsenato (Gao & Mucci, 2003), ambos pela formação de complexos ternários. Já os efeitos antagônicos podem ser favoráveis, do ponto de vista agrônomico, como adição de silicatos reduzindo adsorção de fosfato (Pozza et al., 2007), ou desfavoráveis, do ponto de vista ambiental, quando se têm ânions competindo pelos mesmos sítios de

ligação, como é o caso de fosfato, arsenato e outros (Geelhoed et al., 1997; Stachowicz et al., 2008), ou, ainda, deslocando um ânion previamente adsorvido para a solução (Ghosh et al., 2006). Verifica-se também o efeito da matéria orgânica, não somente reduzindo a adsorção pelo recobrimento das partículas e por interferir na especiação dos ânions, mas também podendo até deslocar ânions previamente adsorvidos (Ko et al., 2004).

Com relação ao deslocamento, muitas áreas revegetadas requerem adubações pesadas de diversos nutrientes com a finalidade de viabilizar a produção de biomassa, o que seria uma forma de compensar os inúmeros fatores indesejáveis ao crescimento de plantas. Porém, as práticas agronômicas, como calagem e adubações, inclusive as fosfatadas, embora contribuam para amenizar a toxicidade de uma série de elementos metálicos catiônicos, podem desfavorecer no caso de elementos aniônicos, dado o problema da ocupação preferencial de alguns ânions pelos mesmos sítios de adsorção no solo, que acabam competindo e até deslocando ânions previamente adsorvidos para a solução. Assim, uma prática tido como benéfica pode, eventualmente, tornar-se prejudicial, cabendo sua aplicação ser feita com base em critérios bem definidos, para que não cause efeito antagônico inesperado.

Diante disso, estudos da interação entre ânions, no que diz respeito à adsorção e à dessorção dos mesmos, são de fundamental importância para se prever o potencial de risco de contaminação de uma área. Neste contexto, os objetivos do trabalho foram: i) quantificar a adsorção e a dessorção mono e multielementar de fosfato e arsenato (em pH 5,5) na lama da indústria de alumínio (LA), comparando-a com a lama da indústria de ferro (LF); ii) avaliar o efeito do pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e a 600°C (LA 600) e do pH (5,5, 6,5 e natural) na adsorção e na dessorção mono e multielementar de fosfato e arsenato na lama da indústria de alumínio e iii) avaliar se a dessorção de arsenato previamente adsorvido na lama da indústria de alumínio aumenta em

função da adição de doses crescentes de fosfato.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Os adsorventes testados foram as lamas da indústria de alumínio (LA) e de ferro (LF), os quais foram secos ao ar, macerados em gral de ágata e passados em peneira de 1 mm de diâmetro. Ressalta-se que a LA representa uma amostra composta obtida da mistura de três amostras simples coletadas em três pontos ao acaso, na profundidade de 0-20 cm, às margens do reservatório na Alcoa, em Poços de Caldas, MG (LA I, II e III), exceto para a determinação do teor semitotal de As, para o qual foi utilizada amostra simples. A opção por utilizar amostras compostas foi devido à similaridade apresentada pelas amostras simples em caracterização preliminar.

Para o pré-tratamento térmico da lama da indústria de alumínio, pesaram-se 100 g de lama da indústria de alumínio em cadinhos de porcelana. Estes foram colocados na mufla a 300° e 600 °C, durante 30 minutos, contados a partir do equilíbrio da temperatura correspondente a cada tratamento. Em seguida, os cadinhos foram colocados até resfriarem-se em dessecador, sendo as amostras guardadas para posterior caracterização e testes de adsorção e dessorção.

As amostras do adsorvente lama da indústria de alumínio (LA), antes e após o pré-tratamento térmico a 300° e a 600°C, foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho em aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000 e microscopia eletrônica de varredura, em aparelho LEO EVO 40XVP. Análises prévias de difração de raios X (DRX) em materiais semelhantes indicaram a presença de hematita, goethita e quartzo para o LF e de hematita, goethita, maghemita, quartzo e gibbsita para o LA (Costa et al., 2009).

Para a determinação do ponto de efeito salino nulo (PESN), adotaram-se como base as metodologias de Rajj (1973) e Zelazny et al. (1996), com

modificações. Inicialmente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para a redução da condutividade eletrolítica (CE), no qual pesaram-se 20 g do material e adicionaram-se 200 mL da solução de NaCl 30 e 300 mmol L⁻¹. Em seguida, as amostras foram agitadas por 12 horas, colocadas em repouso e centrifugadas, por 10 minutos, a 2000 rpm. O sobrenadante foi coletado para leitura de CE e uma nova solução adicionada para reação. A solução foi sendo substituída até as CEs das amostras igualarem-se àquelas das soluções nas suas respectivas concentrações (NaCl 30 e 300 mmol L⁻¹), quando as amostras foram então secas ao ar, maceradas e passadas em peneiras de 1 mm para posterior teste. Nessa etapa, pesou-se 0,1 g dos materiais e adicionaram-se 10 mL da solução de NaCl com pH próximo de 1,6; 2; 3; 5; 6; 7; 8 e 10 para a força iônica 30 mmol L⁻¹ e pH próximo de 0,7; 2; 3; 5; 6; 7; 8 e 10 para a força iônica 300 mmol L⁻¹. As amostras permaneceram por 72 horas de reação, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso e, em seguida, centrifugadas, durante 10 minutos, a 2.000 rpm para leitura do pH, usado na construção das curvas de titulação. O PESN foi determinado pelo ponto de intersecção das curvas de titulação com suas respectivas forças iônicas representadas no gráfico em função da densidade aparente de cargas superficiais de prótons ($\Delta H - \Delta OH$) e pH da suspensão.

Para a determinação das quantidades semitotais de As, os adsorventes foram digeridos em forno de micro-ondas utilizando-se HNO₃ segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (United States Environmental Protection Agency – USEPA, 1998). As leituras dos extratos foram feitas utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica de chama (leituras na faixa de concentração de 10-100 mg L⁻¹ de As) e com forno de grafite (leituras na faixa de concentração de 10-100 µg L⁻¹ de As). O controle de qualidade das análises foi feito por meio do uso de amostras de solo com concentrações dos metais conhecidas do North American Proficiency Test

Program da Soil Science Society of America.

Os testes de adsorção e dessorção com fosfato e arsenato em sistemas mono e multielementares foram feitos em valores de pH 5,5 na lama da indústria de alumínio (LA) e de ferro (LF) e pH 5,5, 6,5, e no valor de pH natural da suspensão da lama da indústria de alumínio (LA), antes e depois do pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e 600°C (LA 600). 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 NaCl 0,03 mol L⁻¹ para posterior ajuste do pH (relação adsorvente:solução 1:67). Para isso, utilizaram-se quantidades pré-determinadas de HCl 1 mol L⁻¹ ou NaOH 1 mol L⁻¹, as quais foram calculadas por equações de regressão ajustadas a curvas de titulação obtidas em pré-experimentos. 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.

Na segunda etapa, adsorção, logo após a estabilização do pH na solução com o adsorvente, adicionaram-se 10 mL de solução de H₃PO₄ e Na₂HAsO₄·7H₂O 2 mmol L⁻¹ individualmente e uma mistura contendo ambos os elementos (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 de As e P no mesmo, visando determinar a quantidade adsorvida. A quantidade adsorvida do metal foi calculada pela diferença entre a adicionada e a remanescente na solução de equilíbrio.

Nesta etapa, também foi realizada uma simulação dos íons em solução usando o programa Visual Minteq, versão 2.53 (Gustaffson, 2007). Seu objetivo foi verificar as formas com que os elementos adicionados tanto na forma mono quanto na multielementar se encontravam em solução, bem como constatar se havia formas precipitadas antes da reação com o adsorvente.

Na terceira etapa, dessorção, ao resíduo remanescente da adsorção adicionaram-se 30 mL de NaCl 0,03 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, sendo 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.

Para avaliar o deslocamento do arsenato pelo fosfato, inicialmente, fez-se a adsorção prévia de arsenato a pH 5,5, de modo semelhante ao realizado na segunda etapa (adsorção), descrita anteriormente. Porém, na terceira etapa, dessorção, ao resíduo remanescente da adsorção, adicionaram-se 30 mL de NaCl 0,03 mmol L⁻¹ contendo fosfato nas seguintes concentrações: 0; 0,007; 0,014; 0,1; 1,0 e 2,0 mmol L⁻¹, a fim de promover a dessorção do arsenato previamente adsorvido. O tempo de reação alternando agitação e repouso e, em seguida, a centrifugação, foram semelhantes aos da terceira etapa de dessorção, descrita anteriormente.

As leituras de As para o cálculo das quantidades adsorvidas e dessorvidas foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica de chama (10-100 mg L⁻¹) ou com forno de grafite (10-100 µg L⁻¹). As leituras de P no sistema multielementar foram feitas no plasma (ICP-OES), devido à interferência do arsenato e, no sistema monoelementar, por colorimetria. A análise estatística dos dados foi feita no programa Sisvar (Ferreira, 2003).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização

Os espectros de infravermelho da lama da indústria de alumínio antes e após o pré-tratamento térmico a 300° e 600 °C comprovam a mudança mineralógica ocorrida nos adsorventes em função do aquecimento (Figura 1a e b). Num outro estudo, análises de DRX e Mösbauer dos mesmos adsorventes após pré-tratamento térmico a 300° e a 600°C também comprovaram essas alterações (Costa et al., 2009). O pré-tratamento térmico foi responsável pelo desaparecimento de algumas difrações características da gibbsita e da goethita. O desaparecimento das difrações da goethita foi atribuído à sua transformação em hematita pela desidroxilação e substituição das ligações OH pelo O, provocando o compartilhamento de faces entre os octaedros, conforme discutido por Kämpf & Curi (2000). Essa mudança também foi confirmada pelo infravermelho nas lamas tratadas termicamente a 300° (LA 300) e a 600°C (LA 600), por meio de uma pequena intensificação de duas bandas de baixa intensidade na região a 3700 e 3675 cm^{-1} , referentes a hematita e a maghemita, respectivamente e redução de um “ombro” a 3.140 cm^{-1} , referente à goethita (Figura 1a). Nesse mesmo espectro, também ocorreu, na banda a 1.440 cm^{-1} , uma redução na sua amplitude com o aumento da sua intensidade quando se compara a lama sem o tratamento térmico (LA) e após pré-tratada termicamente a 600°C (LA 600). Intensas vibrações a 3.450-3.445 cm^{-1} , referentes a H₂O e a 1.643-1.640 cm^{-1} , referentes ao OH, foram observadas para goethita, tendo essas vibrações diminuído com a desidroxilação da goethita (Ruan et al., 2001).

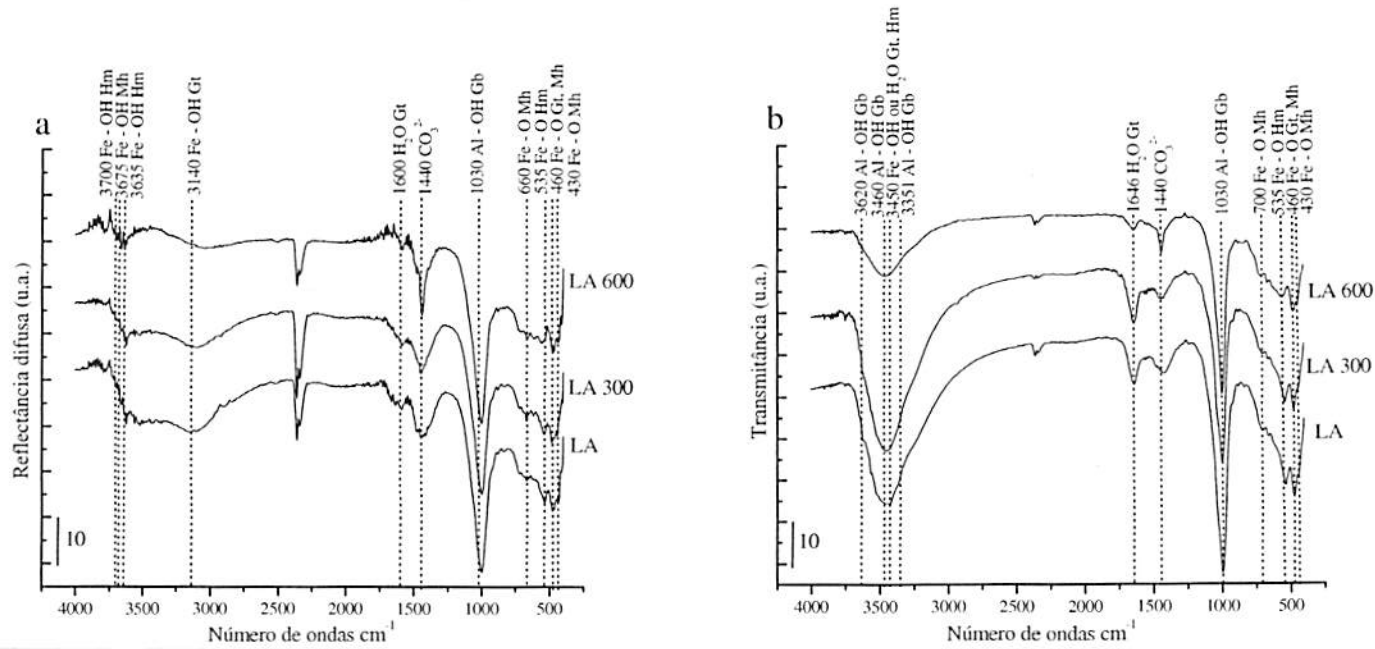


FIGURA 1 Espectro de infravermelho de reflectância difusa (a) e de transmitância em pasta (b) dos adsorventes lama da indústria de alumínio (LA) e após pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e 600°C (LA 600). Os números acima das bandas representam o número de ondas em cm^{-1} com seus respectivos minerais: Hm: hematita, Gt: goethita, mH: maghemita e Gb: gibbsita.

Observou-se também redução na região das bandas a 3.620, 3.460 e 3.351 cm^{-1} , referentes à gibbsita, e a 3.450 cm^{-1} , referente à água presente na goethita ou hematita ou a hidroxilas presentes na goethita (Figura 1b). Neste mesmo espectro, quando se compara a lama antes (LA) e após o pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e a 600°C (LA 600), observou-se redução da banda a 1.646 cm^{-1} , referente à água na goethita, além de uma redução na amplitude com aumento da intensidade da banda a 1.440 cm^{-1} , referente ao carbonato (CO_3^{2-}) e redução da intensidade na banda a 1.030 cm^{-1} , referente à gibbsita. Em estudos da desidroxilação da gibbsita pelo tratamento térmico, foram também constatadas perdas da intensidade nas bandas a 3.620, 3.351 e 1.024 cm^{-1} , com o aumento da temperatura (Frost et al., 1999; Kloprogge et al., 2002). Segundo esses autores, a desidroxilação começou a ocorrer com o aquecimento a 220°C e foi totalmente completa com o aquecimento até a 350°C.

Na região de menor energia ($<700 \text{ cm}^{-1}$), geralmente atribuída a Fe-O, verificou-se somente redução na banda a 535 cm^{-1} , bastante evidente na lama pré-tratada a 600°C (LA 600), referente à hematita (Figura 1a e b). Foi observada vibração característica da hematita a, aproximadamente, 533 cm^{-1} , durante a transformação pelo tratamento térmico da goethita em hematita (Ruan et al., 2001, 2002). Os autores ainda enfatizam que as bandas de absorção do infravermelho claramente evidenciam a fase de transformação entre a goethita e a hematita.

A morfologia dos adsorventes lama da indústria de alumínio (LA) antes e após pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e a 600 °C (LA 600) foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Figura 2), sendo observados grânulos típicos de materiais oxídicos (Ferreira et al., 1999; Oliveira et al., 2007). O tratamento térmico contribuiu para o aumento do tamanho desses grânulos. Esses resultados foram confirmados pelos espectros Mössbauer em materiais semelhantes (Costa et al., 2009). Esses autores constataram brusca

diminuição do duplete central com o aparecimento dos sextetos mais característicos na lama tratada a 600°C, também sugerindo aumento no tamanho de partículas pela agregação dos materiais com o tratamento térmico.

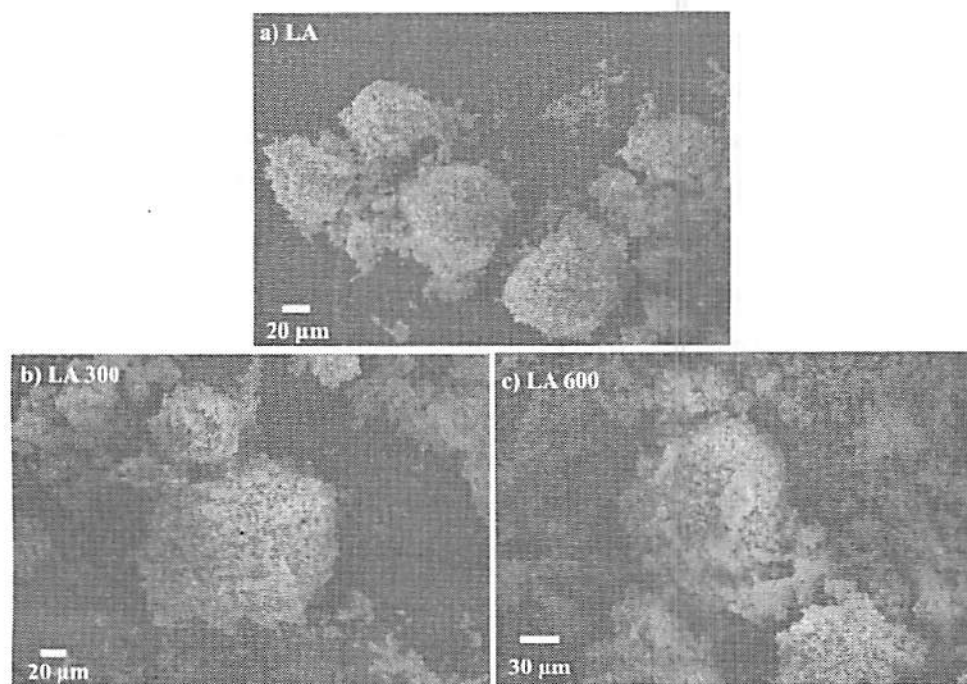


FIGURA 2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da lama da indústria de alumínio – LA (a) e tratada termicamente a 300°C – LA 300 (b) e 600°C – LA 600 (c).

Comparações entre MEV e análise Mössbauer, feitas em precipitados de óxidos de ferro, comprovaram que as partículas de goethita apresentaram grande variedade de tamanho, forma e cristalinidade, apresentando formas alongadas ao longo do eixo cristalográfico “c” e com tendência para agregação (Gotic & Music, 2007). Não somente a goethita, mas também outros óxidos de Fe e Al presentes na lama da indústria de alumínio do presente trabalho (hematita,

maghemita e gibbsita) encontram-se unidos entre si e a outros minerais silicatados (quartzo e mica), originando os grânulos observados nas MEV (Ferreira et al., 1999), sendo sua forma, tamanho e porosidade de grande importância para seu potencial adsorvente (Cornell & Schwertmann, 2003).

Em micrografias de goethita pura e dopada com nióbio, também foi observado que a goethita pura com maior cristalinidade apresentou maior aglomerado de cristais com cerca de 60 µm de diâmetro e a goethita com maior teor de nióbio apresentou cristais menores, com cerca de 20 µm de diâmetro, com perda de cristalinidade devido à substituição do Fe pelo Nb (Oliveira et al., 2007). Estudo comparando a MEV da lama da indústria de alumínio fresca e após dez anos de armazenamento mostrou que o material fresco apresentava grânulos maiores e que, com o tempo de armazenamento, os grânulos reduziram de tamanho (Liu et al., 2007). O aumento dos grânulos com o pré-tratamento térmico, provavelmente, está ligado à transformação dos minerais devido à desidroxilação verificada pelo desaparecimento ou redução das bandas de absorção da goethita e gibbsita, conforme os espectros de infravermelho (Figura 2) e também comprovado pelo DRX (Costa et al., 2009).

Com relação ao balanço de cargas presentes na interface sólido-líquido, sabe-se que os óxidos e os hidróxidos têm pouca ou nenhuma carga permanente e são anfóteros, ou seja, capazes de agir com ácido ou base, gerando capacidade de troca de cátions e ânions (McBride, 1994). Os íons capazes de interferir na carga ao serem adsorvidos são denominados de íons determinantes de potencial que são o H^+ e OH^- e o ponto de carga zero (PCZ) pode ser definido como o pH no qual a adsorção líquida desses íons é igual a zero (Fontes et al., 2001; Cornell & Schwertmann, 2003). Segundo esses autores, a medida da relativa afinidade de adsorção desses íons é função do pH da solução e da concentração e valência dos eletrólitos. Baseado nisso, existem vários métodos para estimar o balanço líquido de carga na superfície dos minerais, sendo o ponto de efeito salino nulo

(PESN), uma das formas de determinação desse atributo em solos e outros materiais contendo colóides de cargas variáveis (Sparks, 1995; Zelazny et al., 1996, Appel et al., 2003). Seu valor pode ser estimado pelo intercepto das curvas de titulações referentes às diferentes concentrações de eletrólitos (força iônica) obtidas pela densidade aparente de cargas superficiais de prótons ($\Delta H - \Delta OH$) em função do pH (Figura 3).

As curvas de titulação na força iônica 30 e 300 mmol L⁻¹ (FI - 30 e FI - 300) da LA e tratada termicamente a 300° (LA 300) e a 600°C (LA 600) apresentaram comportamento quadrático. Observa-se um decréscimo acentuado da densidade aparente de cargas superficiais de prótons ($\Delta H - \Delta OH$), com os pontos tendendo a se concentrar ao longo da curva nos maiores valores de pH, representando um forte poder alcalinizante dos adsorventes. Vale ressaltar que, em valores de pH extremos, na literatura são apresentados vários problemas no comportamento das curvas, pois os íons H⁺ e OH⁻ podem ser consumidos pelos processos de dissolução dos minerais (McBride, 1994).

Altundogan et al. (2000) relatam que o PCZ da lama vermelha não pôde ser determinado em seu trabalho, uma vez que alguns componentes do material (e.g., sodalita) eram dissolvidos durante a titulação potenciométrica. Appel et al. (2003) também reportam a possibilidade de reações de dissolução e reprecipitação durante as titulações, alterando as propriedades da carga de superfície dos materiais. Em estudos de titulação potenciométrica para determinar a carga de superfície das partículas de $\gamma\text{-Al}_2(\text{OH})_3$ (gibbsita), os autores constataram que essas curvas não descreviam somente as propriedades ácido-base da interface gibbsita-solução, mas também de vários problemas secundários, como dissolução da gibbsita sobre condições ácidas, complexação de espécies dissolvidas em condições básicas e difusão. Os autores enfatizam, porém, que, mesmo tendo essas limitações, a carga da superfície da gibbsita e o PCZ puderam ser estimados (Jodin et al., 2005). Anda et al. (2008) reportaram

uma superestimação de carga em baixo pH ($\text{pH} < 4,5$), indicando a alta dissolução de Al da fase sólida e da hidrólise de fons.

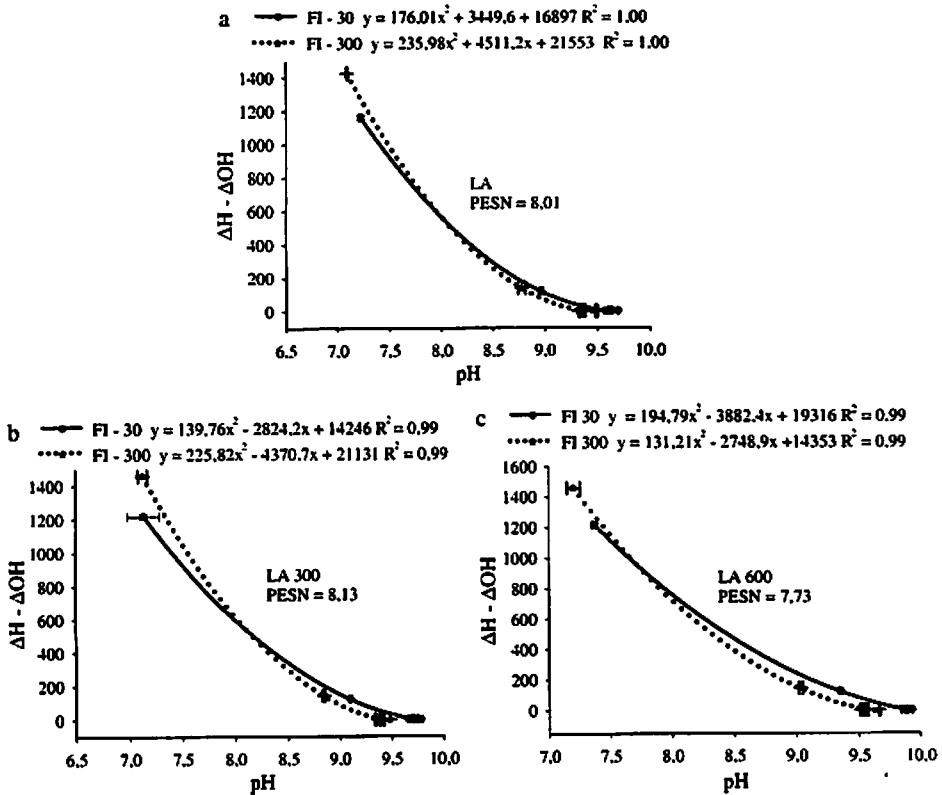


FIGURA 3 Ponto de efeito salino nulo (PESN) determinado pelas curvas de titulações em diferentes forças iônicas determinadas pela densidade aparente de cargas superficiais de prótons ($\Delta\text{H} - \Delta\text{OH}$), em função do pH da solução de equilíbrio para a lama da indústria de alumínio LA (a) e após pré-tratamento térmico a 300° (b) e 600°C (c).

Com relação às diferentes densidades aparentes de cargas superficiais de prótons ($\Delta\text{H} - \Delta\text{OH}$) em um determinado valor de pH, ela se relaciona ao aumento da força iônica, provocando redução na espessura da dupla camada difusa e

aumento na carga de superfície das partículas (Sparks, 1995). Em estudo avaliando a carga de prótons líquida da superfície de óxido de alumínio (pseudoboehmita, γ -AlOOH e α -alumina, α -Al₂O₃), verificou-se que o aumento na concentração de eletrólitos pressiona a dupla camada difusa e reduz a repulsão eletrostática na superfície, resultando em um aumento na adsorção de prótons (Xiaofang et al., 2007). Experimentos de curvas de titulação em solos comprovaram que, para valores de pH medidos abaixo do PCZ, um aumento na força iônica induziu uma maior densidade de carga positiva causada por uma maior adsorção de íons H⁺ e, para valores de pH acima do PCZ, um aumento na força iônica induziu maior densidade de carga negativa causada pelo desprendimento de íons H⁺, reduzindo o pH (Anda et al., 2008). Isso pôde ser confirmado também neste trabalho no qual, para um determinado valor de densidade aparente de cargas superficiais de prótons acima do PESN, maior força iônica resultou em maior pH, indicando ter ocorrido maior adsorção do íon H⁺.

Quanto às diferenças analíticas, na literatura, encontra-se menções de que o PCZ difere entre os vários métodos analíticos, principalmente devido à presença de minerais contendo carga negativa permanente. Na determinação do PCZ em solos, Apple et al. (2003) avaliaram vários métodos, tais como titulação potenciométrica, medindo a adsorção de H⁺ e OH⁻ e variando a força iônica, medida direta da carga de superfície pela adsorção não específica de íons em função do pH e da força iônica, e mobilidade eletrostática variando o pH e a força iônica. Nesse trabalho, os autores ressaltam que, embora tenha ocorrido uma similaridade estatística entre os métodos, a suposição de que os valores seriam iguais não foi verdadeira em seus experimentos para solos e caulinita, devido à presença de carga negativa permanente (Appel et al., 2003). Já em materiais de cargas variáveis, o PCZ foi considerado como ponto isoelétrico comum em diferentes forças iônicas. Em goethita, medidas do potencial zeta em

soluções com diferentes valores de força iônica em função do pH apresentaram o ponto isoelétrico como único ponto de intercessão comum das curvas (Kersten & Vlasova, 2009). Segundo os autores, a um dado valor constante de pH, o absoluto valor de potencial zeta é menor para a maior força iônica e isso não somente reflete na redução na espessura da dupla camada difusa, mas também no aumento da adsorção de íons eletrólitos. Os autores ressaltam que o contra-íon Na^+ é bem reconhecido por se projetar melhor na carga de superfície e estar localizado mais próximo da mesma que o contra-íon Cl^- .

Os pontos de intercessão das curvas representado pelo PESN da amostra composta da lama da indústria de alumínio foi de 8,01 e das amostras após pré-tratamento térmico a 300 e a 600°C foram de 8,13 e 7,73, respectivamente. As amostras simples de lamas da indústria de alumínio coletadas em diferentes locais na barragem de rejeito que compunham a amostra composta apresentaram PESN de 8,05; 7,80 e 8,22, com média de 8,02 e desvio padrão de $\pm 0,21$ (dados não mostrados). Isso também reforça a similaridade das amostras coletadas em diferentes locais na barragem de rejeito.

O PCZ determinado pela mobilidade eletroforética (ME) de materiais semelhantes ao do presente trabalho, como a lama da indústria de alumínio antes e após pré-tratamento térmico a 300 e a 600°C, foram de 5,95; 6,11 e 5,52, respectivamente (Costa et al., 2009). Quando se comparam esses valores com aqueles determinados por curvas de titulação (PESN) no presente trabalho, observa-se que os valores de PESN foram mais altos, possivelmente devido ao pré-tratamento das amostras para estabilização da condutividade eletrolítica e devido às próprias diferenças analíticas.

Alguns trabalhos tratam da influência da força iônica em alterar a interação entre a dupla camada difusa de diferentes minerais que compõem uma amostra e, conseqüentemente, alterar o PCZ. Essa interação da dupla camada difusa foi avaliada em compostos binários formados pela caulinita e óxidos de

Fe e Al (goethita, gibbsita e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e foi constatada redução na espessura da dupla camada difusa com o aumento da força iônica, provocando uma redução na sobreposição das camadas difusas entre a caulinita e os óxidos (Li & Xu, 2008). Na determinação do PCZ pela ME, foi utilizada uma solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹ e, pelo PESN, as concentrações das soluções foram de 0,03 e 0,30 mol L⁻¹. Essa diferença dos valores de força iônica pode ter reduzido a interação das duplas camadas difusas entre minerais silicatados (menor PCZ) e óxidos (maior PCZ), permitindo à goethita, hematita, maghemita e gibbsita maior expressão do seu real valor de PCZ, até então reduzido pela interação das duplas camadas difusas com os minerais silicatados, como mica e quartzo.

A interação da dupla camada difusa entre os minerais silicatados e óxidos foi demonstrada tanto em solos de carga variável e constante (Hou et al., 2007a) quanto em compostos binários formados de minerais puros, como caulinita e óxidos de ferro e alumínio (Hou et al., 2007b; Li & Xu, 2008). O pré-tratamento e as diferenças analíticas somadas à intervenção da força iônica podem ser as causas da diferença entre os valores obtidos pela ME daqueles obtidos pelo PESN no presente trabalho.

A mesma tendência de aumento do PCZ no pré-tratamento a 300°C e redução quando a amostra foi aquecida a 600°C foi mantida tanto pela ME quanto pelo PESN, reforçando o efeito do aquecimento em alterar a superfície dos adsorventes, devido às perdas de determinados elementos e transformações de goethita em hematita. O efeito do aquecimento a 600°C na redução do PCZ pode estar relacionado a perdas de gibbsita e à transformação da goethita em hematita. Considerando o PCZ da gibbsita igual a 8,9-9,6 (Jodin et al., 2005), da goethita igual a 7,4-9,5 (Appel et al., 2003; Cornell & Schwertmann, 2003) e da hematita igual a 6,0-9,5 (Cornell & Schwertmann, 2003; Taubaso et al., 2004), a perda de gibbsita e a transformação de goethita em hematita resultam em maior disponibilidade de sítios e vacâncias, expondo mais aqueles minerais com PCZ

menor. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura, os quais consideram que o PCZ de um determinado material é resultante da interação da dupla camada difusa de seus diversos minerais, ocorrendo em função de suas proporções na matriz sólida (Hou et al., 2007a, 2007b; Liu et al., 2008). No caso do aquecimento a 300°C, as perdas por volatilização de determinados elementos (e.g., OH⁻) parece ser mais relevante que a total transformação da goethita em hematita (600°C) confirmada pelos espectros de infravermelho (Figura 1) e DRX (Costa et al., 2009). Kampf & Curi (2000) descrevem que, em temperaturas abaixo de 600°C, a hematita apresenta alargamento desuniforme nos reflexos de DRX, refletindo um arranjo altamente desordenado dos cátions e, acima de 600°C, ela passa a apresentar reflexos estreitos e uniformes de um material bem cristalizado.

As concentrações semitotais de As na lama da indústria de ferro (LF) e nas lamas da indústria de alumínio coletadas em diferentes locais na barragem de rejeito (LA I, II, III) e após pré-tratamento térmico a 300° (b) e a 600°C encontram-se na Tabela 1. Considerando a média com seu respectivo desvio padrão nas lamas da indústria de alumínio coletadas em diferentes locais na barragem de rejeito (LA I, II, III), a concentração de As foi de $17,71 \pm 2,81$. As amostras tratadas termicamente não diferiram da média apresentada pelas amostras sem o tratamento, revelando que o As se encontra em uma forma bastante estável (não volátil) nessas amostras. A lama da indústria de ferro apresentou a menor concentração de As. Esses valores poderão servir para nortear quanto à possibilidade de uso desse material em solo como amenizante da toxidez de metais na remediação de áreas contaminadas, devido ao seu efeito alcalinizante e à sua grande capacidade de retenção de As (Bertocchi et al., 2006). Com base na Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2009), o limite máximo de As admitido em condicionadores de solo é de 20 mg kg⁻¹ e, para

corretivos, não foi proposto um limite. Vale ressaltar que, sobre esse limite máximo proposto existe uma tolerância de 30%. Observa-se que as concentrações de As presentes na LA não inviabilizam a possibilidade do seu uso como amenizante de solo, considerando-se a tolerância de 30% admitida para esse limite máximo.

TABELA 1 Teores semitotais de As na lama da indústria de ferro (LF) e de alumínio (LA) antes e após pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e a 600°C (LA 600).

Adsorvente ⁽¹⁾	As ⁽²⁾
	----- mg kg ⁻¹ -----
LF	0,81±0,06
LA I	14,47±5,74
LA II	19,26±2,62
LA III	19,41±3,40
LA 300	19,77±3,90
LA 600	17,68±2,40

⁽¹⁾ LA I, II, III – lama da indústria de alumínio coletada em três pontos ao acaso, na profundidade de 0-20 cm, às margens do reservatório na Alcoa, em Poços de Caldas, MG. ⁽²⁾ Determinações das quantidades semitotais de As pelo método USEPA 3051A. Os valores correspondem à média de duas repetições e seu respectivo desvio padrão da média.

3.2 Adsorção e dessorção mono e multielementar

3.2.1 Comparação entre um subproduto da indústria de alumínio e de ferro

As concentrações das espécies de P e As presentes na solução na forma mono (Tabela 3) e multielementar (Tabela 4) foram calculadas via Visual Minteq e observa-se que o P apresenta maior capacidade de formar pares iônicos quando comparado ao As. A maior tendência de formar diferentes pares iônicos relaciona-se com maior diversidade de espécies em solução e, conseqüentemente, maior facilidade do fosfato em se ligar a determinadas

superfícies do adsorvente em relação ao arsenato. Tanto o fosfato quanto o arsenato monovalente tendem a reduzir a concentração com o aumento do pH, enquanto as espécies divalentes tendem a aumentar. De acordo com a especiação, 100% das espécies dos cátions e dos ânions encontravam-se em solução na forma solúvel antes do contato com o adsorvente.

TABELA 2 Simulação das soluções de fosfato e arsenato mono e multielementares em três valores de pH de equilíbrio em que ocorreu a adsorção.

Espécies ⁽¹⁾	pH					
	5,5	6,5	10,64	5,5	6,5	10,64
	---- P – monoelementar ----			---- P – multielementar ----		
	----- Distribuição entre as espécies (%) -----					
H ₃ PO ₄	0,04	-	-	0,03	-	-
H ₂ PO ₄ ⁻	92,28	69,65	0,02	92,10	69,32	0,02
HPO ₄ ²⁻	3,03	22,90	80,14	3,04	22,97	79,73
PO ₄ ³⁻	-	-	3,40	-	-	3,45
NaPO ₄ ²⁻	-	-	1,06	-	-	1,09
NaHPO ₄ ⁻	0,58	4,40	15,24	0,61	4,55	15,52
Na ₂ PO ₄ ⁻	-	-	0,25	-	-	0,26
NaH ₂ PO ₄ (aq)	4,16	3,14	-	4,31	3,23	-
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	0,07	0,26	0,01	0,08	0,27
Total	100,09	100,16	100,36	100,10	100,15	100,35
	---- As – monoelementar ----			---- As – multielementar ----		
H ₃ AsO ₄	0,05	-	-	0,05	-	-
H ₂ AsO ₄ ⁻	94,92	65,31	0,01	94,89	65,14	0,01
HAsO ₄ ²⁻	5,03	34,69	86,21	5,06	34,85	85,99
AsO ₄ ³⁻	-	-	13,78	-	-	14,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

⁽¹⁾ Os valores percentuais das espécies das soluções contendo arsenato e fosfato mono e multielementar foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustaffson, 2007).

O subproduto da indústria de alumínio (LA) foi superior ao subproduto da indústria de ferro (LF) por apresentar maior capacidade adsorviva e menor capacidade dessorviva tanto em sistemas monoelementares quanto em sistemas multielementares (Figura 4). A quantidade de fosfato e arsenato adsorvida no LF no sistema monoelementar foi de $28,6 \pm 0,5$ e $32,5 \pm 0,8$ mmol kg⁻¹ e, no sistema multielementar, essa quantidade reduziu para $12,2 \pm 0,4$ e $30,3 \pm 1,9$ mmol kg⁻¹, ou seja, uma redução de 57% e 7%, respectivamente. No LA, valores correspondentes a esses elementos foram de $65,4 \pm 0,4$ e $58,7 \pm 1,4$ mmol kg⁻¹ no sistema monoelementar, reduzindo para $63,6 \pm 0,3$ e $45,1 \pm 2,4$ mmol kg⁻¹ no sistema multielementar, representando queda de 2,7% e 23,2 %. Verifica-se que o arsenato foi mais adsorvido que o fosfato pelo LF e o fosfato mais adsorvido que arsenato pelo LA (Figura 4a). Constatou-se também o efeito competitivo entre os ânions, sendo mais afetados aqueles adsorvidos em menores quantidades no sistema monoelementar, ou seja, o fosfato no LF e arsenato no LA. Esses resultados sugerem que existem afinidades específicas de cada ânion com as superfícies de cada adsorvente e isso confere maior poder competitivo àquele elemento de maior afinidade. A afinidade com a superfície adsorvente está relacionada com as diferentes mineralogias apresentadas em ambos os adsorventes, conforme verificado pelas caracterizações feitas no presente trabalho e pelos DRX e Mosbäuer em materiais semelhantes (Costa et al., 2009).

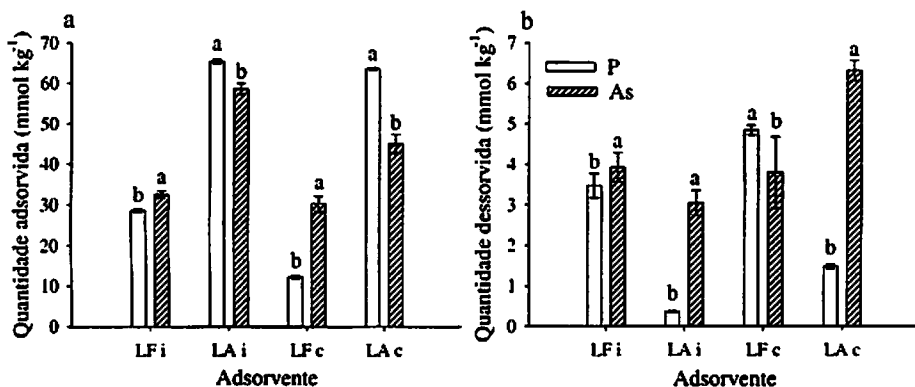


FIGURA 4 Quantidade mono e multielementar de P e As adsorvida (a) e desorvida (b) na lama da indústria de alumínio (LA mono – monoelementar e LA multi - multielementar) e de ferro (LF mono – monoelementar e LF multi - multielementar). O valor de pH da solução de equilíbrio (NaCl 0,03 mol L⁻¹) foi 5,5±0,10. Quantidade total adicionada de cada metal na adsorção = 66,66 mmol kg⁻¹ com relação adsorbente:solução final de 1:100. As colunas que correspondem a cada adsorbente seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, com 95% de probabilidade.

Em interação competitiva de fosfato e sulfato sobre goethita sintética em igual concentração, foi observado que a adsorção de sulfato diminuiu bruscamente quando o fosfato estava presente, comprovando ser o fosfato um competidor mais forte que o sulfato devido à sua maior afinidade com a superfície do adsorbente. Já na presença de baixa concentração de fosfato, em que o sulfato foi adicionado em maior concentração (S:P = 4,5:1), foi constatada menor influência (Geelhoed et al., 1997). Também sobre goethita, foi avaliada a interferência do sulfato presente em água marinha artificial sobre a adsorção competitiva de fosfato e arsenato (Gao & Mucci, 2003) e foi constatada uma redução na adsorção de fosfato, causada pelo sulfato em pH<4,5, não tendo sido comprovada interferência em valores de pH>4,5. Já para o arsenato, observou-se

a interferência do sulfato em uma ampla faixa de pH avaliada, sendo mais significativa em $\text{pH} < 5$. Com relação ao fosfato e ao arsenato, a adsorção padrão em água do mar indicou afinidades semelhantes de ambos à superfície do adsorvente. O fosfato também foi considerado o maior competidor, tanto para as espécies de arsenato quanto para o arsenito em interação multicompetitiva sobre goethita (Stachowicz et al., 2008). Segundo os autores, embora o carbonato possa também agir como um competidor para ambas espécies de As, a presença de fosfato torna a interação de carbonato insignificante, indicando a dominância do fosfato em regular a concentração de As. Com relação às duas espécies de As, foi constatado que o arsenito é frequentemente menos ligado que o arsenato, mas o primeiro responde menos às mudanças na concentração de fosfato que o segundo. O fato de o arsenato ser mais sensível à presença de elevadas concentrações de fosfato foi mais pronunciado em menor valor de pH, em que se tem a adsorção máxima de ambos os ânions.

Em experimentos avaliando o efeito da adição de sulfato de ferro ou de alumínio na adsorção de arsenato pela lama vermelha tratada com água do mar (Bauxsol) foi constatada uma significativa supressão na remoção de arsenato na presença de sulfato, especialmente o de alumínio (Genç-Fuhrman et al., 2004). A remoção de arsenato foi também avaliada na presença de fosfato (razão molar de arsenato/fosfato de 0,1) e a remoção foi de, aproximadamente, 90% a pH 7,0, reduzindo para 72% quando o pH aumentou para 7,5. Quanto à interferência de outros ânions como o sulfato e bicarbonato, as taxas de remoção foram menos dependentes da variação de pH de 7,5 a 6,8. A ordem decrescente de interferência dos ânions com base na remoção de arsenato foi o fosfato com grande interferência seguido pelo sulfato e bicarbonato, sendo este último de menor interferência. Ainda sobre o efeito do potencial de competição dos ânions silicato, fosfato, sulfato e bicarbonato presentes na água de torneira, a remoção de arsenato por colunas montadas com areia revestida de lama vermelha teve sua

capacidade reduzida devido à presença desses ânions (Genç-Furhman et al., 2005).

Com relação à afinidade do fosfato, o efeito das propriedades da superfície e da estrutura de óxido de alumínio (pseudo-boehmita, γ -AlOOH e α -alumina, α -Al₂O₃) sobre o seu comportamento adsorptivo foi avaliado (Xiaofang et al., 2007). Para ambos os óxidos, a quantidade adsorvida foi maior a pH 4 quando comparado a pH 6 e a pseudo-boehmita adsorveu mais fosfato que a α -alumina, sendo a ligação entre o fosfato e a α -alumina considerada mais forte devido à maior acidez de Lewis, ou seja, maior acidez de suas hidroxilas da superfície (menor pK – maior valor de protonação da superfície). Então, a formação de complexo de esfera interna pelas reações de troca de ligante na α -alumina foi predominante e a interação eletrostática na pseudo-boehmita desempenhou papel mais proeminente, principalmente em valores mais baixos de pH. Segundo os autores, examinando as propriedades da superfície, pode-se concluir que a área de superfície específica (maior para a pseudo-boehmita) desempenhou papel importante sobre a capacidade de adsorção, enquanto a atividade da superfície dos grupos aluminol (maior para α -alumina), avaliados pelas curvas de titulação, contribuiu mais para a afinidade de adsorção.

A adsorção de arsenato foi também avaliada em óxidos de ferro (hematita e siderita), antes e após ativação com H₂O₂ e os resultados comprovaram aumentos na remoção de arsenato nos filtros contendo material ativado em relação aos não ativados (Guo et al., 2008). Nesse experimento, os autores verificaram também que os óxidos de Fe(III) recém-formados sobre a superfície dos grãos de siderita contribuíram para maior capacidade de adsorção das colunas. Estudos da remoção de As em materiais zeolíticos sintetizados comprovaram a elevada capacidade de troca iônica desses materiais em soluções. Segundo os autores, a remoção se deu por troca de ligantes, os quais foram constituídos de grupos terminais aluminol (Machado & Bigatão, 2007).

As quantidades dessorvidas de P e As no LF, no sistema monoelementar, foram de $3,5\pm 0,3$ e $2,9\pm 0,4$ mmol kg⁻¹. Quando comparados com a quantidade adsorvida, esses valores correspondem a um percentual dessorvido em torno de 12% (Figura 4b). Valores correspondentes no sistema multielementar foram $4,8\pm 0,1$ e $3,8\pm 0,9$ mmol kg⁻¹, equivalentes a 40% e 12%, respectivamente. Observa-se que o As, no sistema multielementar, além de provocar reduções na adsorção de P em 57% ainda contribuiu para maiores percentuais dessorvidos (40%). No LA, as quantidades dessorvidas de P e As no sistema monoelementar foram de $0,4\pm 0,0$ e $3,0\pm 0,3$ mmol kg⁻¹, representando 0,6% e 5,2% da quantidade adsorvida, respectivamente. No sistema multielementar, as quantidades dessorvidas desses elementos aumentaram para $1,5\pm 0,1$ e $6,3\pm 0,3$ mmol kg⁻¹, que correspondem a 2,3% e 14%. Observa-se que o P foi responsável por reduzir a adsorção de As em 23% e ainda contribuiu para aumentar a dessorção em 14%. O adsorvente LF, no sistema multielementar, dessorveu mais o P e o LA dessorveu mais As, o que reforça a especificidade de cada adsorvente para cada elemento. Em hidróxido férrico granular foi constatada maior quantidade dessorvida de arsenato que em alumina ativada, devido à maior capacidade do hidróxido férrico granular para adsorver arsenato (Ghosh et al., 2006).

Embora tenha havido maior dessorção de arsenato que de fosfato na lama da indústria de alumínio e, mesmo sendo esse último um forte competidor, alguns trabalhos comprovam a grande afinidade que o arsenato apresenta não somente pela própria lama, mas também por óxidos de ferro, devido à sua baixa capacidade de retorno à solução após adsorção. A adição de NaOH 0,3 mol L⁻¹ para a regeneração de colunas montadas com a lama vermelha para a remoção de arsenato comprovou que o arsenato não estava facilmente acessível (Genç-Fuhrman et al., 2005). A porcentagem de arsenato recuperado após esse tratamento foi de 65%, o que foi considerado pelos autores como notavelmente

baixo. Esses autores relatam que a ligação covalente do arsenato no adsorvente foi acompanhada pelo desprendimento do íon hidróxido para a solução durante a adsorção. No caso de aplicação prática desse sorvente, os autores sugerem que, pelo fato do sorvente utilizado nas colunas ser um material de baixo custo, fica inviabilizada a regeneração das colunas somada às perdas de algumas de suas capacidades sortivas como consequência da regeneração.

Com relação aos óxidos de ferro, foram feitas análises de extração sequencial em sedimentos com altas concentrações de ferro, resultante do tratamento para remoção de As (Root et al., 2007). Com estas análises, foi possível constatar que pouco As foi removido na primeira etapa da extração usando MgCl_2 1 mol L^{-1} (<2%) e que essa extração tinha como alvo o As facilmente trocável, ou seja, do tipo complexo de esfera externa. Na segunda etapa, usando o extrator NaH_2PO_4 1 mol L^{-1} , a maioria do As foi extraída (85%) e, considerando que esse extrator remove os íons adsorvidos por ligações fortes do tipo complexo de esfera interna, ficou comprovada a grande afinidade que o As apresenta por óxidos de ferro. O restante dos As foi recuperado utilizando-se outros tipos de extratores mais fortes que tendem a atacar a própria estrutura dos óxidos e minerais silicatados.

3.2.2 Avaliação do pré-tratamento térmico e do pH em um subproduto da indústria de alumínio

Em ambos os sistemas, mono e multielementar, observa-se uma redução nas quantidades adsorvidas com o aumento do pH (Figura 5). Percebe-se que a diferença entre as quantidades adsorvidas é menor quando o pH aumenta de 5,5 para 6,5, quando comparado com o aumento de 6,5 para pH natural (LA = $10,38 \pm 0,02$; LA 300 = $10,61 \pm 0,03$ e LA 600 = $10,93 \pm 0,04$). Essa maior redução na quantidade adsorvida, provavelmente, está relacionada com o aumento do pH para valores acima do PESN. Em valores de pH abaixo do PESN, os adsorventes

apresentam balanço líquido de cargas positivas, o que facilita a adsorção pela atração química e eletrostática. Com o aumento do pH, o número de sítios com carga positiva diminuiu na superfície e, quando o pH ultrapassou os valores do PESN, o material passou a apresentar balanço líquido de cargas negativas, com consequente desfavorecimento da adsorção dos ânions. Quando mais o pH se elevou e distanciou-se do PESN, maior a densidade de cargas negativas e maior o desfavorecimento para adsorção devido ao aumento da repulsão das cargas. A influência do pH na geração de cargas, consequentemente afetando a retenção de ânions, foi também constatada em vários outros trabalhos de adsorção de fosfato (Geelhoed et al., 1997; Pradhan et al., 1998; Juang & Chung, 2004; Li et al., 2006) e arsenato (Altundogan et al., 2000, 2002; Genç et al., 2003; Genç-Fuhrman et al., 2005; Guan et al., 2008).

Em experimentos de adsorção de As e P em goethita em suspensão de água artificial do mar constatou-se que a adsorção do As permaneceu quase constante e que a de P aumentou até o pH próximo da neutralidade, embora ambos tenham se reduzido em pH mais alcalino (Gao et al., 2003). Esses resultados corroboram os obtidos neste estudo, pois a redução na adsorção observada com o aumento de pH de 5,5 para 6,5 foi menor que a verificada quando o pH passou de 6,5 para cerca de 10,5 (natural). O aumento da adsorção de fosfato observado pelos autores difere dos deste estudo devido à presença de Ca e Mg na solução que, ao serem adsorvidos, alteraram a carga da superfície, favorecendo a formação de complexos ternários. Ainda com relação ao pH, em trabalho de adsorção de arsenato em lama vermelha, Altundogan et al. (2000) observaram que, embora esse adsorvente consista, principalmente, em hematita (~35%), ele não apresenta propriedades de superfície similares às de hematita, uma vez que sua superfície é coberta por compostos de silicato de alumínio e sódio (e.g. soldalita), que são precipitados durante a dessilicatação do liquor de alumínio no "Processo Bayer". Portanto, diferentes valores de pH para melhor

capacidade adsorviva podem ser atribuídos devido à complicada composição desse adsorvente (Altundogan et al., 2000).

Simulação das soluções de fosfato e arsenato mono e multielementares indicou que o fosfato apresentou maior diversidade de espécies em solução, com o aumento do pH, quando comparado ao arsenato (Tabela 2). Maior diversidade de espécies em solução pode contribuir para maior adsorção devido à diferença de afinidade de cada espécie com a superfície do adsorvente. Observa-se que não foi constatada a formação de precipitados na solução antes do contato com os adsorventes.

Tanto em sistema mono como multielementar, o fosfato tendeu a ser adsorvido em maior quantidade, quando comparado com o arsenato nos valores de pH 5,5 e 6,5. Já no valor de pH natural, observou-se que o As foi adsorvido em maior quantidade que o P no LA. Com o pré-tratamento a 300°C, essa diferença diminuiu, chegando a ser equivalente na adsorção monoelementar. No pré-tratamento a 600°C, a quantidade adsorvida de fosfato superou à de arsenato. Isso reforça o efeito do pré-tratamento em alterar a superfície dos adsorventes, neste caso, com o favorecimento da adsorção de fosfato em valores de pH mais elevado. Em uma avaliação das temperaturas e tempos para tratamento da lama vermelha, verificou-se um aumento nas quantidades adsorvidas de fosfato com o aumento da temperatura atingindo um máximo a 700°C e reduzindo-se em temperaturas mais elevadas. Com relação ao tempo, observou-se que a remoção aumentou com o tempo de tratamento térmico, alcançando um máximo em duas horas e mantendo-se estável a partir desse ponto (Chang-Jun et al., 2007). Os autores também trabalharam com tratamento ácido quente e, entre os tratamentos (lama vermelha sem tratamento, aquecida a 700°C, por duas horas e aquecida a 80°C, por duas horas com HCl 0,25 mol L⁻¹), o que apresentou maior capacidade máxima de adsorção de fosfato foi a lama tratada com HCl 0,25 mol L⁻¹ e aquecida até 80°C, por duas horas.

Em trabalhos utilizando o As(III), o tratamento térmico a 400°C foi o que apresentou melhores resultados. Segundo os autores, esse aumento na quantidade adsorvida, devido ao aquecimento, foi um pouco influenciado pela desidratação do adsorvente e a redução da quantidade adsorvida ocorreu quando utilizaram-se temperaturas mais elevadas, devido aos entupimentos dos poros pelos silicatos parcialmente fundidos (Altundogan et al., 2002).

O pré-tratamento térmico a 300 e a 600°C contribuiu para aumentar a quantidade de arsenato adsorvido em pH 6,5 e fosfato em pH natural no sistema mono (Figura 5a) e multielementar (Figura 5b). No sistema monoelementar em pH 6,5, o aumento na quantidade adsorvida de arsenato com o pré-tratamento térmico foi de $6,62 \pm 2,58 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 300 e de $9,75 \pm 2,28 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 600, que representaram aumentos percentuais em relação à quantidade adicionada ($66,66 \text{ mmol kg}^{-1}$) de 10% e 15%. No sistema multielementar em pH 6,5, o aumento para esse mesmo elemento foi de $4,58 \pm 1,41 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 300 e $8,49 \pm 1,47 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 600, representando 7% e 13%. Para o fosfato no sistema individual em pH natural, o aumento foi de $7,67 \pm 2,77 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 300 e de $16,87 \pm 1,43 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 600, representando 12% e 25%. No sistema multielementar, o aumento foi de $8,80 \pm 2,81 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 300 e de $26,93 \pm 7,14 \text{ mmol kg}^{-1}$ no LA 600, representando 13% e 40%. Esse aumento na quantidade adsorvida com o aquecimento pode estar relacionado à transformação da goethita em hematita. A formação de uma fase mais compacta (hematita) cria vacâncias que podem contribuir para o aumento da quantidade adsorvida.

Observa-se, de forma geral, o efeito competitivo dos ânions para ambos os adsorventes (tratados termicamente ou não) e para os diversos valores de pH, devido a reduções das quantidades adsorvidas quando se comparou o sistema mono e multielementar, sendo o arsenato, de modo geral, mais afetado que o fosfato. Isso foi bem evidente, principalmente nos valores de pH mais elevados

(6,5 e natural), nos quais verificou-se que o desfavorecimento na adsorção causada com a elevação do pH foi mais pronunciado para as espécies de arsenato devido à menor afinidade com a superfície, quando comparado com as espécies de fosfato. Em um estudo comparando a adsorção de fosfato e arsenato sobre goethita comprovou-se que o comportamento desses oxianions é muito semelhante pelo fato de as curvas serem quase coincidentes (Luengo et al., 2007). Ambos tiveram sua adsorção reduzida com o aumento do pH, mas algumas diferenças puderam ser detectadas a pH 8,5 e 9,5, sendo essas atribuídas, em parte, a imperfeições no controle das pequenas variações do pH e a significantes diferenças na reatividade dos mesmos.

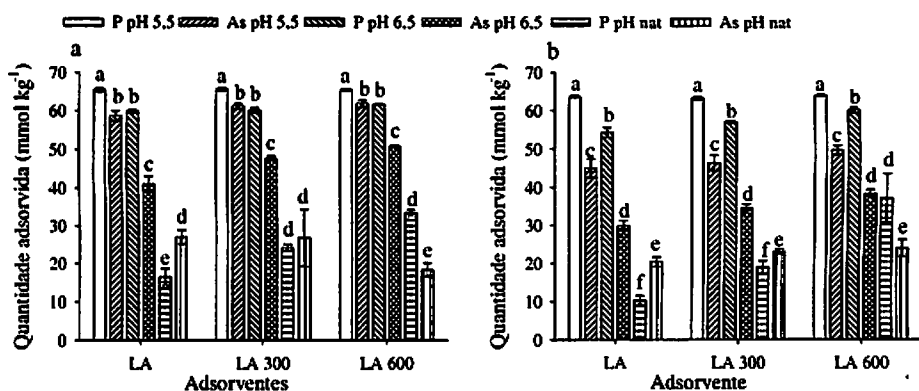


FIGURA 5 Quantidade adsorvida de P e As mono (a) e multielementar (b) na lama da indústria de alumínio (LA) antes e após pré-tratamento térmico a 300° (LA 300) e a 600°C (LA 600). O valor de pH da solução de equilíbrio (NaCl 0,03 mol L⁻¹) foi 5,5±0,10; 6,5±0,05 e pH natural (LA = 10,38±0,02; LA 300 = 10,61±0,03 e LA 600 = 10,93±0,04). Quantidade total adicionada de cada metal na adsorção = 66,66 mmol kg⁻¹ com relação adsorvente:solução final de 1:100. As colunas que correspondem a cada adsorvente, seguidas das mesmas letras, não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, com 95% de probabilidade.

Parâmetros termodinâmicos, incluindo energia livre (ΔG), entalpias (ΔH) e entropias (ΔS) de sorção, indicaram algumas características do processo de sorção de fosfato sobre a goethita (Juang & Chung, 2004) e arsenato sobre a lama vermelha (Altundogan et al., 2000). Ambos apresentaram ΔG negativo, indicando que a adsorção é um processo espontâneo. Os valores de ΔH e ΔS , para ambos, foram também positivos, indicando que o processo é endotérmico e que ocorrem possíveis mudanças estruturais no sorbato e no sorvente com a adsorção. Vale ressaltar que o arsenito apresentou comportamento distinto do arsenato (Kersten & Vlasova, 2009).

O sistema monoelementar apresentou maiores valores de quantidade dessorvida quando comparado ao sistema multielementar (Figura 6a e b). Verificou-se claramente, no sistema monoelementar (Figura 6a), que o aumento do pH contribuiu para que ocorresse maior dessorção, com exceção do observado para o arsenato no LA 600 a pH 6,5. O efeito do pH se tornou ainda mais evidente quando se verifica que as menores quantidades adsorvidas corresponderam a maiores valores de pH (Figura 5a e b). No LA 600 a pH 6,5, quando se considerou o percentual dessorvido em relação à quantidade adsorvida, verificou-se que foram dessorvidos $85,41 \pm 7,78\%$. Neste caso, o efeito do tratamento térmico e pH, provavelmente, contribuiu para uma maior dessorção do arsenato.

No sistema multielementar (Figura 6b), o fosfato manteve a mesma tendência de ser mais dessorvido em valores de pH mais elevados. Entretanto, com relação ao arsenato, observaram-se algumas tendências contrárias. No adsorvente LA, a quantidade dessorvida reduziu-se com o aumento do pH e nos adsorventes LA 300 e LA 600; a maior quantidade dessorvida foi a pH 6,5, seguida pelo pH 5,5 e natural. Quando se calculou o percentual de arsenato dessorvido em relação à quantidade adsorvida, observa-se que a tendência se mantém para os adsorventes LA 300 e LA 600. O adsorvente LA manteve a

mesma tendência dos outros, com o maior percentual dessorvido a pH 6,5 (18,32±0,75%), seguido pelo pH 5,5 (14,07±1,26%) e pH natural (13,35±0,98%). Em sistema multielementar com fosfato, observou-se que o arsenato teve seu comportamento alterado, sendo dessorvido em maior quantidade em pH 6,5 e em menor quantidade em pH natural.

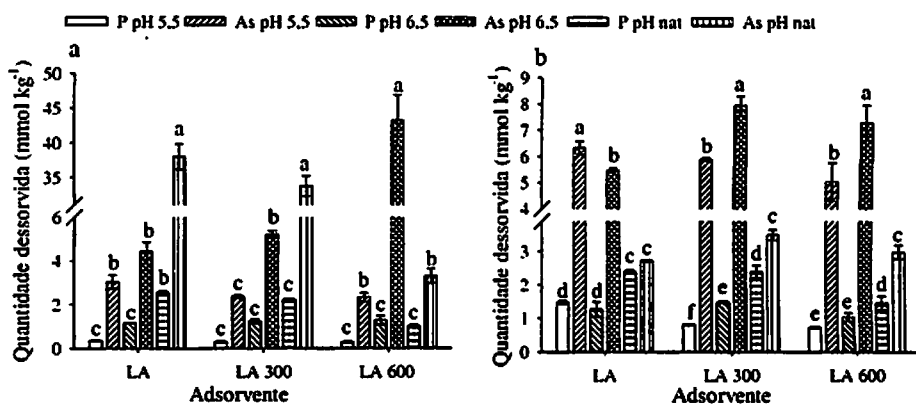


FIGURA 6 Quantidade desorvida de P e As mono (a) e multielementar (b) na lama da indústria de alumínio (LA) antes e após pré-tratamento térmico a 300 (LA 300) e a 600 °C (LA 600). O valor de pH da solução de equilíbrio [NaCl 0,03 mol L⁻¹] foi 5,5±0,10; 6,5±0,05 e o pH natural para o LA = 10,38±0,02; LA 300 = 10,61±0,03 e LA 600 = 10,93±0,04. Quantidade total adicionada de cada metal na adsorção = 66,66 mmol kg⁻¹ com relação adsorbente:solução final de 1:100. As colunas que correspondem a cada adsorbente, seguidas das mesmas letras, não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, com 95% de probabilidade.

Em experimentos de dessorção de arsenato em alumina ativada e em hidróxido férrico granular foi constatado que o efeito da competição foi maior em menor valor de pH e o efeito do pH na dessorção superou o efeito da competição entre os ânions (Ghosh et al., 2006). Em um dado pH, a fração

dessorvida de arsenato do hidróxido férrico granular foi de, aproximadamente, 5%-10% menor que da alumina ativada, embora a concentração absoluta do arsenato dissolvido na solução tenha sido maior para o primeiro em relação ao segundo. Isso sugere mais ligações específicas entre o arsenato e a superfície do hidróxido férrico granular do que com a alumina ativada. Nesses mesmos adsorventes, para uma dada carga de fosfato utilizado como competidor, a fração de arsenato dessorvida do hidróxido de ferro granular foi muito menor que para a alumina ativada.

Ghosh et al. (2006) também avaliaram a cinética de dessorção do arsenato, tendo observado que, quando os ânions foram adicionados, ela alcançou o equilíbrio próximo de 24 horas para o sulfato e silicato, 36 horas para fosfato e bicarbonato e 42 horas para a matéria orgânica natural. Segundo os autores, esses diferentes tempos de equilíbrio de dessorção do arsenato podem ser consequência do efeito de transferência de massa, de taxa interfacial de dessorção ou de uma combinação de ambos os mecanismos, sendo a transferência de massa intrapartícula controlada pela efetividade de difusão dos íons nos poros. Vale ressaltar que, no presente trabalho, o tempo de contato da solução usada na dessorção foi de 72 horas, sendo, provavelmente, suficiente para atingir o equilíbrio da dessorção por ter sido bem superior ao do trabalho citado.

Contudo, observou-se que o subproduto da indústria de alumínio é um material com boas propriedades adsorventes e com elevada capacidade de manter os elementos retidos. Isso também foi confirmado pelo teste de lixiviação (TCLP – Toxicity Characteristic Leaching) realizado na lama vermelha após a adsorção de As (Genç et al., 2003; Genç-Fuhrman et al., 2004). Segundo os autores, com base nos resultados, baixa quantidade de As foi desprendida pela lixiviação com ácido acético a pH $2,88 \pm 0,05$, o que sugere que o arsenato estava ligado muito fortemente às cargas de superfície ou, então, incorporado como um

componente estrutural de minerais de baixa solubilidade (e.g., arsenato de ferro e cálcio ou de alumínio e cálcio). O teste de TCLP foi também realizado em hematita e siderita ativada com H_2O_2 usada para remoção de As. Os resultados sugerem que o As foi fortemente adsorvido e não foi liberado facilmente para a solução (Guo et al., 2008). Isso reforça a capacidade de materiais oxídicos, como a lama da indústria de alumínio, em adsorver esses ânions e mantê-los efetivamente retidos, contribuindo, dessa forma, para a redução de suas toxicidades no ambiente.

3.3 Deslocamento do arsenato pelo fosfato

Observa-se que o aumento da adição de fosfato na solução de desorção do arsenato favorece o desprendimento do mesmo para a solução (Figura 7). As doses de fosfato adicionadas (0; 0,007; 0,014; 0,1; 1 e 2 mmol L^{-1} ou 0; 0,7; 1,4; 10; 100 e 200 mmol kg^{-1}) correspondem a, aproximadamente, 0, 100, 200, 1.428,5, 14.285,7 e 28.571,4 kg de P_2O_5 ha^{-1} , respectivamente. Ressalta-se que foram adicionadas, propositalmente, doses comumente utilizadas em campo para culturas (100 e 200 kg de P_2O_5) (Martinez et al., 1999) e doses elevadas geralmente utilizadas em experimentos com solos contaminados com elementos catiônicos (1.428,5; 14.285,7 e 28.571,4 kg de P_2O_5), sendo o P, neste caso, considerado como amenizante (Hettiarachchi et al., 2001; Maenpaa et al., 2002; Basta & McGowen, 2004).

Dentre os trabalhos que têm utilizado fosfato como amenizante de metais catiônicos, as doses utilizadas foram de 5.725,8 e 11.451,6 mg kg P_2O_5 (2.500 e 5.000 mg kg^{-1} de P) (Hettiarachchi et al., 2001), 600 e 5.000 mg kg P_2O_5 (Maenpaa et al., 2002) e 5.267,7 e 47.409,7 mg kg P_2O_5 (2.300 e 20.700 mg kg^{-1} de P) (Basta & McGowen, 2004). As doses mais elevadas, no presente trabalho, foram utilizadas com a finalidade de avaliar se o fosfato seria capaz de

ocupar completamente todos os sítios de sorção do arsenato previamente adsorvido, deslocando-o para a solução, no caso de uso para revegetação ou como amenizante em áreas contendo As e outros metais catiônicos, como no caso de áreas de mineração de ouro contendo Pb e As como contaminantes (Roussel et al., 2000).

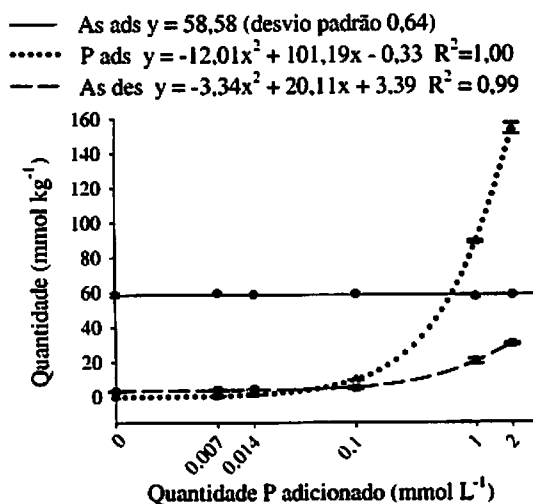


FIGURA 7 Quantidade desorvida de As e adsorvida de P (mmol kg⁻¹) em função de quantidades adicionadas de P na solução de dessorção do As. Relação adsorvente:solução de 1:100 e pH da solução de equilíbrio de NaCl 30 mmol L⁻¹ igual 5,5±0,10. As quantidades adicionadas na adsorção de As correspondem a 66,66 mmol kg⁻¹ e as quantidades adicionadas de P para promover a dessorção de As correspondem a 0; 0,007; 0,014; 0,1; 1 e 2 mmol L⁻¹ (0; 0,7; 1,4; 10; 100 e 200 mmol kg⁻¹).

Tanto o arsenato deslocado pelo fosfato quanto o fosfato adsorvido apresentaram comportamento quadrático (Figura7). O adsorvente da indústria de alumínio reteve 58,58±0,92 mmol kg⁻¹ de As, ou seja, cerca de 87,9% do As adicionado na adsorção (66,66 mmol kg⁻¹). Na ausência de fosfato na solução de

dessorção, a quantidade dessorvida de arsenato foi de $3,04 \pm 0,31$ mmol kg⁻¹. Esse valor corresponde a 5,2% da quantidade adsorvida, indicando que, após a dessorção, o adsorvente ainda reteve $55,61 \pm 1,49$ mmol kg⁻¹ de arsenato, ou seja, cerca de 94,9% do arsenato inicialmente retido ($58,58 \pm 0,92$ mmol kg⁻¹). Com a adição de fosfato na solução de dessorção, a quantidade dessorvida de arsenato aumentou em diferentes proporções, de forma que, mesmo em altas adições de fosfato, parte do arsenato ainda se manteve adsorvido. Na quantidade máxima de fosfato adicionado na solução (2 mmol L⁻¹), a quantidade de arsenato que ainda ficou adsorvida foi de $28,11 \pm 1,19$ mmol kg⁻¹, ou seja, cerca de 48,0% do arsenato total inicialmente retido. Isso comprova que o fosfato foi capaz de deslocar somente parte do arsenato previamente retido, sendo seu deslocamento parcial, mesmo quando o fosfato se encontrava em doses muito elevadas na solução.

A quantidade de As dessorvido em função da quantidade de P adsorvido teve um comportamento quadrático (Figura 8a) e a razão entre a quantidade de As dessorvida pela quantidade de P adsorvido em função das adições de P na solução de dessorção do As teve um comportamento exponencial (Figura 8b). As quantidades de 0,007 e 0,014 mmol L⁻¹ de fosfato adicionadas na solução de dessorção (0,7 e 1,4 mmol de P kg⁻¹ ou 100 e 200 kg de P₂O₅ ha⁻¹) resultaram em $0,34 \pm 0,02$ e $1,07 \pm 0,05$ mmol kg⁻¹ de fosfato adsorvido e isso fez com que $0,80 \pm 0,36$ e $1,05 \pm 0,06$ mmol kg⁻¹ de arsenato fossem dessorvidos, respectivamente (Figura 8a). Isso significa que, para cada um mmol kg⁻¹ de fosfato adsorvido, houve uma dessorção de cerca de $2,33 \pm 1,14$ e $0,98 \pm 0,03$ mmol kg⁻¹ de arsenato nas adições de 0,007 e 0,014 mmol L⁻¹ de P na solução de dessorção, respectivamente.

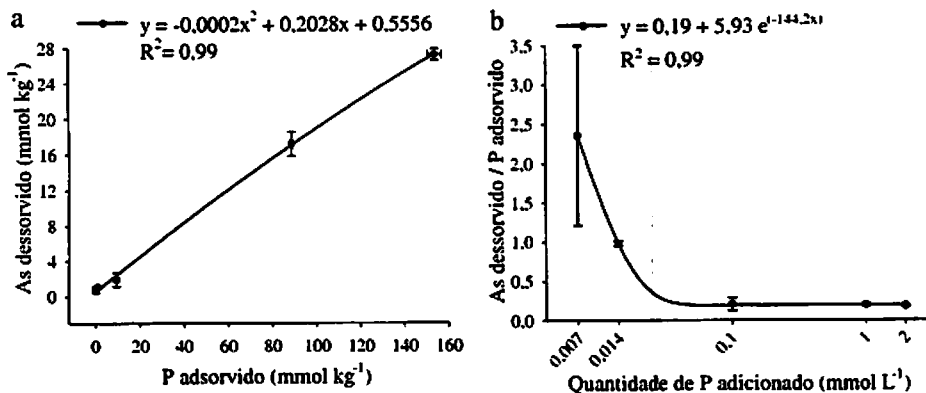


FIGURA 8 Quantidade desorvida de As (mmol kg^{-1}) em função da quantidade adsorvida de P (mmol kg^{-1}). A quantidade desorvida de As foi calculada descontando a quantidade desorvida na ausência de P (a). Razão da quantidade desorvida de As (mmol kg^{-1}) pela quantidade adsorvida de P (mmol kg^{-1}), em função das quantidades adicionadas de P para promover a desorção de As (b).

Constatou-se também, em alumina ativada e em hidróxido férrico granular, que as quantidades de arsenato desorvidas aumentaram com as concentração de fosfato adicionada na solução em pH 7 e 9 (Ghosh et al., 2006). Para uma dada carga de fosfato, a fração de arsenato desorvida do hidróxido de ferro granular é muito menor que para a alumina ativada. Por exemplo, a pH 7 e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ($0,006 \text{ mmol L}^{-1}$) da carga inicial de fosfato (5 g do sólido e 97,5 mL solução – relação sólido:solução de 1:19,5), $0,03 \text{ mmol kg}^{-1}$ de arsenato foi desorvida quando $0,025 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ foram sorvidos sobre a superfície da alumina ativada. Para o hidróxido de ferro granular nas mesmas condições, $0,135 \text{ mmol kg}^{-1}$ de As foi desorvido quando $0,04 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ PO}_4^{3-}$ foi adsorvido. Isso daria uma taxa de As desorvido/P adsorvido de 1,2 para a alumina ativada e 3,38 para o hidróxido de ferro granular. No presente trabalho, quando $0,007 \text{ mmol L}^{-1}$ de P foram adicionados, a taxa de As desorvido/P adsorvido foi de $2,35 \pm 1,14$. Os autores constataram também que a competição é

relativamente maior na menor adição de fosfato do que nas maiores adições, conforme também encontrado neste trabalho. Em sistemas contendo matéria orgânica, também foi comprovado que os grupos funcionais do ácido húmico carregado negativamente podem competir com o As retido na hematita e que uma excessiva concentração de ácido húmico pode resultar em uma maior afinidade dos mesmos sobre o óxido, liberando parte do As adsorvido (Ko et al., 2004).

Como existem áreas com contaminações multielementares, deve-se atentar para o uso de adubos fosfatados, pois essa prática pode amenizar a toxidez de contaminantes catiônicos e aumentar a de contaminantes aniônicos. Vale ressaltar que os resultados do presente estudo não podem ser extrapolados para as condições de campo, embora tenha sido comprovada a possibilidade de ocorrer o deslocamento do arsenato pelo fosfato. Deve-se considerar que os testes foram realizados em material com boas características adsorventes e com uma única quantidade de arsenato adsorvido. Em condições naturais, a presença de matéria orgânica e de outros ânions aliados a contaminações mais elevadas de arsenato poderiam potencializar o efeito do fosfato, deslocando de forma mais intensa o arsenato para a solução com a aplicação de doses menores que aquelas usadas neste experimento. Vale também ressaltar que a dessorção do arsenato foi parcial e que, mesmo em doses mais elevadas, o fosfato não foi capaz de ocupar todos os sítios do arsenato adsorvido. Esses resultados apresentam grande aplicação no manejo de áreas contaminadas com As e que estão sendo revegetadas, onde os nutrientes são aplicados mais intensivamente, com a finalidade de proporcionar maior suprimento para as plantas, para que elas possam suportar o estresse e intensificar a sua produção de biomassa.

4 CONCLUSÕES

A lama da indústria de alumínio foi superior à da indústria de ferro por apresentar maior capacidade adsortiva e menor capacidade dessortiva, tanto em sistemas mono quanto em sistemas multielementares.

O pré-tratamento térmico contribui para aumentar a capacidade adsortiva dos ânions.

Houve efeito competitivo entre o fosfato e o arsenato, sendo o fosfato mais adsorvido e menos dessorvido que o arsenato.

O aumento das quantidades adicionadas de fosfato contribui para maior desprendimento de arsenato para solução.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TÜMEN, F.; MEMNUNE, B. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 357-363, June 2002.

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, Dec. 2000.

ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH, C. I.; OMAR, S. R. S. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials. **Geoderma**, Amsterdam, v. 143, n. 1/2, p. 153-167, Jan. 2008.

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, n. 1/2, p. 77-93, Apr. 2003.

BARROW, N. J. The four laws of soil chemistry: the leeper lecture 1998. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 37, p. 787-829, Sept. 1999.

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

BASTA, N. T.; MCGOWEN, S. L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. **Environmental Pollution**, Barking, v. 127, n. 1, p. 73-82, Jan. 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**, Amsterdam, v. 134, n. 1/3, p. 112-119, June 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 17 dez. 2009.

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.

CHANG-JUN, L.; YAN-ZHONG, L.; ZHAO-KUN, L.; ZHAO-YANG, C.; ZHONG-GUO, Z.; ZHI-PING, J. Adsorption removal phosphate from aqueous solution by active red mud. **The Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 19, n. 10, p. 1166-1170, 2007.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA, L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 868-874, jul. 2009.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov. 2008.

ELZINGA, E. J.; SPARKS, D. L. Phosphate adsorption onto hematite: an in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 308, n. 1, p. 53-70, Apr. 2007.

FERREIRA, D. F. **SISVAR**: sistema de análise de variância, Versão 5. 1. Lavras: DEX/UFLA, 2003. Disponível em:
<<http://www.dex.ufla.br/~danielff/software.htm>>. Acesso em: 12 jun. 2009.

FERREIRA, M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, n. 3, p. 507-514, ago. 1999.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 627-646, jul./set. 2001.

FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; RUSSEL, S. C.; SZETU, J. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo)hydroxides: gibbsite. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 53, n. 4, p. 423-434, Apr. 1999.

GAO, Y.; MUCCI, A. Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 199, n. 1/2, p. 91-109, Aug. 2003.

GEELEHOED, J. S.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, n. 12, p. 2389-2396, June 1997.

GENÇ-FUHRMAN, H.; BREGNHOJ, H.; MCCONCHIE, D. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. **Water Research**, New York, v. 39, n. 13, p. 2944-2954, Aug. 2005.

GENÇ-FUHRMAN, H.; TJELL, J. C.; MCCONCHIE, D. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 271, n. 2, p. 313-320, Mar. 2004.

GENÇ, H.; TJELL, J. C.; MCCONCHIE, D.; SCHUILING, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 264, n. 2, p. 327-334, Aug. 2003.

GHOSH, A.; SÁEZ, E.; ELA, W. Effect of pH, competitive anions and NOM on the leaching of arsenic from solid residuals. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 363, n. 1/3, p. 46-59, June 2006.

GOTIĆ, M.; MUSIĆ, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 834/836, p. 445-453, May 2007.

GUAN, X. H.; WANG, J.; CHUSUEI, C. C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 178-185, Aug. 2008.

GUO, H.; STUBEN, D.; BERNER, Z.; KRAMAR, U. Adsorption of arsenic species from water using activated siderite-hematite column filters. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n. 2/3, p. 628-635, Mar. 2008.

GUO, H.; VLASOVA, N. Arsenite adsorption on goethite at elevated temperatures. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 24, n. 1, p. 32-43, Jan. 2009.

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq ver.2.53, KTH**. Stockholm: Department of Land and Water Resources Engineering, 2007. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>>. Acesso em: 20 dez. 2009.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, Stuttgart, v. 19, n. 2/3, p. 125-140, Dec. 2005.

HETTIARACHCHI, G. M.; PIERZYNSKI, G. M.; RANSOM, M. D. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 4, p. 1214-1221, July/Aug. 2001.

HOU, T.; XU, R.; TIWARI, D.; ZHAO, A. Interaction between electrical double layers of soil colloids and Fe/Al oxides in suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 310, n. 2, p. 670-674, June 2007a.

HOU, T.; XU, R.; ZHAO, A. Interaction between electrical double layers of kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 297, n. 1/3, p. 91-94, Apr. 2007b.

JODIN, M. C.; GABORIAUD, F.; HUMBERT, B. Limitations of potentiometric studies to determine the surface charge of gibbsite γ -Al(OH)₃ particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 287, n. 2, p. 581-591, July 2005.

JUANG, R. S.; CHUNG, J. Y. Equilibrium sorption of heavy metal and phosphate from single- and binary-sorbate solutions on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 275, n. 1, p. 53-60, July 2004.

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

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F. de. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 107-138.

KERSTEN, M.; VLASOVA, M. Arsenite adsorption on goethite at elevated temperatures. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 24, n. 1, p. 32-43, Jan. 2009.

KO, I.; KIM, J. Y.; KIM, K. W. Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 234, n. 1/3, p. 43-50, Feb. 2004.

KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L. Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 37, n. 6, p. 1121-1129, Mar. 2002.

LI, S.; XU, R. Electrical double layers' interaction between oppositely charged particles as related to surface charge density and ionic strength. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 326, n. 3, p. 157-161, Sept. 2008.

LI, Y.; LIU, C.; LUAN, Z.; PENG, X.; ZHU, C.; CHEN, Z.; ZHANG, Z.; FAN, J.; JIA, Z. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 1, p. 374-383, Sept. 2006.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 80. ed. Boca Raton: CRC, 2000. 1 CD-ROM.

LIU, C.; LI, Y.; LUAN, Z.; CHEN, Z.; ZHANG, Z.; JIA, Z. Adsorption removal of phosphate from aqueous solutions by active red mud. **The Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 19, n. 10, p. 1166-1170, 2007.

LUENGO, C.; BRIGANTE, M.; AVENA, M. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite: a comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 311, n. 2, p. 354-360, July 2007.

MACHADO, N. R. C. F.; BIGATÃO, D. M. M. M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1108-1114, set. 2007.

MAENPAA, K. A.; KUKKONEN, J. V. K.; LYDY, M. J. Remediation of heavy metal-contaminated soils using phosphorus: evaluation of bioavailability using an earthworm bioassay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v. 43, n. 4, p. 389-398, Nov. 2002.

MARTINEZ, H. E. P.; CARVALHO, J. G. de; SOUZA, R. B. de. Diagnóstico foliar. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. V. H. (Ed.). **Recomendação para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5 aproximação**. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p. 143-168.

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

MOHAN, D.; PITTMAN JÚNIOR, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 142, n. 1/2, p. 1-53, Apr. 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUARIEIRO, A. L. N. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo nióbio. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 925-929, jul./ago. 2007.

OLIVEIRA, L. C. A.; ZAERA, F.; LEE, I.; LIMA, D. Q.; RAMALHO, T. C.; SILVA, A. C.; FONSECA, E. M. B. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v. 368, n. 1/2, p. 17-21, Oct. 2009.

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, MG, v. 28, n. 2, p. 377-384, mar./abr. 2004.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; MOTTA, P. E. F. Retenção e dessorção competitiva de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 11, p. 1627-1633, nov. 2007.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; COSTA, E. T. S.; ZULIANE, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S.; OLIVEIRA, L. C. A. Adsorção e dessorção aniônica individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 99-105, jan. 2009.

PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using activated red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 204, n. 1, p. 169-172, Aug. 1998.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, Campinas, v. 32, n. 18, p. 337-347, dez. 1973.

ROOT, R. A.; DIXIT, S.; CAMPBELL, K. M.; JEW, A. D.; HERING, J. G.; O'DAY, P. A. Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 71, n. 23, p. 5728-5803, Dec. 2007.

ROUSSEL, C.; NÉEL, C.; BRIL, H. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 263, n. 1/3, p. 209-219, Dec. 2000.

RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPPROGGE, J. T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. **Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 57, n. 13, p. 2575-2586, Nov. 2001.

RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. **Spectrochimica Acta**. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Amsterdam, v. 58, n. 5, p. 967-981, Mar. 2002.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 517-568, May 2002.

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

STACHOWICZ, M.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Multi-competitive interaction of As (III) and As (V) oxyanions with Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_3^{4-} , and CO_3^{2-} ions on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 320, n. 2, p. 400-414, Apr. 2008.

TAUBASO, C.; AFONSO, M. S.; SÁNCHEZ, R. M. T. Modelling soil surface charge density using mineral composition. **Geoderma**, Amsterdam, v. 121, n. 1/2, p. 123-133, July 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: _____. **SW-846: test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods**. Washington: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

XIAOFANG, Y.; DONGSHENG, W.; ZHONGXI, S.; HONGXIAO, T. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides-water interface: role of the surface acid-base properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 297, n. 1/3, p. 84-90, Apr. 2007.

ZELAZNY, L. W.; LIMING, H.; VANWORMHOUDT, A. Charge analysis of soils and anion exchange. In: SPARKS, D. L. (Ed.). *Methods of soil analysis: part 3: chemical methods*. Madison: American Society of Agronomy, 1996. p. 1231-1253.

CAPÍTULO 4

FORÇA IÔNICA DA SOLUÇÃO DE EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO DE Zn, Cu, Cd, Pb, As e P EM SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO

RESUMO

O melhor entendimento dos diversos fatores que interferem no comportamento de solutos na interface solo:solução é de fundamental importância na avaliação da disponibilidade e da mobilidade de cátions e ânions no solo. Neste contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção e na dessorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P em um subproduto da indústria de alumínio com potencial de uso como amenizante de solo. Inicialmente, determinaram-se as forças iônicas a serem utilizadas no experimento de adsorção por meio da medição da condutividade eletrolítica do sobrenadante de suspensões do subproduto utilizado como adsorvente. Definidas as forças iônicas, foram feitos os experimentos de adsorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P. Ao resíduo remanescente da adsorção adicionaram-se soluções para promover a dessorção dos cátions e ânions adsorvidos. A variação da força iônica da solução de equilíbrio interferiu nas quantidades adsorvidas de Zn, Cd, Cu e As, enquanto, para o Pb e o P, não foi observada nenhuma variação. Os percentuais adsorvidos nas duas forças iônicas apresentaram a mesma sequência, seguindo a ordem crescente: $Cd < Zn < Cu = As < Pb = P$. Pelos valores de k_d , a sequência de afinidades do adsorvente pelos solutos não foi a mesma nas diferentes forças iônicas. A ordem crescente foi $Cd = Zn = Cu = As < Pb < P$ para a força iônica original e $Cd = Zn = Cu = As < P < Pb$ para a força iônica 10 vezes maior. As quantidades dessorvidas de Cd, Zn, Cu e As foram maiores para a menor força iônica, quando comparadas à maior. Para o percentual dessorvido, a ordem crescente de dessorção na menor força iônica foi $Cd > Zn > As = Cu > P = Pb$ e na maior força iônica a sequência foi $Cd > Zn > Cu > P = Pb = As$. A força iônica não interferiu na quantidade efetivamente adsorvida, nem no percentual efetivamente adsorvido de Zn, Cd, Pb, As e P, e o Cu teve menor quantidade e menor percentual efetivamente adsorvido para a maior força iônica. Dentre os elementos, o Cd, seguido do Zn, destacou-se por ter apresentado a menor quantidade adsorvida e a maior dessorvida, com maior risco de contaminação ambiental.

ABSTRACT

A better understanding of the various factors influencing the behavior of solutes at the soil:solution interface is of fundamental importance in assessing the availability and mobility of cations and anions in the soil. In this context, this study evaluated the effect of solution ionic strength upon the adsorption of Zn, Cu, Cd, Pb, As, and P in an aluminum industry byproduct aimed to be used as a soil amendment. The choice of ionic strengths to be used was made based on initial measurements of the original electrolytic conductivity of supernatant suspensions of the byproduct to be tested as an adsorbent. After that, we measured adsorption by reacting the adsorbent with Zn, Cu, Cd, Pb, As, and P solutions. Subsequent cation and anion desorption was evaluated by adding neutral electrolyte solutions to the remaining adsorption residue. Changing solution ionic strength interfered in Zn, Cd, Cu, and As adsorption, while no effect was observed for Pb and P. The percent adsorption increased similarly in both ionic strengths: $Cd < Zn < Cu = As < Pb = P$. Based on k_d values, the sequence of solute affinities for the adsorbent was not the same at the different ionic strengths. The increasing order was $Cd = Zn = Cu = As < Pb < P$ for the original ionic strength, changing to $Cd = Zn = Cu = As < P < Pb$ for an ionic strength 10 times greater. Increasing ionic strength decreased the desorbed amounts of Cd, Zn, Cu and As. Percent desorption followed the increasing order: i) at the smaller ionic strength: $Cd > Zn > Cu > As > P > Pb$; and, ii) at the higher ionic strength: $Cd > Zn > As = Cu > Pb = P$. The ionic strength did not interfere in the amount effectively adsorbed and in the percentage of effectively adsorbed Zn, Cd, Pb, As, and P, though Cu had shown a lower amount and percentage actually adsorbed for the highest ionic strength. Among the elements, Cd followed by Zn are noteworthy for having adsorbed the least and desorbed the most with a greater risk of environmental contamination.

1 INTRODUÇÃO

Entender os diversos fatores que interferem na dinâmica dos elementos na interface solo:solução é de fundamental importância na predição do comportamento de cátions e ânions no solo. As reações que governam a disponibilidade desses elementos na solução do solo compreendem adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, e complexação (Barrow, 1989). Entretanto, em face dos diferentes processos que governam a concentração do metal na solução do solo, quando essas reações se tornam difíceis de serem diferenciadas, devido à heterogeneidade e à complexidade do sistema - o que é comum em solos -, o termo sorção tem sido proposto como uma forma genérica para se referir à redução da concentração do metal na solução, quando se desconhece o verdadeiro mecanismo de retenção (Sparks, 1995; Barrow, 1999; Bradl, 2004). No caso da adsorção, ela se divide, com relação ao mecanismo de interação, em adsorção específica (ou formação de complexo de esfera interna) e adsorção não específica (ou formação de complexo de esfera externa). A primeira é caracterizada por ligação direta entre o elemento e a superfície adsorvente, ao passo que, na segunda, ocorre uma interposição de uma ou mais moléculas de água entre o elemento e a superfície adsorvente (McBride, 1994; Bradl, 2004).

A adsorção de cátions e ânions no solo é influenciada por uma variedade de atributos, tais como força iônica, pH, potencial redox, teor de matéria orgânica, argila e óxidos e tipo de minerais, entre outros (Pierangeli et al., 2001a, 2001b, 2001c, 2003, 2005; Campos et al., 2007). No trabalho sobre a adsorção de metais pesados em solos e seus constituintes, Bradl (2004) destacou o pH, pelo fato de ele se constituir em um dos mais importantes parâmetros que influenciam a sorção, embora também descreva a influência da força iônica da solução na qual a adsorção é medida. Segundo este autor, a variação da força iônica determina a intensidade da competição dos solutos pelos locais de

ligação, afetando, ainda, a presença de ligantes solúveis que podem complexar o metais livres. Dessa forma, a força iônica da solução e o tipo de eletrólito constituem importantes fatores que afetam a sorção de solutos no solo, devido à sua interferência na atividade de vários cátions e ânions presentes na solução (Kosma et al., 2009). A força iônica está relacionada à concentração eletrolítica total na solução, sendo, portanto, considerada uma medida do grau de interação entre os íons, exercendo, conseqüentemente, influência na atividade dos mesmos. A força iônica (*FI*) pode ser calculada utilizando-se a seguinte expressão de Debye-Hückel (Lindsay, 1979; Sparks, 1995):

$$FI = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (\text{equação 1})$$

em que C_i é a concentração do íon i presente na solução ($mol L^{-1}$) e Z_i representa a valência ou a carga de tal íon.

Diversos são os fatores que podem causar variações na força iônica da solução do solo, sendo eles tanto de origem natural como antropogênica. Como fatores naturais, têm-se o intemperismo, a decomposição da matéria orgânica, a exsudação das raízes, a absorção de nutrientes pelas plantas, a volatilização de alguns compostos, a evapotranspiração e as chuvas. Fatores antropogênicos incluem, principalmente, a calagem, as adubações minerais e orgânicas e a adição de amenizantes e condicionadores de solo amplamente utilizados em áreas contaminadas.

Dessa forma, prever o comportamento sortivo de cátions e ânions, quando ocorre variação na força iônica, torna-se de fundamental importância, principalmente em adsorventes inorgânicos (e.g., subproduto da indústria de alumínio) com potencial de uso como amenizantes de solo. O amenizante adicionado ao solo contaminado irá favorecer a adsorção dos elementos presentes em solução e estes, estando adsorvidos, não estarão passíveis de serem

absorvidos pelas plantas, reduzindo possíveis danos ambientais. O ideal seria que o amenizante apresentasse alta capacidade de adsorção e baixa dessorção, sem que as variações do meio interferissem nesse processo. No entanto, sabe-se que diversos fatores contribuem em diferentes intensidades para a não retenção ou para o desprendimento do elemento na solução do solo e possível transferência para a cadeia trófica (McBride, 1994).

Como exemplo, pode-se considerar a interferência ou não da força iônica na quantidade adsorvida como sendo um indicativo de uma ligação específica ou complexo de esfera interna, conforme estudos avaliando a força iônica na sorção de Cd, Pb e As em diferentes Latossolos de várias regiões do Brasil (Pierangeli et al., 2001c, 2003; Campos et al., 2006), em minerais puros (Trivedi et al., 2001; Egirani et al., 2005) e na própria lama da indústria de alumínio (Genç et al., 2003; Genç-Fuhrman et al., 2004). Juang & Chung (2004) descreveram que, macroscopicamente, a adsorção via complexo de esfera interna pode ser sugerida pelo fato de o processo adsorptivo não ser afetado pelas mudanças na força iônica e ocorrer em pH menor que o do ponto de carga zero.

Dessa forma, caso um determinado elemento seja predominantemente adsorvido especificamente, variações na força iônica poderão influenciar as concentrações desses elementos na solução em menor intensidade, quando comparado com aquele adsorvido não especificamente. Neste contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção e dessorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P em um subproduto da indústria de alumínio com potencial de uso como amenizante de solo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. O adsorvente testado foi o subproduto da indústria de alumínio, previamente seco ao ar, macerado em graal de ágata e passado em peneira de 1 mm de diâmetro (visando à obtenção de um material mais homogêneo).

Para definição da força iônica, 0,3 g do adsorvente foram suspensos em 20 mL de água ultrapura (água Mili-Q) (relação adsorvente:solução 1:67), com posterior adição de quantidades predeterminadas de HNO_3 1 mol L^{-1} ou HCl 1 mol L^{-1} para ajuste do pH para $5,5 \pm 0,2$. As quantidades de cada ácido foram calculadas por equações de regressão ajustadas a curvas de titulação obtidas em pré-experimentos. Após a adição do ácido, 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.

Terminado o tempo de reação, foi medida a condutividade eletrolítica da solução de equilíbrio do sobrenadante (CE , $dS\ m^{-1}$) e feita a conversão para se estimar a força iônica (FI , $mol\ L^{-1}$), pela seguinte expressão (Lindsay, 1979):

$$FI = 0,013 \times CE \quad (r = 0,996) \text{ (equação 2)}$$

Mediante essa conversão, foram definidas as duas forças iônicas referentes a cada tipo de ácido utilizado, sendo determinada a média da força iônica original ($FI_{original}$). A partir da $FI_{original}$, determinou-se a segunda como sendo $FI_{original} \times 10$, para a realização dos experimentos de adsorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P. O valor da força iônica original ($FI_{original}$) foi de, aproximadamente, 47 mmol L^{-1} e, da segunda força iônica ($FI_{original} \times 10$), foi de

470 mmol L⁻¹. Determinadas as forças iônicas, procedeu-se ao teste de adsorção/dessorção que constou, 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 do adsorvente, os quais foram suspensos em 20 mL de água ultrapura (*FI original*), solução de Ca(NO₃)₂ 150 mmol L⁻¹ (*FI original* x 10) ou de NaCl 450 mmol L⁻¹ (*FI original* x 10). Adicionaram-se quantidades predeterminadas de HNO₃ 1 mol L⁻¹ ou HCl 1 mol L⁻¹ para ajuste do pH para 5,5±0,2, utilizando o mesmo procedimento adotado anteriormente.

Os experimentos de adsorção de Zn, Cu, Cd e Pb foram conduzidos em água ultrapura e solução de Ca(NO₃)₂ e os experimentos de As e P foram conduzidos em água ultrapura e solução de NaCl. Ressalta-se que os dois ácidos utilizados (HNO₃ e HCl) foram escolhidos para manterem os mesmos ânions presentes nas soluções de fundo.

Na segunda etapa, adsorção, logo após a estabilização do pH na solução com o adsorvente, adicionaram-se 10 mL de solução de Zn(NO₃)₂.4H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O e Pb(NO₃)₂ a 1 mmol L⁻¹ e H₃PO₄ e Na₂HAsO₄.7H₂O a 2 mmol L⁻¹ (relação adsorvente:solução final 1:100 ou 10 g L⁻¹). Utilizou-se a concentração de 1 mmol L⁻¹ para os cátions divalente e de 2 mmol L⁻¹ para os ânions monovalentes com a finalidade de adicionarem-se quantidade equivalentes de cargas (2 mmol_c L⁻¹) de ânions e cátions, anulando-se possíveis efeitos da concentração sobre a adsorção. 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 análise e determinação da quantidade adsorvida. As quantidades adicionadas (*q_{adc}*) e adsorvidas (*q_{ads}*), o percentual adsorvido (%_{ads}) e a constante de partição (*k_d*) foram calculados conforme as equações 3, 4, 5 e 6, descritas a seguir:

$$q_{adc} = \frac{C_{i_{ads}} \times V_{ads}}{P} \text{ (equação 3)}$$

$$q_{ads} = \frac{(C_{i_{ads}} - C_{e_{ads}}) \times V_{ads}}{P} \text{ (equação 4)}$$

$$\%_{ads} = \frac{q_{ads}}{q_{adc}} \times 100 \text{ (equação 5)}$$

$$k_d = \frac{q_{ads}}{C_{e_{ads}}} \text{ (equação 6)}$$

em que $C_{i_{ads}}$ é a concentração inicial da solução de adsorção, $C_{e_{ads}}$ é a concentração de equilíbrio da solução após adsorção, V_{ads} é o volume da solução de adsorção e P é a massa do adsorvente.

Nesta etapa, também foi realizada uma simulação dos íons em solução usando o programa Visual Minteq, versão 2.53 (Gustaffson, 2007). Seu objetivo foi verificar as formas com que os elementos adicionados se encontravam em solução, bem como constatar se havia formas precipitadas antes da reação com o adsorvente.

Na terceira etapa, dessorção, ao resíduo remanescente da adsorção adicionaram-se 30 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 15 e 150 mmol L^{-1} ou de NaCl 45 e 450 mmol L^{-1} , a fim de promover a dessorção dos cátions e ânions adsorvidos, respectivamente. 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, sendo 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. Para esse

cálculo, inicialmente determinou-se a concentração inicial da dessorção (Ci_{des}), considerando-se a diluição da solução remanescente de equilíbrio da adsorção pela solução adicionada para a dessorção (equação 7). Em seguida, calculou-se a quantidade dessorvida (q_{des}) e do percentual dessorvido ($\%_{des}$), conforme equações 8 e 9, respectivamente:

$$Ci_{des} = \frac{Ce_{ads} \times Vrem_{ads}}{V_{total}} \text{ (equação 7)}$$

$$q_{des} = \frac{(Ce_{des} - Ci_{des}) \times V_{total}}{P} \text{ (equação 7)}$$

$$\%_{des} = \frac{q_{des}}{q_{ads}} \times 100 \text{ (equação 8)}$$

em que Ce_{ads} é a concentração de equilíbrio da solução de adsorção, $Vrem_{ads}$ é o volume remanescente da solução de adsorção, V_{total} é o volume da solução adicionada para a dessorção mais o volume remanescente da solução de adsorção ($V_{total} = V_{des} + Vrem_{ads}$), Ce_{des} é a concentração de equilíbrio da solução de dessorção e q_{ads} é a quantidade adsorvida (equação 4).

Após a dessorção, foi calculada a quantidade efetivamente adsorvida ($q_{ef_{ads}}$) que foi a quantidade adsorvida (q_{ads}) menos a quantidade dessorvida (q_{des}). A fração percentual efetivamente adsorvida ($\%_{ef_{ads}}$) foi calculada pela quantidade efetivamente adsorvida ($q_{ef_{ads}}$) sobre a quantidade adicionada (q_{adc}), conforme equações descritas a seguir:

$$q_{ef_{ads}} = q_{ads} - q_{des} \text{ (equação 9)}$$

$$\%ef_{ads} = \frac{qef_{ads}}{q_{adc}} \text{ (equação 10)}$$

em que q_{ads} é a quantidade adsorvida (equação 4), q_{des} é a quantidade dessorvida (equação 7) e q_{adc} é a quantidade adicionada para a adsorção (equação 3).

As leituras de Zn, Cu, Cd, Pb e As foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica de chama e com forno de grafite. O P foi determinado por colorimetria. Os experimentos foram conduzidos com seis repetições, tendo a análise estatística dos dados sido feita no programa Sisvar (Ferreira, 2003).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Especificação

A simulação dos cátions (Zn, Cu, Cd e Pb - Tabela 1) e ânions (As e P - Tabela 2) presentes nas soluções contendo os diferentes eletrólitos e suas respectivas forças iônicas foram realizadas utilizando-se o programa Visual Minteq. Observa-se que o aumento da força iônica fez com que os elementos formassem mais pares iônicos e em maior percentagem, o que é comprovado pela maior diversidade de espécies em solução. Para os cátions, na menor força iônica, verificou-se que as espécies de Zn, Cd, Cu e Pb na forma de metais livres (M^{2+}) constituíram uma fração maior que 98 %. Porém, com o aumento de 10 vezes na força iônica, essas espécies corresponderam a uma fração de, aproximadamente, 83% para o Zn, 79% para o Cu e Cd e 42% para o Pb. Quanto aos ânions, na menor força iônica, as espécies aniônicas monovalentes foram iguais a 96% para o arsenato e 98% para o fosfato. Na maior força iônica, esses valores reduziram-se para 92% e 65%, respectivamente. Dentre os elementos, Pb e P apresentaram maior facilidade para a formação de pares iônicos em solução em comparação aos demais, o que pode influenciar no processo adsorptivo. De acordo ainda com a especificação, 100% das espécies dos cátions e ânions encontravam-se na solução na forma solúvel antes do contato com o adsorvente, não havendo possibilidade de formação de precipitados em solução.

TABELA 1 Simulação das soluções de Cd, Zn, Cu e Pb em dois valores de força iônica (FI - I, 47 mmol L⁻¹ e FI - II, 470 mmol L⁻¹) da solução de equilíbrio a pH 5,5.

Espécies ⁽¹⁾	FI - I	FI -	FI - I	FI -	FI - I	FI -	FI -	FI -
	----- Zn -----		----- Cu -----		----- Cd -----		----- Pb -----	
	----- Distribuição das espécies (%) -----							
M ²⁺	99,83	83,42	98,74	79,86	99,82	79,38	98,44	41,71
MOH ⁺	0,03	0,01	0,89	0,31	-	-	0,71	0,13
MNO ₃ ⁺	0,22	16,17	0,27	19,48	0,27	19,36	0,84	47,56
M ₂ (OH) ₂ ²⁺	-	-	0,18	0,04	-	-	-	-
M(NO ₃) _{2(aq)}	-	0,43	-	0,32	-	1,28	-	10,68
Total	100,07	100,02	100,08	100,02	100,09	100,02	99,99	100,08

⁽¹⁾ M – corresponde aos metais Zn, Cu, Cd e Pb; ⁽²⁾ Concentração dos metais adicionados na forma de sais de nitrato M(NO₃)₂ 0,33 mmol L⁻¹ em água ultrapura e solução de Ca(NO₃)₂ 150 mmol L⁻¹. Os valores percentuais das espécies das soluções contendo Zn, Cu, Cd e Pb a pH 5,5±0,2 foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustaffson, 2007).

TABELA 2 Simulação das soluções de As e P em dois valores de força iônica (FI - I, 47 mmol L⁻¹ e FI - II, 470 mmol L⁻¹) da solução de equilíbrio a pH 5,5.

Espécies ⁽¹⁾	FI - I	FI - II
----- Distribuição das espécies (%) -----		
Arsenato		
H ₂ AsO ₄ ⁻	96,46	92,29
HAsO ₄ ⁻²	3,48	7,67
H ₃ AsO ₄	0,06	0,04
Total	100,00	100,00
Fosfato		
H ₂ PO ₄ ⁻	97,51	65,36
HPO ₄ ⁻²	2,18	3,37
H ₃ PO ₄	0,04	0,02
NaHPO ₄ ⁻	0,04	4,61
NaH ₂ PO ₄ (aq)	0,36	26,00
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	0,69
Total	100,14	100,04

⁽¹⁾ Concentração dos ânions adicionados na forma de H₃PO₄ e Na₂HAsO₄·7H₂O a 0,667 mmol L⁻¹ em água ultrapura e solução de NaCl 450 mmol L⁻¹. Os valores percentuais das espécies das soluções contendo o arsenato e o fosfato a pH 5,5±0,2 foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustafsson, 2007).

3.2 Adsorção

A variação da força iônica da solução de equilíbrio interferiu nas quantidades adsorvidas de Zn, Cd, Cu e As, reduzindo-as, enquanto para o Pb e o P não foi observada nenhuma variação (Figura 1). A não interferência da força iônica na quantidade adsorvida, como ocorreu para o Pb e P, foi um indicativo de que o mecanismo de adsorção predominante foi do tipo adsorção específica ou complexo de esfera interna, caracterizada por uma ligação covalente (alta energia) capaz de resistir a mudanças na concentração dos eletrólitos na solução. No caso do Zn, Cu, Cd e As, como esses elementos tiveram suas quantidades

adsorvidas reduzidas em função da maior concentração de eletrólitos em solução, provavelmente o mecanismo de adsorção predominante é do tipo adsorção não específica ou complexo de esfera externa, caracterizada por interações eletrostáticas (baixa energia) sofrendo maior interferência dos eletrólitos presentes na solução.

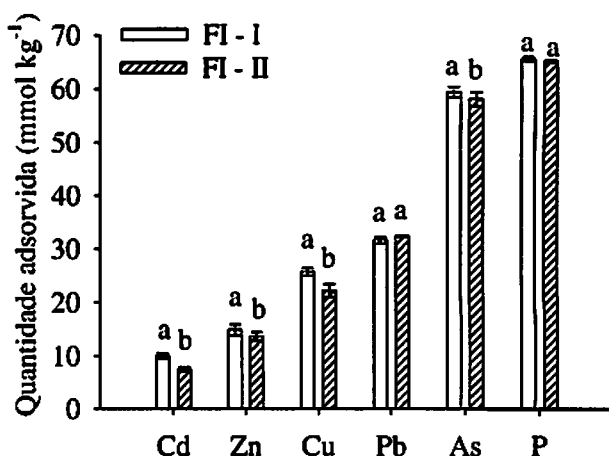


FIGURA 1 Quantidade adsorvida (mmol kg⁻¹) de Cd, Zn, Cu, Pb, P e As em subproduto da indústria de alumínio em dois valores de força iônica (FI - I 47 mmol L⁻¹ e FI - II 470 mmol L⁻¹) da solução de equilíbrio a pH 5,5±0,2. A quantidade adsorvida foi calculada descontando-se a quantidade inicial menos a concentração de equilíbrio (equação 4). As quantidades adicionadas dos cátions e ânions foram equimolares em carga correspondendo a 66,66 mmolc kg-1 (relação final adsorvente solução de 1:100). As colunas que correspondem a cada elemento, seguidas das mesmas letras, não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 95% de probabilidade.

A redução na quantidade adsorvida observada com o aumento da força iônica para o Zn, Cu, Cd e As foi o inverso dos resultados da especiação, em que maior número de pares iônicos foi observado com o aumento da força iônica,

principalmente para o Cu. Em hidróxido férrico granular, a capacidade máxima adsorvida de arsenato foi associada não somente à variação do pH, mas também às variações ocorridas entre as espécies de arsenato. Maior tendência de formar diferentes pares iônicos foi relacionada com maior diversidade de espécies em solução com o aumento do pH e, conseqüentemente, maior facilidade do elemento se ligar a diferentes locais na superfície do adsorvente (Guan et al., 2008). Na adsorção de Cu e Pb em hematita, foi constatado que a força iônica (NaNO_3 0,003 e 0,3 mol L^{-1}) teve pouco efeito sobre a sorção desses cátions. Christl & Kretzschmar (1999), trabalhando com um único valor de força iônica e em diferentes valores de pH e diferentes concentrações dos metais, observaram que as espécies hidrolisadas na superfície predominaram, tornando a adsorção por complexo de esfera interna menos importante.

Observa-se que os testes de adsorção dos cátions (Zn, Cu, Cd e Pb) e ânions (As e P), nos dois valores de força iônica (FI – I 47 mmol L^{-1} e FI – II 470 mmol L^{-1}), foram conduzidos em pH 5,5 e esse aumento na formação de diferentes pares iônicos ocorreu em função da maior concentração de eletrólitos em solução, contribuindo, conseqüentemente, para maior competição por diferentes sítios de adsorção, sendo menos afetadas aquelas espécies de maior afinidade. Vale ressaltar que o PCZ determinado pela mobilidade eletrolítica da lama encontra-se na faixa de 5,06–5,45 e que, nessa faixa de pH, o adsorvente apresenta um balanço de cargas nulo. Dessa forma, a pH 5,5 não se espera um favorecimento da adsorção pela atração da superfície pelas cargas, tanto das espécies catiônicas quanto aniônicas.

O fato de esses resultados apontarem para uma ligação não específica ou do tipo complexo de esfera externa para o Zn, Cd, Cu e As e ligação específica ou do tipo complexo de esfera interna para o Pb e P, não significou que Zn, Cd, Cu e As não tenham estabelecido ligação específica ou do tipo complexo de esfera interna com os minerais presentes no adsorvente ou vice-versa. Adsorção

específica pode ter ocorrido para Zn, Cd, Cu e As, mas em proporções menores que para Pb e do P, de tal forma que, mesmo quando se aumentou a força iônica, grande parte do Zn, Cd, Cu e As foi adsorvida. As reduções nas quantidades adsorvidas desses elementos com o aumento da força iônica foram de 1,28; 2,47; 3,50 e 1,32 mmol kg⁻¹, respectivamente. Esses valores representam, em percentual, redução de 8,62% para Zn, 24,80% para Cd, 13,61% para Cu e 2,22% para As.

Em outros experimentos, comprovou-se que o Cu e o Zn podem se ligar à superfície de minerais de solo pelos dois mecanismos. A remoção de Cu e Zn de soluções aquosas utilizando como sorventes caulinita, montmorillonita, goethita e uma mistura desses minerais foi avaliada a pH 4 e nas forças iônicas de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ (Egirani et al., 2005). Pelo coeficiente estequiométrico de hidrogênio:metal, os autores verificaram que a sorção de Cu e Zn tornou a carga da superfície positiva, sendo essa carga cada vez maior com o aumento da adsorção. Os autores verificaram que a retenção desses metais ocorreu tanto por formação de complexos de esfera externa quanto de esfera interna.

Em outro experimento de adsorção de Cd em goethita, foi investigado o efeito de diferentes soluções, sendo uma de nitrato de sódio e outra de cálcio na força iônica de 0,03 mol L⁻¹ (Mustafa et al., 2004). Os autores aferiram o pH antes e após a adsorção e observaram diminuição no pH de equilíbrio com a adsorção de Cd²⁺, em ambos os sistemas contendo Ca²⁺ e Na⁺. Essa diminuição no pH de equilíbrio foi indicativo do processo de desprotonação da superfície mineral, ou seja, íons H⁺ foram deslocados da superfície quando o Cd foi adsorvido, indicando que o Cd foi, pelos menos em parte, adsorvido por complexo de esfera interna ou ligação específica. Os autores ainda constataram reduções na adsorção de Cd²⁺ na presença de Ca²⁺ devido à competição pelos locais de adsorção na superfície.

Em óxido de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), a adsorção desse mesmo cátion (Cd^{2+}) também foi avaliada na presença de baixa ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e alta (mmol L^{-1}) concentração de Mg^{2+} , SO_4^{2-} e NO_3^- (Kosma et al., 2009). Constatou-se que a adsorção desse cátion foi inibida pela alta concentração de eletrólitos, sendo parte disso causada pela competição entre Mg e Cd por íons sulfato na superfície do adsorvente. Eles ainda verificaram que, em baixa concentração de eletrólitos, mais Cd foi adsorvido devido ao efeito sinérgico de coadsorção de Cd mais ânion do eletrólito, o que ocorreu de maneira mais relevante para o sulfato, quando comparado ao nitrato.

O mecanismo de retenção de Zn em goethita também foi avaliado quanto à variação da força iônica. Nesse sentido, testes de adsorção de Ni, Zn e Ca em goethita foram realizados nas forças iônicas de 10^{-3} e 10^{-2} mol L^{-1} (NaNO_3), em pH variando de 4 a 10 (concentração de adsorvente na solução de 1 g L^{-1}), tendo sido constatado que a adsorção desses elementos sobre goethita foi independente da força iônica, o que foi atribuído à formação de complexos de esfera interna (Trivedi et al., 2001).

Com relação à adsorção de Cu e Pb em hematita, foi constatado que as espécies adsorvidas ocorreram na superfície em diferentes valores de pH (Christl & Kretzschmar, 1999). No pH ligeiramente ácido para básico, as espécies adsorvidas por complexo de esfera interna foram dominantes para ambos os metais, tendo a adsorção por complexo de esfera externa somente ocorrido para o Cu. Os resultados comprovaram que a sorção de Cu e Pb sobre hematita foi dependente de pH e que, com a redução da constante de formação de par iônico, as espécies hidrolizadas na superfície tornaram-se mais predominantes. Com isso, foi observado que a adsorção por complexo de esfera interna tornou-se menos importante, embora, mesmo assim, as espécies adsorvidas por complexo de esfera interna tenham sido dominantes na superfície, para ambos os metais. Na ampla faixa de pH, a presença de Pb fortemente reduziu a adsorção de Cu,

tendo o efeito do primeiro sobre o segundo sido também observado, mas menos pronunciado. Nos valores de pH mais elevados, os resultados de sorção desses dois metais se tornam semelhantes devido, provavelmente, à precipitação de ambos nas fases óxido e hidróxido, tendo seus efeitos sido ofuscados. Análise de EXAFS confirmou a formação de hidróxido de Cu em $\text{pH} > 6,3$.

Com relação aos ânions, Genç et al. (2003) e Genç-Fuhrman et al. (2004) estudaram a adsorção de arsenato utilizando lama vermelha neutralizada (Bauxsol) em diferentes valores de força iônica (0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de NaCl) e constataram que o processo de adsorção sofreu pouca interferência da variação da força iônica. Os autores verificaram que a ligação do arsenato à superfície adsorvente era forte e consistente com ligações do tipo covalentes, formando complexo de esfera interna com pouca interferência da adsorção competitiva de contra-íons. Genç et al. (2003) constataram que a presença de HCO₃⁻ diminuiu a eficiência de remoção de arsenato no bauxsol e que o NaCl teve um mínimo efeito sobre a adsorção, provavelmente pelo fato de o Cl⁻ não competir com o H₂AsO₄⁻. Genç-Fuhrman et al. (2004, 2005) ressaltam que a fraca dependência da força iônica sugere a formação de complexo de esfera interna.

O adsorvente utilizado no presente estudo (lama da indústria de alumínio) constitui-se de uma mistura de minerais com altos teores de óxidos, tornando difícil verificar com precisão os verdadeiros mecanismos de adsorção, o que é mais facilitado quando se trabalha com amostras puras. O fato de o arsenato ter apresentado variações na sua quantidade adsorvida pode ser decorrente de diferente afinidade com os diversos tipos de minerais. No caso da adsorção de arsenato sobre goethita, foi descrito que a espécie não protonada bidentada foi a dominante, enquanto a monodentada protonada tornou-se gradualmente mais importante em baixo pH e alta carga. A contribuição da espécie protonada bidentada é menor e limitada a baixo pH (Stachowicz et al., 2008). A ligação nesse mesmo óxido (goethita), não somente do arsenato, mas

também do arsenito, foi praticamente independente da força iônica, devido ao fato de 100 % das ligações terem sido do tipo complexo de esfera interna, o que foi corroborado por resultados de espectroscopia EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) (Kersten & Vlasova, 2009).

Estudos de EXAFS e de reflectância difusa (FTIR, *diffuse reflectance spectra*), envolvendo a remoção de As usando hidróxido de ferro granular, também foram realizados em diferentes valores de pH. Pelo espectro FTIR, comprovou-se que dois tipos diferentes de estrutura - como complexo mono e bidentado - foram formados sobre o adsorvente, embora o complexo bidentado tenha sido formado somente em pH maior que 6. Pelos estudos de EXAFS, pôde-se confirmar que o arsenato formou complexo binuclear bidentado a pH 7,4 (Guan et al., 2008).

Em sedimentos ricos em ferro utilizados para o tratamento de água, foram feitas análises de espectroscopia de absorção de raios X com síncrotron (XAS, *synchrotron X-ray absorption spectroscopy*) tendo sido constatados precipitados de óxido de ferro amorfo, similar à ferridrita, associados com o arsênio As(V) adsorvido ou precipitado (Root et al., 2007). Nesses mesmos materiais, análise de EXAFS indicaram que o As estava presente nos sedimentos, em sua maioria, como complexo de esfera interna binuclear-bidentada, com a geometria atômica local similar àquela encontrada nos estudos de laboratório.

Quanto à influência da força iônica na adsorção de fosfato sobre goethita, Geelhoed et al. (1997) observaram que, para baixa carga de fosfato, em valores de pH mais baixos, quase todo ânion foi adsorvido. O aumento da força iônica resultou em diminuição na adsorção em valores de pH mais baixo e em aumento na adsorção do mesmo em pH mais alto. O valor do pH no qual o efeito da força iônica se inverteu sobre a adsorção diminuiu com maior carga de fosfato na goethita (Geelhoed et al., 1997). O pH no qual a força iônica não teve

influência sobre a adsorção indicou o ponto isoelétrico (PI). No pH abaixo do PI, a adsorção de fosfato diminuiu com maior força iônica e, no valor de pH acima do PI, a adsorção do ânion aumentou com a maior força iônica e, devido a esse efeito, a dependência do pH na adsorção de fosfato foi menor na força iônica maior. Juang & Chung (2004) observaram que a sorção de fosfato sobre goethita foi predominantemente do tipo complexo de esfera interna e que a sorção de fosfato ou de outros ânions não somente torna a superfície da goethita mais negativa mas também desloca o ponto de carga zero para valores mais ácidos. Para uma ampla faixa de pH, eles encontraram que a carga da superfície aumentou com o aumento da força iônica e isso foi causado pelo aumento da concentração.

Com relação à afinidade do fosfato por diferentes óxidos de alumínio (pseudoboehmita, γ -AlOOH e α -alumina, α -Al₂O₃), Xiaofang et al. (2007) verificaram que a pseudoboehmita adsorveu mais fosfato que a α -alumina, sendo a ligação entre esse último considerada mais forte devido à maior acidez de Lewis, ou seja, maior acidez de suas hidroxilas da superfície (menor pK – maior valor de protonação da superfície). Neste caso, a formação de complexo de esfera interna pelas reações de troca de ligante na α -alumina foi predominante, enquanto a interação eletrostática na pseudoboehmita desempenha papel mais proeminente, principalmente em valores mais baixos de pH.

Tanto para a força iônica original ($FI_{original} = 47 \text{ mmol L}^{-1}$) quanto na força iônica 10 vezes maior ($FI_{original} \times 10 = 470 \text{ mmol L}^{-1}$), considerando-se a quantidade adicionada, foi calculada a fração percentual adsorvida (Figura 2). Comparado-se esses valores entre os elementos, observa-se que, na força iônica original (Figura 2a), a ordem crescente foi Cd<Zn<Cu<As<Pb<P e, na força iônica 10 vezes maior (Figura 2b), a sequência foi a mesma, porém, o Pb e o P não apresentaram diferenças entre si. Considerando esses valores, nota-se que

Cd e Zn foram adsorvidos em menor quantidade, tendendo a permanecer em solução, com a possibilidade de causarem mais danos ambientais.

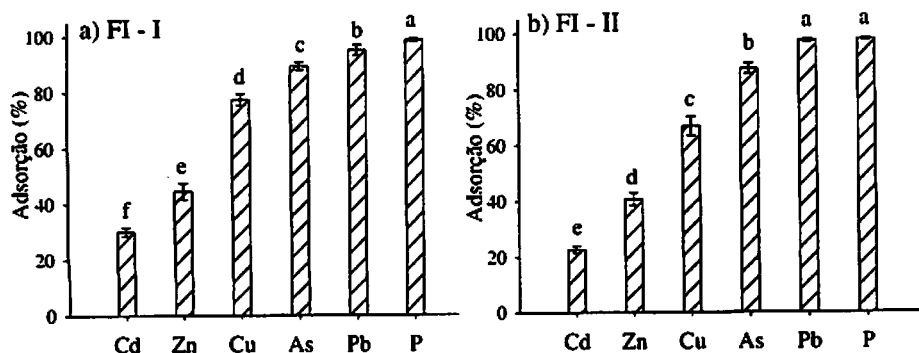


FIGURA 2 Fração percentual de Cd, Zn, Cu, Pb, P e As adsorvido em subproduto da indústria de alumínio na força iônica de 47 mmol L⁻¹ (a - FI - I) e 470 mmol L⁻¹ (b - FI - II) da solução de equilíbrio a pH 5,5±0,2. A fração percentual adsorvida foi calculada pela quantidade adsorvida pela quantidade adicionada (equação 5). As quantidades adicionadas foram equimolares em carga correspondendo a 66,66 mmol_c kg⁻¹ (relação final adsorvente solução de 1:100). As colunas seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knot, a 95% de probabilidade.

Um parâmetro que melhor representa a afinidade com o adsorvente ou a maior probabilidade de permanência na solução é o coeficiente de partição ou de seletividade (k_d). Esse índice relaciona a quantidade do elemento adsorvida pela sua concentração na solução de equilíbrio, medindo, portanto, a preferência ou a afinidade do adsorvente ou de componentes do solo pelo metal ou pelo elemento em questão, o que, de certa forma, caracteriza também a mobilidade do elemento (Echeverría et al., 1998; Morera et al., 2001; Bradl, 2004; Sprynskyy et al., 2006). Quanto maior o valor de k_d , maior a quantidade do elemento que o adsorvente conseguiu reter, mantendo baixa concentração do mesmo na solução.

Por outro lado, valores muito baixos de k_d indicam que o adsorvente mantém alta concentração do elemento em solução e isso implica em maior risco de causar toxidez, ser lixiviado ou transferido para a cadeia trófica.

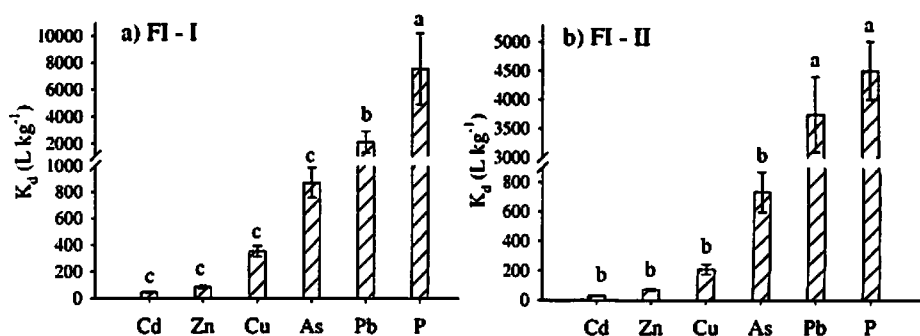


FIGURA 3 Coeficiente de partição (k_d) do Cd, Zn, Cu, Pb, P e As em subproduto da indústria de alumínio na força iônica de 47 $mmol L^{-1}$ (a - FI - I) e 470 $mmol L^{-1}$ (b - FI - II) da solução de equilíbrio a pH $5,5 \pm 0,2$. O k_d foi calculado dividindo-se a quantidade adsorvida pela concentração de equilíbrio (equação 6). As quantidades adicionadas foram equimolares em carga correspondendo a 66,66 $mmol_c kg^{-1}$ (relação final adsorvente solução de 1:100). As colunas seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knot, a 95% de probabilidade.

Com base nos valores do coeficiente de partição (Figura 3), os elementos apresentaram diferentes sequências de afinidade com o adsorvente, sendo essas sequências alteradas com a força iônica. A ordem crescente foi $Cd=Zn=Cu=As<Pb<P$ para a força iônica original (Figura 3a) e $Cd=Zn=Cu=As<Pb=P$ para a força iônica dez vezes maior (Figura 3b). De acordo com esses resultados, o Cd e o Zn apresentaram os maiores valores e, conseqüentemente, a menor afinidade com a lama vermelha e os riscos em

potencial de causarem danos ambientais foram maiores quando comparados com o Pb e o P.

Em testes de sorção competitiva em solos, foi constatada maior mobilidade de metais quando a concentração de equilíbrio aumentou, observando-se que a competição entre os metais reduz suas quantidades retidas (Echeverría et al., 1998). Esses autores confirmaram que a presença de Cu e Pb diminuiu a sorção de Zn, Cd e Ni mais que o inverso, tendo os dois primeiros sido sorvidos em maior quantidade com maior força de ligação. Morera et al. (2001) constataram que a maior fração de metais extraídos da fração trocável correspondia àqueles sistemas com menor valor de k_d , indicando que a afinidade do Cd, Zn e Ni pelo solo foi menor que o Pb e Cu. Sprynskyy et al. (2006), baseados nos valores de k_d estimados, encontraram a ordem decrescente de afinidade por clinoptilolite de $Pb > Cu > Ni > Cd$. No entanto, os autores trabalharam com quantidades dez vezes menores para o Cd e utilizaram quantidades baseadas na massa atômica.

3.3 Dessorção

Os mesmos elementos que tiveram suas quantidades adsorvidas reduzidas pelo efeito do aumento da força iônica tiveram também suas quantidades dessorvidas alteradas. As quantidades dessorvidas de Cd, Zn, Cu e As foram maiores para os tratamentos cuja adsorção foi realizada com a menor força iônica (FI – I, $FI_{original} = 47 \text{ mmol L}^{-1}$) em relação a maior (FI – II, $FI_{original} \times 10 = 470 \text{ mmol L}^{-1}$) o que, provavelmente, ocorreu em função das maiores quantidades adsorvidas no menor valor de força iônica (Figura 4). Na maior força iônica, as reduções das quantidades dessorvidas de Cd, Zn, Cu e As foram de 1,61; 1,21; 1,16 e 0,37 mmol kg^{-1} , representando, em percentual, redução de 39,93%, 40,27%, 64,18% e 16,36%, respectivamente. Para Pb e P as quantidades dessorvidas foram similares, reforçando a não interferência da

concentração dos eletrólitos utilizados na solução de fundo em alterar seu processo adsorptivo e dessorptivo.

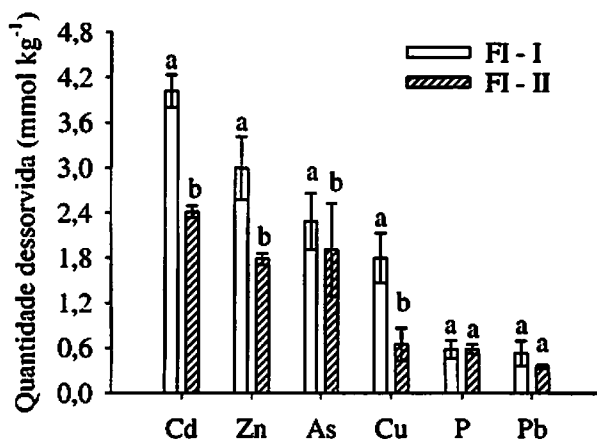


FIGURA 4. Quantidade desorvida (mmol kg⁻¹) de Cd, Zn, Cu, Pb, P e As em dois valores de força iônica (FI - I 47 mmol L⁻¹ e FI - II 470 mmol L⁻¹) da solução de equilíbrio a pH 5,5±0,2. A quantidade desorvida foi calculada descontando-se o metal retido na solução de equilíbrio proveniente da adsorção prévia (equação 7). As quantidades adicionadas foram equimolares em carga correspondendo a 66,66 mmol_c kg⁻¹ (relação final adsorvente solução de 1:100). As colunas seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 95% de probabilidade.

Quanto ao percentual desorvido, a ordem crescente de desorção na menor força iônica foi Cd>Zn>Cu>As>Pb>P (Figura 5a). Na maior força iônica, a sequência foi Cd>Zn>As=Cu>Pb=P (Figura 5b). Dentre os elementos, o Cd, seguido do Zn, destacou-se por ter apresentado a maior fração desorvida. Diante desses resultados, ficou evidente a baixa afinidade desses elementos com a superfície adsorvente, com maior potencial de dano ao ambiente devido à sua facilidade de permanência na solução. Quanto aos riscos de permanência na

solução, os de Pb e P foram bem menores quando comparados aos de Cd, Zn, Cu e As.

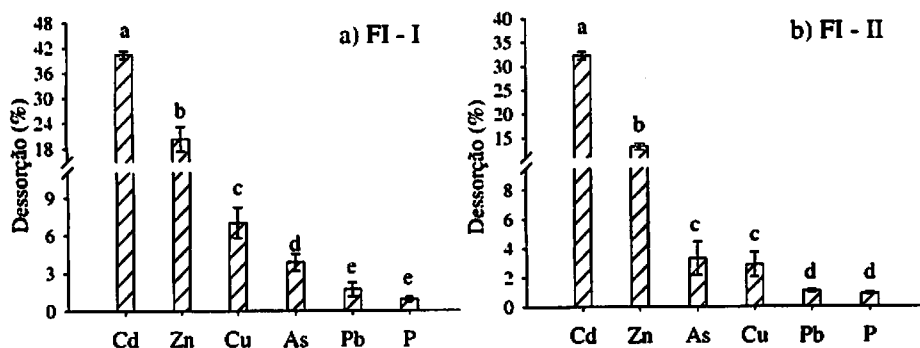


FIGURA 5 Fração percentual de Cd, Zn, Cu, Pb, P e As dessorvido em subproduto da indústria de alumínio na força iônica de 47 mmol L^{-1} (a - FI - I) e 470 mmol L^{-1} (b - FI - II) da solução de equilíbrio a $\text{pH } 5,5 \pm 0,2$. O percentual dessorvido foi calculado pela quantidade dessorvida pela quantidade adsorvida (equação 8). As quantidades adicionadas foram equimolares em carga correspondendo a $66,66 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (relação final adsorvente solução de 1:100). As colunas seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 95% de probabilidade.

Em testes de adsorção e dessorção de Cd sobre goethita, constatou-se que grande proporção de Cd, ou seja, cerca de 45% e 49% do Cd inicialmente adsorvido, foi dessorvida em $\text{pH } 5,0$ e, no $\text{pH } 6,0$, esses valores reduziram-se para 7% e 8%, quando se utilizaram soluções contendo Na e Ca, respectivamente. Após dez passos de dessorção, a quantidade de Cd que ainda permaneceu retida foi bastante elevada em ambos os sistemas e especialmente naquele com pH mais elevado, suportando a hipótese de que o Cd foi difundido para dentro de cavidades e de defeitos na superfície da goethita ou adsorvido especificamente com ligações de alta energia. Observou-se que a dessorção foi

maior na presença de Ca, em comparação com o Na, refletindo a competição existente entre o Cd e o Ca, embora grande proporção de Cd adsorvido (23%-92%) sobre goethita não tenha sido dessorvido com os repetidos passos de dessorção (Mustafa et al., 2009). Segundo Bradl (2004), a adsorção de Cd é fortemente influenciada pela presença de cátions divalentes, tais como Zn e Ca, competindo pelos locais de ligação no solo ou até capazes de dessorver o Cd dos solos.

3.4 Quantidade e percentual efetivamente adsorvido

O balanço entre a quantidade adsorvida e dessorvida foi representado pela quantidade efetivamente adsorvida, ou seja, a quantidade de cada cátion e ânion que permaneceu retida no adsorvente após o teste de dessorção (Figura 6a). Também calculou-se o percentual efetivamente adsorvido, ou seja, a fração de cada cátion e ânion que o adsorvente conseguiu manter retida em relação à quantidade adicionada (Figura 6b).

Não foi observada interferência da força iônica na quantidade efetivamente adsorvida para todos os elementos, exceto para o Cu. Observou-se que, embora a força iônica tenha contribuído para alterar a quantidade adsorvida e dessorvida de Cd, Zn, Cu e As, ela não alterou a capacidade do adsorvente de manter os elementos adsorvidos, com exceção do Cu, que apresentou menor quantidade efetivamente adsorvida com a maior força iônica. Com relação ao percentual efetivamente adsorvido, nota-se que o mesmo reduziu-se para o Cd e o Cu com o aumento da força iônica e que foi igual para os demais.

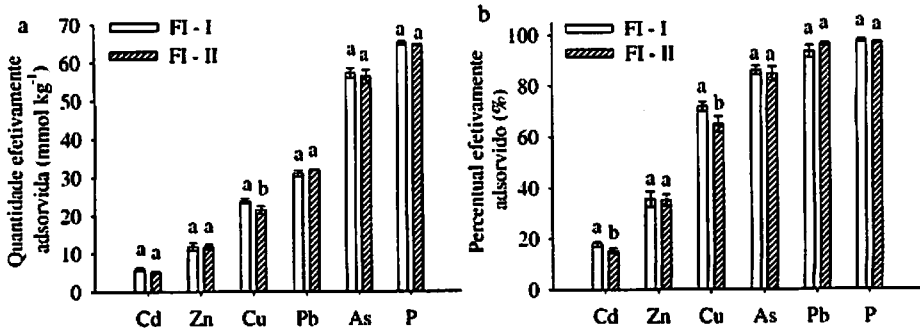


FIGURA 6 Quantidade efetivamente adsorvida (a) e fração percentual efetivamente adsorvida (b) de Cd, Zn, Cu, Pb, P e As, após a dessorção em subproduto da indústria de alumínio na força iônica de 47 mmol L⁻¹ (a - FI - I) e 470 mmol L⁻¹ (b - FI - II) 470 mmol L⁻¹ da solução de equilíbrio a pH 5,5±0,2 (relação final adsorvente solução de 1:100). A quantidade efetivamente adsorvida foi calculada descontando-se a quantidade adsorvida menos a quantidade dessorvida (equação 9) e a fração percentual efetivamente adsorvida foi calculada pela quantidade efetivamente adsorvida pela quantidade adicionada (equação 10). As quantidades adicionadas foram equimolares em carga correspondendo a 66,66 mmol_c kg⁻¹ (relação final adsorvente solução de 1:100). As colunas seguidas das mesmas letras não diferem entre si, pelo teste de Scott-Knott, a 95% de probabilidade.

Esses resultados apresentam grande aplicação prática, embora a extrapolação para condições de campo deva ser feita com cuidado. No manejo de áreas contaminadas, deve-se monitorar as práticas que alteram com grande intensidade a força iônica da solução do solo, uma vez que as práticas que aumentam seu valor em até 10 vezes do seu valor original podem alterar as quantidades adsorvidas e dessorvidas dos elementos. Uma grande vantagem foi que essa variação ocorreu somente em determinada parcela adsorvida, de tal forma que a quantidade que foi efetivamente adsorvida não sofre essa interferência, sendo igual a 11,80±0,84 mmol kg⁻¹ para o Zn; 5,51±0,54 mmol

kg^{-1} para o Cd; $31,50 \pm 0,72 \text{ mmol kg}^{-1}$ para o Pb; $64,80 \pm 0,42 \text{ mmol kg}^{-1}$ para o P e $56,67 \pm 1,57 \text{ mmol kg}^{-1}$ para o As. Isso representa um percentual efetivamente adsorvido de $35,43 \pm 2,52\%$ para o Zn, $16,60 \pm 1,63\%$ para o Cd, $94,76 \pm 2,22\%$ para o Pb; $97,27 \pm 0,63\%$ para o P e $85,21 \pm 2,32\%$ para o As. Para o Cu, considerando-se o valor mais crítico, ou seja, o menor valor apresentado para a maior força iônica, a quantidade efetivamente adsorvida foi de $21,54 \pm 1,05 \text{ mmol kg}^{-1}$, representando um percentual de $64,86 \pm 3,10\%$.

Devido aos seus efeitos deletérios às plantas, animais e humanos, o As, o Pb e o Cd ocupam o primeiro, o segundo e o oitavo lugar, respectivamente, em uma lista de 275 elementos e substâncias potencialmente poluidoras prioritárias para o controle, nos Estados Unidos (Agency for Toxic Substances and Disease Control - ATSDR, 2005). Vale ressaltar que, embora o As e o Pb ocupem os primeiros lugares da lista, eles apresentaram maior capacidade de permanecer retidos em uma matriz sólida. O contrário foi observado para o Cd que, embora ocupe o oitavo lugar, foi o elemento que apresentou a menor quantidade adsorvida e a maior quantidade desorvida.

4 CONCLUSÕES

A quantidade adsorvida de Zn, Cd, Cu e As reduziu com o aumento da força iônica da solução de equilíbrio, enquanto para o Pb e o P não foi observada nenhuma variação

A ordem crescente dos percentuais adsorvidos na menor força iônica foi $Cd < Zn < Cu < As < Pb < P$ e, na maior força iônica, a sequência foi $Cd < Zn < Cu < As < Pb = P$.

As sequências de afinidades (K_d) foram semelhantes para Zn, Cd, Cu e As, nas diferentes forças iônicas e o Pb e o P foram semelhantes somente na maior força iônica.

As quantidades dessorvidas de Cd, Zn, Cu e As foram maiores para a menor força iônica.

A ordem crescente do percentual dessorvido na menor força iônica foi $Cd > Zn > Cu > As > P > Pb$ e, na maior força iônica, a sequência foi $Cd > Zn > As = Cu > Pb = P$.

Dentre os elementos estudados o Cd, seguido do Zn, destacou-se por ter apresentado a menor quantidade adsorvida e a maior dessorvida, com maior risco de contaminação ambiental.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE CONTROL.
CERCLA priority list of hazardous substances. Atlanta, 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/2005>>. Acesso em: 10 fev. 2008.

BARROW, N. J. The four laws of soil chemistry: the leeper lecture 1998. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 37, p. 787-829, Sept. 1999.

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

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

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, n. 6, p. 1311-1318, nov./dez. 2007.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; VISIOLI, E.; ANTUNES, A. S.; CURI, N.; MARQUE, J. J.; SILVA, M. L. N. Força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de arsênio em latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 3, p. 457-460, mar. 2006.

CHRISTL, I.; KRETZSCHMAR, R. Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, n. 19/20, p. 2929-2938, Oct. 1999.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov. 2008.

ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, Barking, v. 101, n. 2, p. 275-284, 1998.

EGIRANI, D. E.; BAKER, A. R.; ANDREWS, J. E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems I. Reactivity and removal kinetics. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 291, n. 2, p. 319-325, Nov. 2005.

FERREIRA, D. F. **SISVAR**: sistema de análise de variância, Versão 5. 1. Lavras: DEX/UFLA, 2003. Disponível em: <<http://www.dex.ufla.br/~danielff/software.htm>>. Acesso em: 12 jun. 2009.

GEELHOED, J. S.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, n. 12, p. 2389-2396, June 1997.

GENÇ-FUHRMAN, H.; BREGNHOJ, H.; MCCONCHIE, D. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. **Water Research**, New York, v. 39, n. 13, p. 2944-2954, Aug. 2005.

GENÇ-FUHRMAN, H.; TJELL, J. C.; MCCONCHIE, D. Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 271, n. 2, p. 313-320, Mar. 2004.

GENÇ, H.; TJELL, J. C.; MCCONCHIE, D.; SCHUILING, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 264, n. 2, p. 327-334, Aug. 2003.

GUAN, X. H.; WANG, J.; CHUSUEI, C. C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 178-185, Aug. 2008.

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq ver.2.53**, KTH. Stockholm: Department of Land and Water Resources Engineering, 2007. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>>. Acesso em: 20 dez. 2009.

JUANG, R. S.; CHUNG, J. Y. Equilibrium sorption of heavy metal and phosphate from single- and binary-sorbate solutions on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 275, n. 1, p. 53-60, July 2004.

KERSTEN, M.; VLASOVA, M. Arsenite adsorption on goethite at elevated temperatures. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 24, n. 1, p. 32-43, Jan. 2009.

KOSMA, C.; BALOMENOU, G.; SALAHAS, G.; DELIGIANNAKIS, Y. Electrolyte ion effects on Cd^{2+} binding at Al_2O_3 surface: specific synergism versus bulk effects. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 331, n. 2, p. 263-274, Mar. 2009.

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

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

MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 113, n. 2, p. 135-144, July 2001.

MUSTAFA, G.; SINGH, B.; KOOKANA, R. S. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. *Chemosphere*, Oxford, v. 57, n. 10, p. 1325-1333, Dec. 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, MG, 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, MG, v. 25, n. 2, p. 269-277, 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, MG, v. 25, n. 2, p. 279-288, maio 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*, 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. 2001c.

ROOT, R. A.; DIXIT, S.; CAMPBELL, K. M.; JEW, A. D.; HERING, J. G.; O'DAY, P. A. Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, London, v. 71, n. 23, p. 5728-5803, Dec. 2007.

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

SPRYNSKYY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A. P.; NAMIESNIK, J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 304, n. 1, p. 21-28, Dec. 2006.

STACHOWICZ, M.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Multi-competitive interaction of As (III) and As (V) oxyanions with Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_3^+ , and CO_3^{2-} ions on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 320, n. 2, p. 400-414, Apr. 2008.

TRIVEDI, P.; AXE, L.; DYER, J. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 191, n. 1/2, p. 107-121, Oct. 2001.

XIAOFANG, Y.; DONGSHENG, W.; ZHONGXI, S.; HONGXIAO, T. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides-water interface: role of the surface acid-base properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 297, n. 1/3, p. 84-90, Apr. 2007.

CAPÍTULO 5

CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE Zn, Cu, Cd, Pb, As e P EM SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO

RESUMO

Modelos que permitem a determinação de parâmetros quantitativos relacionados à sorção de elementos-traço podem auxiliar na tomada de decisão sobre a utilização de materiais adsorventes como amenizantes em áreas contaminadas. Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar as quantidades adsorvidas e dessorvidas, bem como quantificar os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para auxiliar na avaliação do potencial adsorvente da lama da indústria de alumínio, visando sua utilização como amenizante de solos contaminados com Zn, Cu, Cd, Pb, As e P. Para avaliação do adsorvente, foram realizados testes de adsorção (em pH 5,5) que constaram de adições de doses crescentes de cada elemento (Zn, Cu, Cd, Pb, As e P), individualmente, com posterior dessorção dos mesmos. Os dados se ajustaram bem tanto ao modelo de Langmuir quanto ao de Freundlich, fornecendo parâmetros que auxiliam na avaliação do adsorvente e do adsorbato. Os ânions apresentaram maior afinidade pelo adsorvente quando comparados com os cátions, sendo o fosfato superior ao arsenato e o chumbo superior ao cobre, ao zinco e ao cádmio. Os cátions e os ânions apresentaram baixo percentual dessorvido, com exceção do Cd, que foi quase totalmente dessorvido.

ABSTRACT

Models allowing the determination of quantitative parameters related to sorption of trace elements can help in decision making regarding the use of sorbent materials for remediation of contaminated areas. This work evaluated the adsorption/desorption behavior and quantified the parameters of the Langmuir and Freundlich's models to help assessing the sorption capability of an aluminum industry byproduct in order to use it as a soil amendment in Zn-, Cu-, Cd-, Pb-, As-, and P-contaminated soils. To evaluate the adsorbent, we used adsorption tests (at pH 5.5) consisting of addition of increasing doses of each element (Zn, Cu, Cd, Pb, As, and P), individually, followed by a subsequent desorption. The data fitted well to both Langmuir and Freundlich models, providing parameters that help evaluating the adsorbent as well as the adsorbate. The anions had a higher affinity for the adsorbent when compared with the cations, being phosphate more adsorbed than arsenate and lead more adsorbed than copper, zinc, and cadmium. All cations and anions were desorbed in very small amounts, with the exception of Cd, which was almost completely desorbed.

1 INTRODUÇÃO

Uma das formas de se avaliar a eficiência de um subproduto para uso como adsorvente de cátions e ânions de soluções aquosas ou em solos é por meio de testes de adsorção e dessorção. Esses testes permitem também avaliar a influência de vários atributos, como pH, força iônica e concentração do adsorbato, dentre outros. Mediante o uso de concentrações crescentes do adsorbato, pode-se, inclusive, construir curvas de sorção, as quais podem ser representadas por isotermas que geralmente descrevem a relação entre a concentração de equilíbrio do adsorbato e a quantidade adsorvida sobre uma superfície a uma determinada temperatura constante (Sparks, 1995).

As isotermas de adsorção podem ser do tipo S, L, H e C e os modelos de Langmuir, de Freundlich, de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e de Gibbs são, geralmente, utilizados para descrever essas curvas de sorção. Vale ressaltar que elas são usadas para a descrição dos dados, mas não demonstram os mecanismos de reações, ou seja, não permitem diferenciar a adsorção da precipitação, os quais podem ser investigados por meio de técnicas espectroscópicas (Tan, 1992; Sparks, 1995). Segundo esses autores, as isotermas de Langmuir e Freundlich foram desenvolvidas, inicialmente, para descrever a adsorção de moléculas de gás e têm sido amplamente empregadas na química do solo. A terminologia “isoterma” tem sido adotada, em vários trabalhos, por extensão do uso para sistemas simples, nos quais a sorção depende somente da temperatura e da concentração e, embora ela expresse a necessidade de controle da temperatura, Barrow (2008) tem justificado sua preferência pela denominação “equações de sorção” por ser mais adequada para uso em solo.

As equações de Langmuir (equação 1) e de Freundlich (equação 2) foram formuladas como (Tan, 1992; Sparks, 1995):

$$q = \frac{k_L C_e b_{(CMA)}}{1 + k_L C_e} \text{ (equação 1)}$$

$$q = k_F C_e^{1/n} \text{ (equação 2)}$$

em que q = concentração do adsorbato sorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol kg^{-1}) e C_e = concentração de equilíbrio da adsorção (mmol L^{-1}). Os parâmetros $b_{(CMA)}$ e k_L são específicos da equação de Langmuir e k_F e n da equação de Freundlich. O $b_{(CMA)}$ corresponde a uma constante relacionada à capacidade máxima de adsorção (mmol kg^{-1}) e o k_L , uma constante relacionada à força de ligação. Na equação de Freundlich, o k_F é também uma constante considerada como um coeficiente de distribuição e n é um fator de correção (adimensional). O k_F descreve a partição do soluto entre a fase líquida e sólida e fornece uma medida da taxa da quantidade de material que está adsorvido pela quantidade que está na solução (Tan, 1992; Sparks, 1995). Quando $n = 1$, o k_F é análogo ao k_d ($k_d = q/C_e$), que é o coeficiente de partição da constante de equilíbrio na equação da lei de ação de massas, em que um alto valor de k_d representa um elemento sorvido fortemente.

Com relação ao uso do expoente na curva de sorção de Freundlich, a grande maioria dos trabalhos utiliza o expoente como o recíproco de n , ou seja, como $1/n$ (Sparks, 1995; Tan, 1992; Cengeloglu et al., 2006, 2007; Guan et al., 2008; Srivastava et al., 2009). Barrow (2008), em seu trabalho, expressou o expoente diretamente como n em vez do seu recíproco ($1/n$) e ainda mencionou que as unidades dos parâmetros k_F e n causam confusões. Também foram encontrados outros trabalhos que consideraram o expoente diretamente com n (Cornu et al., 2003; Guo et al., 2007) e, para a interpretação do seu valor, deve-se considerar a forma com que o mesmo é descrito na equação. Segundo Sparks (1995), alguns pesquisadores têm utilizado k_F e n para fazer conclusões a

respeito de mecanismos de adsorção e têm interpretado múltiplas inclinações na isoterma de Freundlich como evidência de diferentes locais de ligação, mas tais interpretações são especulativas.

Deve-se atentar que existem algumas considerações para uso desses modelos. No caso do modelo de Langmuir, deve-se considerar que: i) a adsorção ocorre em uma superfície plana com número de locais fixos e idênticos, os quais podem ser ocupados por somente uma molécula, considerando somente uma cobertura do tipo monocamada representando a adsorção máxima; ii) a adsorção é reversível; iii) não há o movimento lateral das moléculas sobre a superfície e iv) a energia de adsorção é a mesma em todos os locais, sendo a superfície considerada homogênea e não havendo, ainda, interações entre os adsorbatos, tendo todos comportamento idêntico (Sparks, 1995). Embora muito utilizada, essa equação não pode ser justificada sobre uma base teórica para a sorção de íons, uma vez que ela considera que as superfícies não são afetadas com as reações, o que não é verdade, pois as reações sempre afetam o potencial elétrico da superfície diretamente pelo efeito da carga e indiretamente pelo efeito do pH. Ainda, outra consideração pouco provável para solos é a de que as reações ocorrem em uma superfície uniforme (Barrow, 2008). Outra limitação do modelo é o fato de considerar a adsorção monocamada sobre uma superfície plana e homogênea, assumindo energias uniformes de sorção e negligenciando as interações laterais, bem com a mobilidade horizontal (Sparks, 1995; Bradl, 2004),

No caso da equação de Freundlich, ela também não pode ser justificada sobre uma base teórica, sendo considerada como um modelo empírico (Sparks, 1995). Essa equação pode ser derivada assumindo que a reação ocorre sobre uma superfície heterogênea com uma distribuição não uniforme da adsorção em multicamadas para a qual a função logarítmica da constante de ligação diminui quando a quantidade sorvida aumenta (Barrow, 2008). Segundo esse mesmo

autor, essa equação descreve muito bem as curvas de sorção em solo e tem sido considerada como uma ficção conveniente e como uma forma usualmente efetiva para descrever a sorção de ânions em solos.

Apesar dessas limitações, essas equações apresentam alguns parâmetros que contêm informações úteis sobre a capacidade de sorção e a força com que o sorbato se liga ao sorvente e, por isso, tem sido muito utilizada em diversos trabalhos (Li et al., 2006; Guo et al., 2007; Srivastava et al., 2009). Embora a equação de Langmuir apresente menor similaridade com as condições de solo (superfícies homogêneas e uniformes com adsorção monocamada), uma grande vantagem desta em relação à de Freundlich (superfícies heterogêneas com distribuição não uniforme da adsorção em multicamadas) é a possibilidade de a primeira de estimar a capacidade máxima de adsorção (CMA). Esse parâmetro representa a quantidade máxima de um determinado elemento que o adsorvente consegue reter e confere a essa equação grande aplicação prática em estudos de adsorção em solos e em materiais com potenciais de uso como adsorventes de soluções aquosas ou amenizantes de solo, como é o caso do subproduto da indústria de alumínio. Além disso, diversos autores têm empregado esse modelo para descrever a adsorção de vários elementos em materiais de superfícies bastante heterogênea, como a de solos (Pierangeli et al., 2001; Fontes & Gomes, 2003; Campos et al., 2007; Pozza et al., 2009) e sorventes alternativos (Apak et al., 1998; Genç et al., 2003; Santona et al., 2006; Cengeloglu et al., 2006).

Uma grande aplicação prática não só da equação de sorção de Langmuir, mas também da de Freundlich é na avaliação da adsorção associada aos riscos de poluição em solos considerando não somente sistemas contendo um elemento alvo (Jiang et al., 2005a, 2005b), mas também sistemas contendo vários elementos em competição (Echeverría et al., 1998; Morera et al., 2001; Mesquita et al., 2002).

Com relação ao uso das equações de sorção para auxílio na avaliação da eficiência de um bom adsorvente, deve ser avaliado não somente aquele relacionado à alta capacidade de sorção para vários elementos, mas também deve-se considerar aquele que apresente uma baixa capacidade de dessorção. É interessante que o adsorvente, principalmente para uso em solos contaminados, seja de baixo custo e tenha afinidade de sorver e manter os vários elementos retidos de forma mais estáveis. Diversas áreas contaminadas que precisam ser remediadas, geralmente, apresentam-se contaminadas por mais de um elemento e necessitam de amenizantes que resistam mais às alterações do meio que venham a remobilizar os elementos adsorvidos, dando mais estabilidade ao processo de remediação. Aliado à eficiência, deve-se também considerar o custo do amenizante com a finalidade de tornar viável o processo. Devido a isso, a busca por sorventes não convencionais ou alternativos visando à substituição total ou parcial daqueles comercialmente utilizados tem sido explorada (Apak et al., 1998a, 1998b; Cengeloglu et al., 2006; Santona et al., 2006; Costa et al., 2008).

Segundo Pradhan et al. (2008), a lama vermelha, também denominada lama da indústria de alumínio ou subproduto da indústria de alumínio, apresenta grande vantagem devido à sua versatilidade de aplicação, uma vez que é composta de uma mistura de adsorventes (óxidos de alumínio e ferro) e floculantes, tendo sido sugerida como um adsorvente de baixo custo para a remoção de elementos tóxicos e para o tratamento de efluentes.

Dessa forma, o uso de modelos que auxiliem na descrição do comportamento sortivo e que permitam a quantificação de determinados parâmetros, como a capacidade máxima de adsorção, constitui uma informação de suporte para a avaliação da eficiência de utilização de materiais como amenizantes de solos em áreas contaminadas com cátions e ânions inorgânicos. Neste contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar as

quantidades adsorvidas e dessorvidas, bem como quantificar os parâmetros das equações de sorção de Langmuir e Freundlich, para auxiliar na avaliação do potencial adsorvente da lama da indústria de alumínio, visando o seu uso como amenizante de solos contaminados com Zn, Cu, Cd, Pb, As e P.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. O adsorvente testado foi o subproduto da indústria de alumínio, o qual foi seco ao ar, macerado em gral de ágata e passado em peneira de 1 mm de diâmetro, com o objetivo de obter um material mais homogêneo. A análise de difração de raios X indicou a presença de hematita, goethita, maghemita, quartzo e gibbsita. Seu ponto de carga zero (PCZ) é 5,06–5,45. Outras caracterizações também podem ser encontradas em Costa et al. (2009).

Após o preparo dos adsorventes, realizaram-se os testes de adsorção e dessorção dos cátions Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} (doravante Zn, Cu, Cd e Pb) e dos ânions fosfato e arsenato (doravante As e P), os quais constaram, basicamente, de três etapas: i) ajuste do pH, ii) adsorção e iii) dessorção.

Na primeira etapa, ajuste do pH ($5,5 \pm 0,2$), pesaram-se, em triplicata, 0,3 g dos adsorventes, os quais foram suspensos em 20 mL de $Ca(NO_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹ para a adsorção dos cátions Zn, Cu, Cd e Pb; e NaCl 0,03 mmol L⁻¹ para os ânions As e P (relação adsorvente:solução 1:67) para posterior ajuste do pH. Para isso, utilizaram-se quantidades predeterminadas de HNO₃ 1 mol L⁻¹ e solução saturada de Ca(OH)₂ para ajuste da solução de $Ca(NO_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹ e HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 1 mol L⁻¹ para ajuste da solução de NaCl 0,03 mol L⁻¹, as quais foram calculadas por equações de regressão ajustadas a curvas de titulação obtidas em pré-experimentos. 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. Os experimentos de adsorção dos cátions foram conduzidos em $Ca(NO_3)_2$ e dos ânions, em NaCl, para evitar a formação de precipitados e de pares iônicos

estáveis capazes de impedir ou dificultar a adsorção.

Na segunda etapa, adsorção, logo após a estabilização do pH na solução com o adsorvente, adicionaram-se 10 mL de solução de $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, H_3PO_4 e $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ (relação adsorvente:solução final 1:100 ou 10 g L^{-1}). As concentrações das soluções foram: 0; 0,15; 0,30; 0,75; 1,50; 2,25; 3,00 e 4,50 mmol L^{-1} para Zn, Cu, Cd e Pb e 0; 0,30; 0,75; 1,50; 2,25; 3,00; 4,50; 6,00 e 9,00 mmol L^{-1} para As e P. Ressalta-se que tais concentrações apresentam quantidades equivalentes em mmol L^{-1} para comparação entre os cátions (divalentes) e ânions (predominantemente na forma monovalente, no pH estudado, conforme revelado pela especiação descrita a seguir). 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, elas foram centrifugadas, durante 20 minutos, a 3.000 rpm e o sobrenadante coletado para análise e determinação da quantidade adsorvida. A quantidade adsorvida do metal foi calculada pela diferença entre a adicionada e a remanescente na solução de equilíbrio.

Nesta etapa, também foi realizada uma simulação dos íons em solução, utilizando o programa Visual Minteq, versão 2.53 (Gustaffson, 2007). Seu objetivo foi o de verificar as formas com que os elementos adicionados se encontravam em solução, bem como constatar que não havia formas precipitadas antes da reação com o adsorvente.

As equações linearizadas de Langmuir (equação 3) foram obtidas por meio da montagem do gráfico de C_e/q versus C_e e de Freundlich (equação 4), por meio da montagem do gráfico de $\log q$ versus $\log C_e$. As formas linearizadas dessas equações equivalentes a $y = ax + b$ estão descritas a seguir:

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{1}{b_{(CMA)}} \right) C_e + \frac{1}{k_L b_{(CMA)}} \quad (\text{equação 3})$$

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \text{ (equação 4)}$$

Em que $1/b_{(CMA)}$ (Langmuir – equação 3) e $1/n$ (Freundlich – equação 4) representam a inclinação da reta e $1/kb_{(CMA)}$ (Langmuir – equação 3) e $\log k_F$ (Freundlich – equação 4) representam o intercepto com eixo y.

Caso os dados se ajustem ao modelo de Langmuir, para determinar se o processo de adsorção dos elementos é favorável ou desfavorável para esse modelo, sua forma pode ser classificada por um termo “r”, que é uma constante adimensional de um fator de separação definido como:

$$r = \frac{1}{1 + k_L C_i} \text{ (equação 5)}$$

Em que r é um fator de separação, C_i é a concentração inicial e k_L é a constante de Langmuir. O parâmetro r indica a forma da isoterma: $r > 1$ não favorável, $r = 1$ linear, $0 < r < 1$ favorável e $r = 0$ reversível (Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003).

Ainda nesta etapa, como forma de se avaliar a interferência de aumentos na quantidade adicionada sobre a capacidade máxima, Cu, Pb e P foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich e com quantidades adicionadas superiores às aquelas anteriormente utilizadas para comparação entre os parâmetros dos cátions e ânions. As quantidades adicionadas para o Cu e Pb foram de 0 a 6 mmol L⁻¹ e, para o P, foram de 0 a 15 e de 0 a 30 mmol L⁻¹.

Na terceira etapa, dessorção, ao resíduo remanescente da adsorção adicionaram-se 30 mL de Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹, a fim de promover a dessorção dos cátions e 30 mL de NaCl 0,03 mmol L⁻¹, para dessorver os ânions. 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, sendo 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 análises elementares usadas na determinação das quantidades adsorvidas e dessorvidas foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica de chama e ou com forno de grafite para Zn, Cu, Cd, Pb e As e por colorimetria, para o P.

As amostras sem adição de metal e na adição máxima, após essa etapa de dessorção, foram secas ao ar e maceradas em graal de ágata e, então, caracterizadas por difração de raios X, pelo método do pó (Jackson, 1979). Essa análise tem como finalidade verificar a interferência da adsorção dos cátions e ânions nas difrações, bem como identificar a formação de precipitados. O intervalo utilizado foi de 4 a $55^{\circ}2\theta$, na velocidade de $0,02^{\circ}2\theta$ por segundo, em aparelho Phillips, modelo PW 1830/40, utilizando a radiação cobalto $K\alpha$ ($\lambda = 0,178897$ nm) com filtro de níquel.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Especificação

As concentrações e as formas nas soluções de Zn, Cu, Cd e Pb (Tabela 1) e As e P (Tabela 2) foram calculadas via Visual Minteq e observa-se um maior número de diferentes espécies para o Cu e Pb em relação ao Zn e Cd. Com relação aos dois primeiros elementos, o número de suas espécies aumenta nas maiores concentrações desses cátions em solução. A mesma tendência foi observada para o P em relação ao As, tendo o primeiro maior número de diferentes espécies em relação ao segundo, embora, com o aumento da concentração na solução, não tenham sido observadas diferentes espécies para ambos os elementos.

TABELA 1 Simulação das soluções de Zn, Cu, Cd e Pb nas concentrações de 0,05 e 1,50 mmol L⁻¹ a pH 5,5.

Espécies ⁽¹⁾	Concentração na solução (mmol L ⁻¹) ⁽²⁾							
	0,05		1,50		0,05		1,50	
	--- Zn ---		--- Cu ---		--- Cd ---		--- Pb ---	
	----- Distribuição das espécies (%) -----							
M ²⁺	97,44	97,18	96,23	95,50	96,81	96,49	86,09	84,90
MOH ⁺	0,02	0,02	0,60	0,58	-	-	0,42	0,41
MNO ₃ ⁺	2,53	2,97	3,15	3,68	3,17	3,71	13,20	15,21
M ₂ OH ³⁺	-	-	-	0,02	-	-	-	0,03
M ₂ (OH) ₂ ²⁺	-	-	0,02	0,44	-	-	-	-
M(NO ₃) ₂ (aq)	-	-	-	-	0,02	0,03	0,32	0,43
Total	99,99	100,17	99,99	100,22	100,00	100,23	100,03	100,98

⁽¹⁾ M – corresponde aos metais Zn, Cu, Cd e Pb; ⁽²⁾ Concentração dos metais adicionados na forma de sais de nitrato M(NO₃)₂ 0,05 e 1,50 mmol L⁻¹. Os valores percentuais das espécies das soluções contendo Zn, Cu, Cd e Pb a pH 5,5 (±0,2) foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustaffson, 2009).

TABELA 2 Simulação das soluções de As e P nas concentrações de 0,1 e 3,0 mmol L⁻¹ a pH 5,5.

Espécies	Concentração na solução (mmol L ⁻¹) ⁽¹⁾	
	0,1	3,0
----- Distribuição das espécies (%) -----		
Arsenato		
H ₂ AsO ₄ ⁻	94,94	94,81
HAsO ₄ ²⁻	5,01	5,14
H ₃ AsO ₄	0,05	0,05
Total	100,00	100,00
Fosfato		
H ₂ PO ₄ ⁻	92,43	91,67
HPO ₄ ²⁻	3,02	3,07
H ₃ PO ₄	0,04	0,03
NaHPO ₄ ⁻	0,55	0,70
NaH ₂ PO ₄ (aq)	3,97	4,95
Na ₂ HPO ₄ (aq)	-	0,01
Total	100,01	100,43

⁽¹⁾ Concentração dos ânions adicionados na forma de H₃PO₄ e Na₂HAsO₄·7H₂O a 0,1 e 3,0 mmol L⁻¹. Os valores percentuais das espécies das soluções contendo o arsenato e o fosfato a pH 5,5 (±0,2) foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustafsson, 2007).

Os diferentes números de espécies e suas concentrações podem interferir na ocupação dos sítios de adsorção, conforme constatado em experimento de As em hidróxido férrico granular (Guan et al., 2008). Os autores constataram que a diferença na capacidade máxima de adsorção de arsenato foi associada não somente à variação do pH, mas também às variações ocorridas entre as espécies de arsenato. Essa maior tendência a formar diferentes pares iônicos relacionou-se com a maior diversidade de espécies em solução e, conseqüentemente, a maior facilidade do elemento de se ligar a diferentes locais na superfície do adsorvente, ou seja, os locais de superfície disponíveis para ligação aumentaram com a maior quantidade das espécies de arsenato na concentração de equilíbrio

(Guan et al., 2008). No entanto, segundo os autores, essa taxa não deve ultrapassar o limite de solubilidade do elemento na solução, pois isso resultaria em precipitação. Vale ressaltar também que, de acordo com a especiação, 100% das espécies de cátions e ânions encontram-se na solução na forma solúvel antes do contato com o adsorvente.

3.2 Equações de sorção de Langmuir e de Freundlich

Com relação aos resultados de adsorção dos cátions (Zn, Cu, Cd e Pb) e dos ânions (As e P), observou-se que, em todas as situações, os dados se ajustaram bem às formas linearizadas das equações de Langmuir (Figura 1) e Freundlich (Figura 2). O coeficiente de determinação (R^2) das equações linearizadas dos resultados de adsorção foi >90 % para todos os elementos, com exceção apenas do Cd na equação linearizada de Freundlich, que foi de 84%. Esse valor indica o percentual das variações dos dados que podem ser descritos pela equação de regressão e tem sido empregado para determinar a relação entre os dados experimentais e essas curvas de sorção em vários trabalhos (Li et al., 2006; Sprynskyy et al., 2006; Cengeloglu et al., 2006, 2007; Castaldi et al., 2008; Guan et al., 2008; Srivastava et al., 2009).

Mesquita & Silva (2002) também utilizaram as equações de Langmuir e Freundlich na sua forma original e com algumas alterações para determinar o comportamento sortivo de Cu e Zn, individualmente e em competição, em solo e prever os riscos de poluição do solo e da água. Eles encontraram bom ajuste de seus dados experimentais em solo para as duas equações, tendo a de Langmuir apresentado maior coeficiente de determinação em comparação com a de Freundlich.

Observou-se um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da concentração dos adsorbatos em solução (Figura 1 e 2). Quando se aumenta a concentração de um elemento em solução até determinada quantidade, essa

tende a deslocar a reação no sentido da sorção, devido ao maior número de diferentes espécies presentes em solução. Essa tendência também foi constatada em vários outros experimentos, quando variaram-se as taxas de adição (Li et al., 2006; Guo et al., 2007; Castaldi et al., 2008; Guan et al., 2008; Srivastava et al., 2009). O aumento nas concentrações adicionadas contribui para o estabelecimento de maior contato com a superfície adsorvente e maior aproveitamento dos sítios de adsorção (Juang & Chung, 2004). Vale ressaltar que não foi constatado precipitado na solução antes do contato com o adsorvente, embora isso possa ocorrer na superfície do adsorvente, o que, juntamente com a adsorção, contribui para a redução da concentração dos elementos na solução de equilíbrio. Segundo a literatura, esses dois mecanismos não são possivelmente diferenciados pelas equações de sorção de Langmuir e de Freundlich (Tan, 1992; Sparks, 1995; Apak et al., 1998).

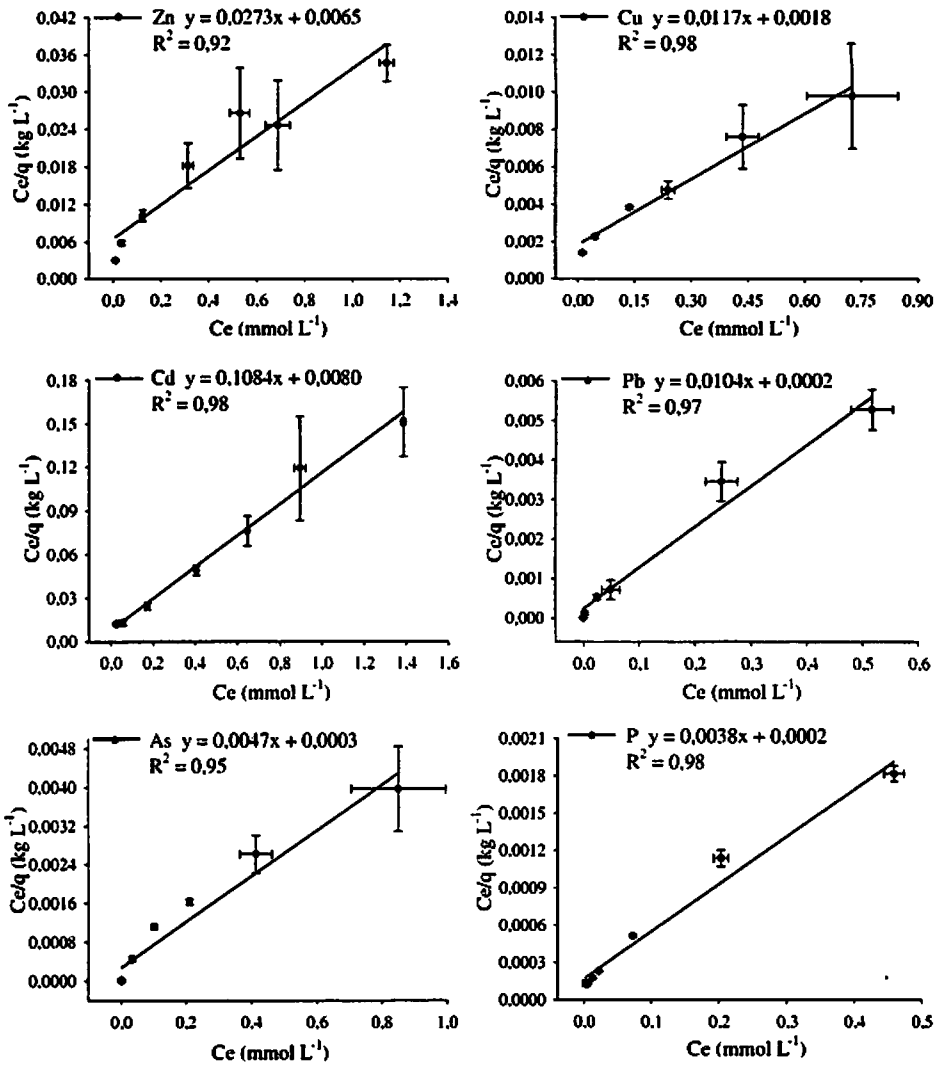


FIGURA 1 Equações linearizadas de Langmuir obtidas por meio da concentração de equilíbrio sobre a quantidade adsorvida (C_e/q , kg L⁻¹) versus a concentração de equilíbrio (C_e , mmol L⁻¹). Quantidade inicial na solução de adsorção de 0 – 1,5 mmol L⁻¹ para Zn, Cu, Cd e Pb e 0–3,0 mmol L⁻¹ para As e P (valores equivalentes a 0–3,0 mmol L⁻¹). Considerando a forma padrão $y = ax + b$ como equivalente à forma linearizada, tem-se $y = C_e/q$, $a = 1/b_{(CMA)}$, $x = C_e$ e $b = 1/k_L b_{(CMA)}$.

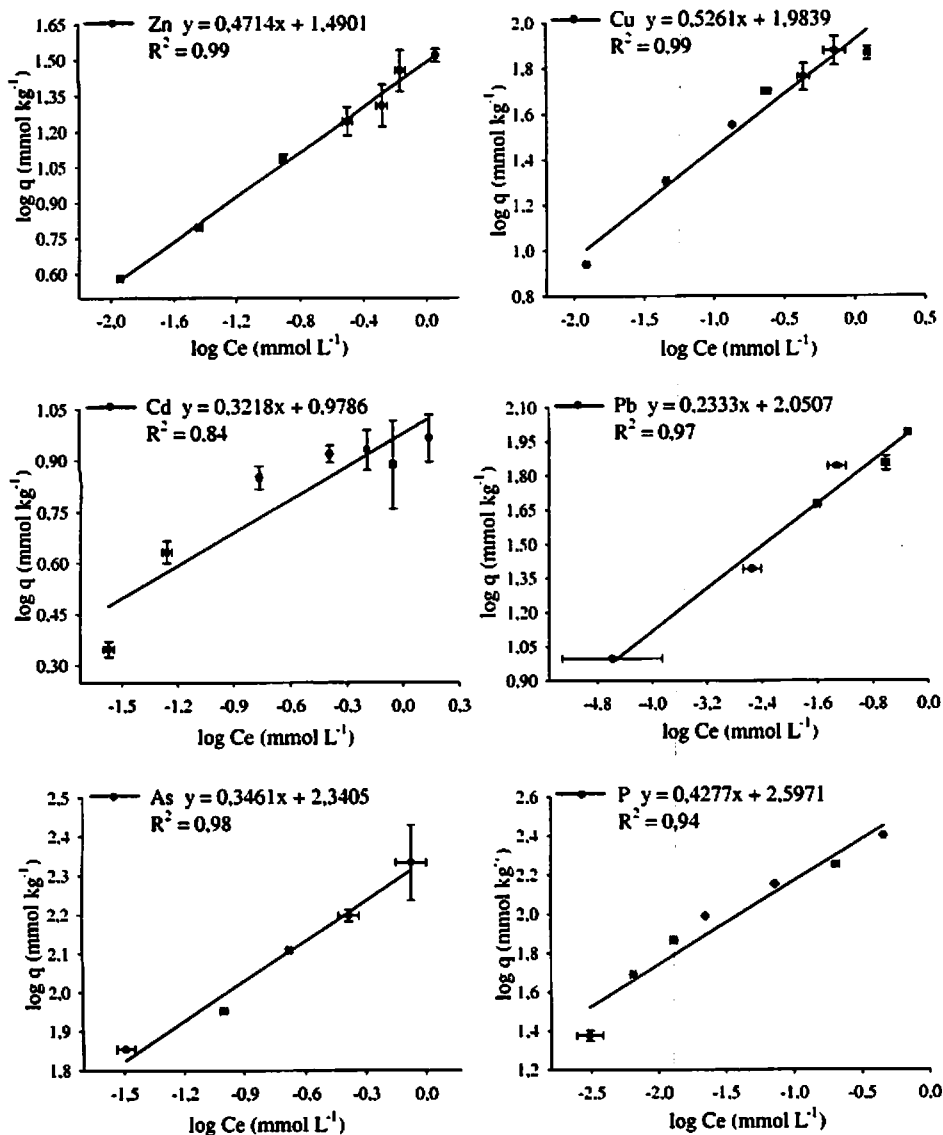


FIGURA 2 Equações linearizadas de Freundlich obtidas por meio da função logarítmica da quantidade adsorvida (q , mmol kg⁻¹) versus a função logarítmica da concentração de equilíbrio (C_e , mmol L⁻¹). Quantidade inicial na solução de adsorção de 0-1,5 mmol L⁻¹ para Zn, Cu, Cd e Pb e 0-3,0 mmol L⁻¹ para As e P (valores equivalentes a 0-3,0 mmol L⁻¹). Considerando a forma padrão $y = ax + b$ como equivalente à forma linearizada, tem-se $y = \log q$, $a = 1/n$, $x = \log C_e$ e $b = \log k_f$.

As quantidades adsorvidas dos cátions (Figura 1 e 2 - Zn, Cu, Cd e Pb) e dos ânions (Figura 1 e 2 - As e P) foram diferentes. Observa-se que o P apresentou os menores valores de Ce/q (Figura 1) e os maiores valores de $\log q$ seguido de As, Pb, Cu, Zn e Cd. Esses resultados indicam que os ânions são adsorvidos mais fortemente que os cátions, tendo, entre os ânions, o P superado o As e, entre os cátions, o Pb superado o Cu, seguido do Zn e do Cd. Como o pH da solução de equilíbrio foi 5,5 e o ponto de carga zero do adsorvente foi maior que esse valor, então, o adsorvente apresentou balanço líquido de carga positivo, favorecendo a adsorção dos ânions. Em zeólita, o Zn foi o cátion mais adsorvido, seguido por Pb e Cd, quando adicionados individualmente. Já em soluções contendo multielementos, o Pb foi mais adsorvido, seguido do Cd e do Zn (Castaldi et al., 2008). O Zn, na ausência de competidores, apresentou alta capacidade de interagir com locais ativos da zeólita, sugerindo a ausência de centros de adsorção individual. Segundo os autores, a seletividade pode ser devido a várias causas físico-químicas, tais como tamanho, carga e a possível presença de diferentes espécies químicas com facilidade de acessar diferentes locais ativos do adsorvente.

Srivastava et al. (2009) também associaram o menor tamanho do íon à maior acessibilidade a superfícies com poros com tamanho maior que o do íon metal, resultando em maior adsorção para aquele de menor tamanho. Em trabalho com óxidos de Mn sintéticos, as propriedades dos cátions Zn, Cd, Cu e Pb, tais como raio atômico, potencial iônico, constante de hidrólise e peso atômico foram relacionadas à sequência de afinidade desses metais com as superfícies dos óxidos (Feng et al., 2007). Os autores constataram que essas propriedades deveriam influenciar a adsorção, mas a sequência dos valores dessas propriedades não era a mesma para a ordem de afinidade encontrada nos seus trabalhos. Com base no valor da primeira constante de hidrólise, a ordem crescente dos cátions é Pb (7,8)<Cu (8,0)<Zn (9,0)<Cd (10,1). Diante dos

resultados do presente trabalho, a ordem de afinidade dos cátions e ânions parece ser fortemente governada pelas características próprias do elemento em solução como a sua constante de hidrólise e a facilidade de formar diferentes pares iônicos em solução, não deixando de lado também a afinidade específica que cada uma das diferentes espécies formadas apresenta com os locais ativos das superfícies dos minerais presentes no adsorvente.

A adsorção de elementos-traço em clinoptiolite (tipo mais comum de zeólita natural) foi satisfatoriamente descrita pelas equações de Langmuir e de Freundlich (Sprynskyy et al., 2006). De acordo com os autores, a seletividade das equações de sorção seguiu a ordem decrescente $Pb > Cu > Cd > Ni$. Ressalta-se, porém, que, nesses trabalhos, os autores utilizaram uma concentração inicial dos metais igual a 20 mg L para Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} e 2 mg L⁻¹ para o Cd^{2+} . Dessa forma, a concentração inicial não tinha quantidades molares equivalentes, sendo igual a 0,096 mmol L⁻¹ para o Pb, 0,315 mmol L⁻¹ para o Cu, 0,341 mmol L⁻¹ para o Ni e 0,018 mmol L⁻¹ para o Cd. Portanto, na série de afinidades estabelecidas, o Cu e o Ni, por apresentarem menor massa molar, tiveram suas concentrações mais elevadas, o que pode mascarar seu poder competitivo, favorecido pela maior quantidade em solução em detrimento da menor concentração daqueles de maior massa como Pb e Cd.

Com base nas equações linearizadas de Langmuir (Figura 1) e de Freundlich (Figura 2) descritas anteriormente, foram calculados os parâmetros das equações de Langmuir (Quadro 3) e de Freundlich (Quadro 4). Existe uma série de discussões na literatura com relação aos parâmetros desses modelos que serão abordados ao longo do texto. Com relação à equação de sorção de Langmuir, foram calculados, adicionalmente, outros parâmetros, com a finalidade de tornar a interpretação mais abrangente para uso dos modelos na avaliação da eficiência dos adsorventes.

Com relação aos parâmetros de Langmuir (Quadro 3), o $b_{(CMA)}$ é considerado como capacidade máxima de adsorção ou saturação de equilíbrio da superfície, considerando uma cobertura monocamada (Pradhan et al., 1998; Cengeloglu et al., 2006; Rahaman et al., 2008; Srivastava et al., 2009). Os valores calculados de $b_{(CMA)}$ seguiram a ordem crescente $Cd < Zn < Cu < Pb < As < P$, sendo a CMA de P superior à do Cd, Zn, Cu, Pb e As em, aproximadamente, 96,47%, 85,71%, 66,67%, 62,86% e 17,02%, respectivamente. Outro parâmetro da mesma equação é o k_L , considerado como a força de ligação ou energia de adsorção ou constante de ligação (Pradhan et al., 1998; Cengeloglu et al., 2006; Guo et al., 2007; Castaldi et al., 2008; Rahaman et al., 2008). Essa constante corresponde à afinidade do elemento com a superfície ou sua “força de ligação” quando a quantidade do elemento adsorvida é igual à metade da quantidade máxima estimada pelo modelo. Assumindo um valor para a quantidade adsorvida (q) igual a metade da quantidade máxima adsorvida ($b_{(CMA)}/2$), tem-se que o k_L é igual ao inverso da concentração de equilíbrio que corresponde à metade da quantidade máxima adsorvida ($k_L = 1/C_e$) (equação 6).

Alguns autores consideraram o k_L como a concentração correspondente à quantidade de elemento ligado ao adsorvente igual à metade da quantidade máxima adsorvida ($b_{(CMA)}/2$) e relacionam o alto valor de k_L com forte ligação do adsorbato ao adsorvente (Srivastava et al., 2009). Porém, não há uma relação matemática coerente com essa observação e, se considerarmos o k_L igual à metade da quantidade máxima adsorvida ($b_{(CMA)}/2$), ele teria de assumir a mesma unidade da quantidade adsorvida, o que não é verdade.

QUADRO 3 Parâmetros da equação de sorção de Langmuir obtidos por meio das equações linearizadas obtidas pelos resultados de adsorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P em subproduto da indústria de alumínio.

Elementos	Parâmetros de Langmuir ⁽¹⁾				
	$k_L b_{(CMA)}$ L kg ⁻¹	$b_{(CMA)}$ mmol kg ⁻¹	k_L L mmol ⁻¹	Ce mmol L ⁻¹	$k_{d(CMA/2)}$ L kg ⁻¹
Zn	153,85	36,63	4,20	0,24	76,92
Cu	555,56	85,47	6,50	0,15	277,78
Cd	125,00	9,05	18,11	0,07	62,50
Pb	5000,00	95,24	52,50	0,02	2500,00
As	212,77	212,77	15,67	0,06	1666,67
P	5000,00	256,41	39,00	0,05	2500,00

⁽¹⁾ $b_{(CMA)}$ – capacidade máxima de adsorção, k_L – constante relacionada à força de ligação, ou energia de adsorção; Ce – concentração de equilíbrio estimada; $k_{d(CMA/2)}$ – constante de partição estimada. Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mmol L⁻¹ - Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹ para a adsorção dos cátions Zn, Cu, Cd e Pb e NaCl 0,03 mmol L⁻¹, para os ânions As e P.

Os valores de k_L (inverso da concentração de equilíbrio que corresponde à metade da quantidade máxima adsorvida dos cátions e ânions) apresentaram a seguinte ordem crescente: Zn<Cu<As<Cd<P<Pb. Embora o modelo considere que a adsorção ocorra sobre uma superfície uniforme e determina um valor de k_L para todos os tipos de interações do elemento com a superfície, sua interpretação deve ser criteriosa, devido aos diferentes tipos de locais de superfície e às diferentes interações entre as espécies e a superfície (Juang & Chung, 2004). Nem sempre maiores quantidades na capacidade máxima de adsorção implicam em maiores valores de k_L , conforme se constata na Tabela 3. Um alto valor de k_L indica um baixo valor da concentração de equilíbrio na metade da quantidade máxima adsorvida. Dessa forma, propõe-se analisar o valor de k_L relacionando-o à quantidade adsorvida, pois um k_L alto indica uma Ce baixa, mas essa variável está atrelada a uma determinada quantidade adsorvida. Dividindo-se o valor da

concentração de equilíbrio (C_e) determinada pelo valor de k_L pela sua correspondente quantidade adsorvida, ou seja, a metade da quantidade máxima adsorvida ($b_{(CMA)}/2$) pode-se determinar a constante de partição ($k_d = q/C_e$) correspondente à metade da CMA ($k_{d(CMA/2)}$, equação 7) e, neste caso, teríamos:

$$q = \frac{b_{(CMA)}}{2} \mapsto k_L = \frac{1}{C_e} \leftrightarrow C_e = \frac{1}{k_L} \text{ (equação 6)}$$

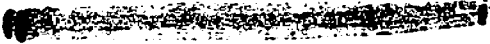
$$k_{d(CMA/2)} = \frac{q}{C_e} = \frac{\frac{b_{(CMA)}}{2}}{\frac{1}{k_L}} = \frac{b_{(CMA)}k_L}{2} \text{ (equação 7)}$$

A concentração de equilíbrio correspondente à metade da quantidade máxima adsorvida calculada com base no k_L (equação 6) e a respectiva constante de partição ($k_{d(CMA/2)}$, equação 7) estão descritas no Quadro 3. A concentração de equilíbrio calculada com base no k_L apresentou a seguinte ordem crescente: $Pb < P < As < Cd < Cu < Zn$. Já a constante de partição correspondente à metade da quantidade máxima adsorvida ($k_{d(CMA/2)}$) apresentou a seguinte ordem crescente: $Cd < Zn < Cu < As < Pb = P$. Observa-se que essa sequência apresenta melhor relação com a CMA ($Cd < Zn < Cu < Pb < As < P$) em relação ao valor de k_L ($Zn < Cu < As < Cd < P < Pb$) e da própria concentração de equilíbrio ($Pb < P < As < Cd < Cu < Zn$). Dessa forma, com base no valor de $k_{d(CMA/2)}$, tem-se o Pb e o P com afinidades semelhante à superfície, mas o segundo com maior CMA; o Pb com maior afinidade em relação ao As, mas esse último com maior CMA e, em seguida, a ordem de afinidade com suas respectivas CMA decrescem, partindo do As seguido do Cu, Zn e do Cd, sendo este último o elemento de menor afinidade e menor capacidade de ser retido. Menor afinidade

e menor capacidade de ser retido torna o elemento com maior mobilidade no solo e, conseqüentemente, com maior potencial de ser absorvido ou causar fitotoxidez em plantas, além de ser mais móvel no solo, podendo ser lixiviado mais facilmente e causando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Em experimento de adsorção de Cd e Ni em cinza de casca de arroz, Srivastava et al. (2009) encontraram valores de k_L de 21,01 e 10,21 L mmol⁻¹ e valores da capacidade máxima de adsorção de 27,0 e 82,6 mmol kg⁻¹, para Cd e Ni, respectivamente. Calculando-se o $k_{d(CMA/2)}$ para esse experimento, tem-se um valor de 283,64 L kg⁻¹ para o Cd e 421,67 L kg⁻¹ para o Ni. Observa-se, nesse caso, que um menor valor de k_L e um maior valor de $k_{d(CMA/2)}$ correspondem a uma maior capacidade máxima adsorvida e, conseqüentemente, a uma maior afinidade. Comparando-se a seqüência de k_L com a da CMA em experimento de adsorção de Zn, Cd e Pb em zeólita, observou-se que o Zn apresentou maior valor de k_L (2,31 mmol L⁻¹), seguido do Cd (1,89 mmol L⁻¹) e do Pb (0,60 mmol L⁻¹) (Castaldi et al., 2008). No entanto, comparando-se com os resultados da CMA, o Zn apresentou maior valor de CMA (1.470 mmol kg⁻¹), seguido do Pb (1.190 mmol kg⁻¹) e do Cd (1.160 mmol kg⁻¹). Calculando-se o $k_{d(CMA/2)}$ também nesse caso, tem-se um valor de 1.698 L kg⁻¹ para o Zn, 1.096 L kg⁻¹ para o Cd e 357 L kg⁻¹ para o Pb. Nesse experimento, menor valor de k_L não correspondeu a maior CMA e, com base no valor de $k_{d(CMA/2)}$, o Zn apresentou maior afinidade pela zeólita, seguido do Cd e Pb, mesmo tendo o Pb apresentado CMA um pouco maior que o Cd. Segundo os autores, essa seqüência foi apresentada somente pelo sistema monoelementar, pois, quando o Zn foi colocado em competição, ele apresentou um fraco poder competidor. Na solução contendo os três cátions, a ordem decrescente da quantidade sorvida foi Pb>Cd>Zn.

Em testes de adsorção de Cu e Zn sobre goethita, foi constatado que a capacidade máxima de adsorção do Cu foi maior que a do Zn (Juang & Chung, 2004). Foram constatadas reduções no k_L com o aumento do pH e da CMA



desses metais, indicando que diferentes tipos de locais de sorção com diferentes interações de energia ocorriam na superfície da goethita. Essa maior afinidade do Cu com a superfície foi comprovada também quando eles trabalharam com os dois elementos em competição, em que o Cu ainda manteve maiores porcentuais adsorvidos, mesmo quando o Zn estava presente em maior concentração em solução. Esses autores também testaram a adsorção de fosfato na ausência e na presença de Cu e comprovaram que as quantidades adsorvidas desses elementos aumentaram quando ambos estavam presentes na mesma solução. A explicação para tal efeito foi devido à formação de complexo ternário e à redução no potencial de superfície pela sorção do ânion, tornando a superfície mais atrativa para o metal e também devido à formação de precipitados. Observou-se efeito antagônico quando se têm dois cátions em solução e efeito sinérgico quando se têm um ânion e um cátion.

No presente trabalho, tanto os cátions quanto os ânions foram adicionados individualmente, podendo ocorrer o efeito de competição somente com os eletrólitos de fundo, o que, no entanto, parece ser pouco provável, em função do que tem sido observado em testes de adsorção competitiva de Zn, Ni e Ca sobre a goethita (Trivedi et al., 2001). Segundo os autores, os dados de adsorção se ajustaram bem à equação de Langmuir, sendo essa capaz de descrever com precisão a competição existente entre o Zn e Ni sobre a superfície da goethita. Não foi notado, ainda, nenhum efeito da competição entre o Zn-Ca e Ni-Ca.

A grande afinidade apresentada pelo fosfato foi comprovada não somente em óxido de ferro, mas também em óxidos de alumínio. Em gibbsita natural de solos, os testes de adsorção de vários ânions adicionados em competição comprovaram que o fosfato foi preferencialmente adsorvido em relação a silicato, sulfato e nitrato, apresentando os maiores valores de quantidade adsorvida (Pozza et al., 2007). Em sistemas contendo os ânions

individualmente, foi determinada a CMA pela equação de Langmuir no mesmo material, tendo o fosfato apresentado k_L de 42,31 L mmol⁻¹ e b(CMA) de 65,80 mmol kg⁻¹ (Pozza et al., 2009). Calculando o valor de $k_d(\text{CMA}/2)$ com base nos parâmetros apresentados, tem-se um valor igual a 1.392 L kg⁻¹. Comparando-se os valores prévios com os do presente trabalho, nota-se que a CMA foi 3,9 (256,41 mmol kg⁻¹) e o $k_d(\text{CMA}/2)$, 1,8 (2500 L kg⁻¹) vezes menor, revelando a maior capacidade adsorviva da lama testada neste trabalho. Ressalta-se que essa comparação está sendo feita, pois ambos os experimentos utilizaram a mesma relação:adsorvente solução (1:100), mesmo eletrólito e força iônica (NaCl 30 mmol L⁻¹) e mesmo pH (5,5), embora a quantidade máxima inicial adicionada no experimento citado (1,5 mmol L⁻¹) tenha sido a metade daquela utilizada no presente experimento e o tempo e a forma de agitação (24 horas sem repouso) também sido diferentes.

A capacidade máxima de adsorção de fosfato determinadas pelo modelo Langmuir também foi avaliada em outros óxidos de alumínio, tais como pseudo-boehmita, $\gamma\text{-AlOOH}$ e α -alumina e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Xiaofang et al., 2007). Foi comprovado que a pseudoboehmita adsorveu mais fosfato que a α -alumina, embora tenha apresentado menor afinidade. Isso pôde ser comprovado pela maior densidade de adsorção (capacidade máxima de adsorção dividida pela área superficial específica). A α -alumina, embora tenha apresentado menor área superficial específica e menor capacidade máxima de adsorção, apresentou maior densidade de adsorção, indicando maior afinidade por fosfato que a pseudoboehmita. Com relação à constante k_L que, segundo os autores, reflete a interação entre a superfície e o adsorbato, ela, juntamente com a CMA, diminuiu com o aumento do pH de 4 para 6, sendo as maiores reduções apresentadas pela pseudoboehmita que, inicialmente, apresentou maior valor de k_L e de CMA.

No presente trabalho, embora o fosfato tenha apresentado maior afinidade e CMA pela lama vermelha, quando comparado ao arsenato (Quadro

3), outros estudos demonstram que esse adsorvente também apresenta alta afinidade pelo arsenato. A capacidade máxima de adsorção de As utilizando colunas de areia revestida com a lama neutralizada com água do mar (bauxsol) e com a lama neutralizada com água do mar e ativada com tratamento ácido e térmico (bauxsol ativado) foi de 44,31 e 21,89 mmol kg⁻¹ (3,32 e 1,64 mg g⁻¹) a pH 4,5 e 7, respectivamente para a areia coberta com bauxsol e de 28,56 mmol kg⁻¹ (2,14 mg g⁻¹) para areia coberta com bauxsol ativado a pH 7,1 (Genç-Fuhrman et al., 2005). A pH 4,5, a curva para a areia coberta com bauxsol foi linear e a máxima saturação não foi alcançada quando a concentração na solução de equilíbrio era de 0,06 mmol L⁻¹ (4,5 mg L⁻¹). Esses autores conduziram um teste adicional de baterias por 21 dias e concluíram que o tempo de equilíbrio utilizado em seus experimentos foi muito curto, pois a adsorção continuou até os 21 dias e alcançou 87% de remoção, comparado com somente 35 % obtido após 4 horas. Observaram, ainda, que a adsorção rápida ocorre dentro de 4 horas e um pseudoequilíbrio é alcançado. Entretanto, ela continua até os 21 dias, devido a outras razões, como coagulação e crescimento dos cristais, bem como a granulação que ocorre durante o envelhecimento.

Alguns estudos utilizando a equação de Langmuir na lama vermelha também foram conduzidos para avaliar o efeito de diversos tratamentos no aumento de sua eficiência na remoção de fosfato. Comparando o efeito do tratamento térmico e da reação com ácido, Li et al. (2006) constataram que a lama tratada termicamente a 700°C apresentou capacidade máxima de adsorção de fosfato ($b_{(CMA)}$) de 4.611,60 mmol kg⁻¹, seguida da lama tratada com HCl 0,25 mol L⁻¹, com 2.157,15 mmol kg⁻¹ e da lama sem tratamento, com 1.519,89 mmol kg⁻¹. Seguindo a mesma sequência desses materiais, o parâmetro k_L foi de 880, 3.000 e 2.710 L kg⁻¹. Em outros estudos utilizando tratamentos semelhantes nesse mesmo adsorvente, foram encontrados, para o mesmo ânion (fosfato), capacidades máximas de 6.552,47; 5.010,30 e 3.095,25 mmol kg⁻¹ (202,93;

155,20 e 95,86 mg g⁻¹), para lama vermelha tratada com HCl 0,25 mol L⁻¹ a 80°C, por 2 horas, para a lama vermelha tratada termicamente a 700°C, por 2 horas e para a lama sem tratamento (Chang-Jun et al., 2007). Esses materiais tratados e a própria lama sem tratamento apresentaram parâmetros de Langmuir bem mais altos que os do presente estudo, mesmo tendo os autores usado menor relação adsorvente solução (5 g L⁻¹) e menor quantidade inicial de fosfato adicionada de 5 mmol L⁻¹, o que comprova seu grande potencial adsorvente.

Outros trabalhos envolvendo a adsorção não somente do arsenato, mas também do arsenito, comprovaram que o k_L não segue uma tendência com relação à CMA, ou seja, ele pode apresentar maior ou menor valor para uma maior CMA ou vice-versa. As capacidades máximas de adsorção ($b_{(CMA)}$) de As em escama de peixe foram de 355,98 e 330,35 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (26,67 e 24,75 $\mu\text{g g}^{-1}$) e as energias de ligação (k_L) foram de $8,8 \times 10^6$ e $5,2 \times 10^6$ L kg⁻¹ (0,0088 e 0,0052 L μg^{-1}) para o As(V) e As(III), respectivamente (Rahaman et al., 2008). Em siderita, as capacidades máximas de adsorção ($b_{(CMA)}$) para As(V) e As(III) foram de .887,35 e 13.881,47 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (516 e 1.040 $\mu\text{g g}^{-1}$), enquanto os valores de k_L foram de $6,6 \times 10^6$ e $1,9 \times 10^6$ L kg⁻¹ (0,0066 e 0,0019 L μg^{-1}), respectivamente (Guo et al., 2007). Vale ressaltar que a não uniformidade das unidades, aliada às diferenças metodológicas, dificulta e torna a comparação dos dados um tanto quanto subjetiva.

O fator adimensional “r”, denominado de constante de separação, calculado a partir de parâmetros do modelo de Langmuir (Tabela 3 e equação 5), indica se a adsorção do elemento é de alta afinidade. Os valores calculados de r, tanto para os cátions quanto para os ânions, em todas as concentrações iniciais, estavam no intervalo $0 < r < 1$ (dados não mostrados). Considerando somente a quantidade adicionada mais elevada, ou seja, de 1,5 mmol L⁻¹ para os cátions e 3,0 mmol L⁻¹ para os ânions, os valores de r foram de 0,137 para o Zn, 0,093 para o Cu, 0,047 para o Cd, 0,013 para o Pb, 0,021 para As e 0,017 para o P.

Esses valores indicam que a adsorção tanto dos cátions como dos ânions pela lama da indústria de alumínio foi favorável (Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003).

Com relação aos parâmetros de Freundlich (Quadro 4), alguns autores têm considerado o k_F ($\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$) como uma constante indicativa da relativa capacidade de adsorção (Guan et al., 2008) ou uma constante que denota a capacidade de sorção do adsorvente (Guo et al., 2007; Rahaman et al., 2008) ou somente como capacidade de saturação (Cengeloglu et al., 2006, 2007) e o n (adimensional) como um parâmetro empírico (Cengeloglu et al., 2006, 2007). Cornu et al. (2003), em experimento de arsenato sobre caulinitas, consideraram o k_F como um coeficiente de adsorção e n como um parâmetro que reflete a heterogeneidade da superfície.

QUADRO 4 Parâmetros da equação de sorção de Freundlich obtidos por meio das equações linearizadas, obtidas pelos resultados de adsorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P em subproduto da indústria de alumínio.

Elementos	Parâmetros de Freundlich ⁽¹⁾		k_d ⁽²⁾
	k_F	n	
	$\text{mmol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$	-	L kg^{-1}
Zn	30,91	2,12	29,02
Cu	96,36	1,90	109,23
Cd	9,52	3,11	6,73
Pb	112,38	4,29	190,88
As	219,03	2,89	260,39
P	395,46	2,34	550,36

⁽¹⁾ k_F – parâmetro de Freundlich, n – constante de Freundlich; ⁽²⁾ k_d – constante de partição calculada ($k_d = q/C_e$) para as últimas doses adicionadas (1,5 mmol L^{-1} de Zn, Cu, Cd e Pb e 3,0 mmol L^{-1} de As e P e ambos equivalem a 3,0 $\text{mmol}_e \text{L}^{-1}$ ou 300 $\text{mmol}_e \text{kg}^{-1}$). Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mmol L^{-1} - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L^{-1} para a adsorção do cátions Zn, Cu, Cd e Pb e NaCl 0,03 mmol L^{-1} , para os ânions As e P.

Considerando o $n = 1$, tem-se a equação $k_F = q/C_e$ e, então, conforme já mencionado anteriormente, o k_F é considerado um coeficiente de partição. Essas considerações estão de acordo com Barrow (2006), pois, segundo ele, o parâmetro n é adimensional e as mudanças nas unidades da concentração ou sorção não afetam sua magnitude. Para a unidade do produto $k_F C_e$, ela deve ser aquela da sorção (q) e de k_F da sorção dividida pela concentração para uma energia n . Se $n > 0$, seu valor pode ser interpretado como um fator responsável por aumentar ou diminuir o valor de C_e e, neste caso, quanto maior o n , menor será o expoente ($1/n$) da concentração de equilíbrio e, conseqüentemente, menor o C_e e maior o k_F . O valor de n dentro do intervalo $0 < n < 1$ resultaria em valores para o expoente $1/n$ maior que 1 e, neste caso, esses índices contribuiriam para alterar o C_e para valores acima da sua concentração determinada e, conseqüentemente, o k_F teria seu valor reduzido, indicando menor afinidade. Valores de n maiores que a unidade ($n > 1$) resultariam em valores para o expoente $1/n$ menor que 1 e, neste caso, esse índice contribuiria para reduzir o valor de C_e acima do seu próprio valor e, conseqüentemente, aumentaria o valor de k_F , indicando maior afinidade.

Sirvastava et al. (2009) consideraram o k_F como a capacidade de adsorção com sua magnitude indicando o consumo de adsorbato pelo adsorvente. O parâmetro n foi considerado como a intensidade de adsorção e, quanto maior o seu valor, maior a afinidade e a heterogeneidade do adsorvente. Para valores de $n < 1$, eles consideraram que a adsorção dos íons pelo adsorvente foi favorável, no entanto, consideraram a forma original de Freundlich com o expoente sendo igual a n . Guo et al. (2007) consideraram o parâmetro de intensidade (n) no intervalo $0,1 < n < 1$ também como favorável para a adsorção de As sobre siderita, mas eles consideraram a forma original de Freundlich com o expoente sendo igual ao recíproco de n ($1/n$).

Tseng & Wu (2008) propuseram um método para inferir um nível favorável para a constante $1/n$ da equação de Freundlich e explicaram que esse nível foi função somente de $1/n$. Os níveis propostos, de acordo com essa constante, são descritos a seguir, seguidos pelo tipo da curva e o nível favorável do processo (entre parênteses): $1/n < 0,01$ - pseudorretangular (pseudoirreversível), $0,01 < 1/n < 0,1$ - ascensão forte (fortemente favorável), $0,1 < 1/n < 0,5$ - ascensão média (favorável), $0,5 < 1/n < 1$ - pseudolinear (pseudolinear), $1/n = 1$ - linear (linear) e $1/n > 1$ cênca para cima (não favorável).

No presente trabalho, todos os valores de n foram maiores que 1 (Quadro 4) e, portanto, os recíprocos de n ($1/n$) apresentaram valores menores que 1, indicando que a adsorção dos cátions e dos ânions foi favorável. Os valores de $1/n$ foram iguais a 0,47 para o Zn, 0,53 para o Cu, 0,32 para o Cd, 0,23 para o Pb, 0,35 para o As e 0,43 para o P. De acordo com os níveis propostos por Tseng & Wu (2008), com exceção do Cu que foi classificado como nível favorável pseudolinear, todos os outros foram classificados como favorável.

Os valores de k_F seguiram a ordem crescente $Cd < Zn < Cu < Pb < As < P$, sendo o k_F de P superior ao do Cd, Zn, Cu, Pb e As em, aproximadamente, 97,59%, 92,18%, 75,63%, 71,58% e 44,61%, respectivamente. Já os valores de n seguiram a ordem crescente $Pb < Cd < As < P < Zn < Cu$. De acordo com essas sequências, não foi possível estabelecer nenhuma relação com o k_F . Considerando o k_F como um coeficiente de partição, para comparação dos dados, calculou-se também a própria constante de partição ($k_d = q/C_e$) dos dados obtidos no experimento, para todas as doses utilizadas. Os valores da constante de partição (k_d) diminuíram com o aumento da concentração inicial (dados não mostrados). Na maior quantidade adicionada, ou seja, $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ para o Zn, Cu, Cd e Pb e 3 mmol L^{-1} para o As e P, foram observados os menores valores

de k_d (Quadro 4). A redução no k_d com o aumento da concentração inicial também foi constatada em experimento de adsorção de arsenato em caulinita (Cornu et al., 2003). Observou-se que a ordem crescente dos valores de k_d foi $Cd < Zn < Cu < Pb < As < P$ e que esses valores foram semelhantes aos de k_F e apresentaram a mesma ordem entre os elementos.

Comparando-se os valores de k_F com os de k_d para a maior concentração adicionada, observa-se que os valores de k_F foram inferiores aos de k_d para quase todos os elementos (Cu, Pb, As e P), com exceção de Zn e Cd. Com base nas discussões anteriores, esperava-se que o k_F fosse superar os valores de k_d para todos os elementos, já que os valores de n foram superiores a 1 (o expoente apresentou valor entre 0 a 1 e, dessa forma, contribuiu para elevar o valor de k_F). Porém, considerando que o valor de k_F seria um valor médio, o mais coerente seria compará-lo com o valor de k_d médio. No entanto, esses foram muito superiores ao k_F (dados não mostrados), uma vez que os menores valores de k_d (correspondentes às maiores doses da concentração inicial), por si, já foram, em sua maioria, superiores ao k_F .

O fato de o n e o k_F não apresentarem nenhuma correlação entre si, ou seja, o n pode apresentar maior ou menor valor para um maior k_F ou vice-versa, também pode ser notado em vários experimentos utilizando vários adsorventes e adsorbatos. Experimentos de adsorção de Cd e Ni em cinzas de casca de arroz apresentaram valores de n igual a 0,26 e 0,34 e valores de k_F igual a 29,7 e 81,3 L kg⁻¹, para o Cd e Ni, respectivamente (Srivastava et al., 2009). Valores de n referentes à adsorção de fosfato na lama vermelha tratada termicamente a 700°C, na lama tratada com HCl 0,25 mol L⁻¹ e na lama sem tratamento foram de 0,606, 0,366 e 0,392 e os de k_F 2.272, 8.546 e 5.051 L kg⁻¹, respectivamente (Li et al., 2006). Para a adsorção de As(V) e As(III) sobre siderita, os valores de n foram 0,28 e 0,59 e de k_F 64.900 e 13.100 L kg⁻¹, respectivamente (Guo et al., 2007). A adsorção de As também foi avaliada em escama de peixe e os valores

determinados de n foram 0,65 e 0,61 e de k_F de 396,10 e 684,70 L kg⁻¹, para As(V) e As(III), respectivamente (Rahaman et al., 2008). Segundo esses últimos autores, a opção pelo modelo de Freundlich foi devido ao fato de a equação abranger a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos locais de adsorção e de suas energias de interação. Eles ainda consideraram que esse baixo valor de n representa o plano de inclinação da equação linearizada e significa que a capacidade de adsorção foi significativamente reduzida sob baixa concentração de equilíbrio.

Tanto para as equações de Langmuir (Figura 3) como para as Freundlich (Figura 4), observou-se que as médias das quantidades adsorvidas observadas e as estimadas por ambos os modelos tende a aumentar com o aumento da quantidade adicionada e, conseqüentemente, da concentração na solução de equilíbrio. O aumento na quantidade adsorvida, ou seja, o incremento obtido com o aumento das taxas de adição, tende a ser maior nas menores adições e a se reduzir na medida em que as quantidades adicionadas aumentam. Essa redução no incremento pode ser visualizada pela inclinação das curvas em relação ao eixo x , as quais são inicialmente elevadas, tendendo a reduzir e chegando a ficar quase paralelas ao eixo x , com aumento na concentração de equilíbrio. Isso indica que a quantidade adsorvida tende a atingir um valor máximo bem representado pelo platô da curva, nitidamente descrito pela equação de Langmuir (Figura 3), ao contrário da equação de Freundlich (Figura 4). Essa constituiu uma vantagem da primeira equação em relação à segunda. Outros estudos, tanto da adsorção de cátions quanto de ânions, na própria lama e em outros adsorvente oxídicos, encontraram essa mesma tendência (Geelhoed et al., 1997; Altundogan et al., 2000; Sprynskyy et al., 2006; Chang-Jun et al., 2007; Castaldi et al., 2008; Guan et al., 2008). Pradhan et al. (1998) constataram que o fato de o aumento da porcentagem adsorvida de fosfato ter diminuído com o

aumento na concentração do adsorbato indicou que a adsorção dependeu da disponibilidade de locais para ligação do ânion.

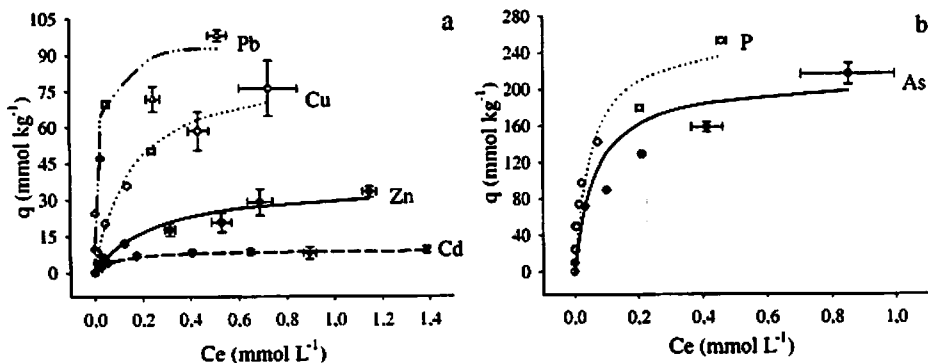


FIGURA 3 Quantidade adsorvida (mmol kg⁻¹) pela concentração de equilíbrio (C_e , mmol L⁻¹) para diferentes concentrações de Zn, Cu, Cd e Pb (a) e As e P (b) em um subproduto da indústria de alumínio (relação adsorvente:solução 1:100; pH inicial $5,5 \pm 0,2$; força iônica 30 mmol L⁻¹). O pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as barras horizontais e verticais, o desvio padrão. As linhas foram obtidas a partir das equações de Langmuir, cujos parâmetros se encontram no Quadro 3.

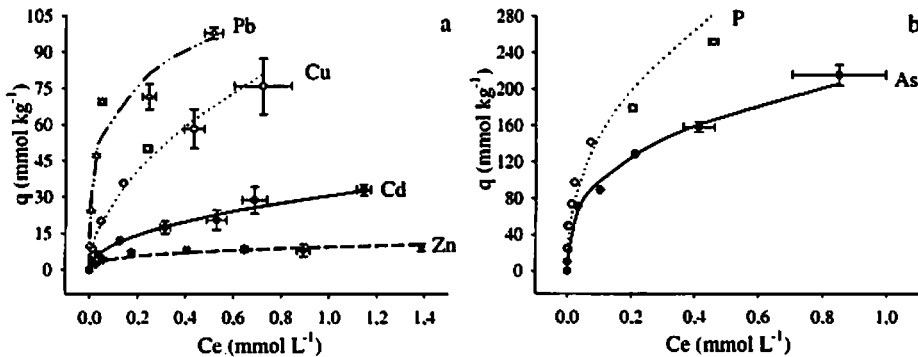


FIGURA 4 Quantidade adsorvida (mmol kg^{-1}) pela concentração de equilíbrio (C_e , mmol L^{-1}) para diferentes concentrações de Zn, Cu, Cd e Pb (a) e As e P (b) em um subproduto da indústria de alumínio (relação adsorvente:solução 1:100; pH inicial $5,5 \pm 0,2$; força iônica 30 mmol L^{-1}). Os pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as barras horizontais e verticais, o desvio padrão. As linhas foram obtidas a partir das equações de Freundlich, cujos parâmetros se encontram no Quadro 4.

A inclinação inicial das curvas dos cátions (Figura 3a e 4a) não foram coincidentes, indicando que existem afinidades diferentes entre o Zn, Cu, Cd e Pb pela superfície adsorvente. Observa-se, pela inclinação das curvas em baixas concentrações na solução de equilíbrio, que a afinidade pela superfície adsorvente foi maior para o Pb, seguido do Cu, Zn e Cd. A concentração necessária para a saturação dos sítios de adsorção foi menor para o Cd, seguido do Zn, Cu e Pb. Ao contrário dos cátions, a inclinação inicial das curvas dos ânions (Figura 3b e 4b) indica uma afinidade semelhante à do arsenato e à do fosfato pela superfície do adsorvente. No entanto, quando as concentrações aumentaram, essa afinidade tornou-se diferente, sendo maior para o segundo quando comparado ao primeiro. Observa-se que, em concentrações maiores, as quantidades adsorvidas de arsenato foram inferiores às de fosfato, indicando que

a saturação dos sítios de adsorção do arsenato ocorreu em concentrações menores que aquelas do fosfato.

A adsorção de As, Cu e Pb também foi avaliada em resíduos da mineração de ferro (Basílio et al., 2005). Segundo esses autores, a altura das isotermas não competitivas nos dois sedimentos indicou que o material mais rico em ferro apresentou maior capacidade máxima de adsorção. Em ambos os sedimentos, a afinidade para adsorção dos elementos a baixas concentrações de equilíbrio foi $Pb > Cu > Cr \approx As$. A diferença entre as inclinações iniciais e a diferença entre altura dos patamares de cada isoterma fizeram com que esta relação de afinidades se modificasse à medida que os valores da concentração de equilíbrio cresceram. No sedimento com maior teor de Fe (46,5%), para $C_e > 0,2$ $mmol L^{-1}$, a afinidade de adsorção passou a ser $As > Pb > Cu > Cr$. No sedimento com menor teor de Fe (11,2%), para $C_e > 0,3$ $mmol L^{-1}$, a afinidade de adsorção se alterou para $As > Cu > Cr > Pb$. Os autores ressaltam que a ausência de um patamar nas isotermas indicou que, dentro do intervalo de concentração estudado, o equilíbrio de adsorção de As não foi atingido. Deve-se ressaltar que os autores utilizaram quantidades equimolares dos elementos (0,01 a 1 $mmol L^{-1}$) em valor de pH entre 4 e 5. Porém, quando se trabalha com materiais com diferentes valências, devem-se utilizar, para efeito de comparação, quantidades equimolares em carga ($mmol_c$), pois, assim, tem-se um balanço das cargas em iguais proporções entre os elementos.

Em estudo de adsorção de fosfato e arsenato sobre goethita, notou-se que a adsorção aumenta com o aumento da concentração (Luengo et al., 2007). Eles ressaltaram que a adsorção ocorreu em dois processos: um rápido, que ocorreu em menos de 5 minutos, e um lento, que poderia levar várias horas. A taxa do processo lento não dependeu da quantidade de fosfato ou arsenato na solução, mas dependeu linearmente da quantidade que foi adsorvida durante o processo rápido. A energia de ativação e a ausência do efeito de agitação

sugeriram que o processo lento foi controlado pela difusão para dentro de poros, embora, segundo os autores, a evidência não tenha sido conclusiva.

Dados de adsorção de As em siderita com diferentes variações no tamanho dos grãos ajustaram-se bem às equações de Langmuir e Freundlich (Guo et al., 2007). Nesse estudo, os melhores ajustes foram encontrados para a equação de Freundlich, quando o tamanho dos grãos variou de 0,10-0,25 mm. Em contraste, a adsorção de As(V) sobre a mesma siderita com tamanho de grãos de 0,25-0,50 mm apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir. Os autores relacionaram isso ao fato de a equação de Freundlich envolver adsorção em multicamadas, relacionando-se, portanto, mais à adsorção em partículas finas de maior área superficial específica, enquanto a equação de Langmuir, por envolver adsorção em monocamada, relaciona-se mais a partículas maiores. Em outro estudo, dados de adsorção de As em hidróxido férrico granular ajustaram-se bem à equação de sorção de Freundlich. Esses autores associaram esse fato à grande heterogeneidade da superfície e observaram que, quando se aumentou a concentração do arsenato, ocorreu a adsorção em multicamadas, até o preenchimento dos poros (Guan et al., 2008).

Li et al. (2006) utilizaram os modelos de Langmuir e de Freundlich em estudos comparando o efeito do tratamento térmico e reação com ácido em lama vermelha e cinzas (fly ash) sobre a remoção de fosfato e verificaram que, entre os dois adsorventes testados, a lama vermelha foi superior à cinza e que, na comparação entre os dois modelos, a equação de Langmuir apresentou melhor ajuste. A equação de Langmuir também foi ajustada, com sucesso, a dados de adsorção de arsenato em lama vermelha original e ativada com HCl 1 mol L⁻¹ (Altundogan et al., 2000, 2002).

Em estudo de adsorção de nitrato pela lama vermelha original e ativada pelo tratamento ácido com aquecimento, Cengeloglu et al. (2006) reportaram bom ajuste dos dados às equações de Langmuir e de Freundlich, embora a

adsorção sobre a lama vermelha ativada tenha sido melhor representada pela equação de Langmuir. Esses autores descrevem que a cobertura monocamada não ocorreu sobre a superfície heterogênea como a da lama vermelha original, devido aos vários locais ativos ou à mistura heterogênea de diferentes minerais no adsorvente, proporcionando diferentes afinidades pelo íon. Com relação à lama vermelha ativada, o tratamento tornou a superfície da lama menos heterogênea, devido à remoção de alguns minerais (como a sodalita que bloqueou os locais de adsorção de ânions) e de algumas impurezas.

3.3 Efeito das concentrações iniciais adicionadas nos parâmetros da equações de sorção de Langmuir e de Freundlich

Aumentando-se a concentração dos cátions Cu e Pb em solução de 4,5 mmol L⁻¹ para 6,0 mmol L⁻¹ e, mantendo-se constante o pH, observou-se que a especiação das espécies presentes em solução permanece praticamente inalterada. Com relação às espécie de fosfato, quando se aumentou a concentração de 9,0 mmol L⁻¹ para 15,0 e para 30,0 mmol L⁻¹, não houve, também, grandes variações, sendo um pouco mais perceptível para o aumento da última concentração. Observa-se que as variações ocorreram entre as proporções das espécies já existentes em solução, não havendo a formação de outras (Tabela 4 e 5).

TABELA 4 Simulação das soluções de Cu e Pb na concentração de 6,0 mmol L⁻¹ a pH 5,5.

Espécies ⁽¹⁾	Cu		Pb	
	----- Distribuição das espécies (%) -----			
M ₂ ⁺	95,26		84,51	
MOH ⁺	0,57		0,40	
MNO ₃ ⁺	3,85		15,86	
M ₂ OH ³⁺	0,03		0,04	
M ₂ (OH) ₂ ²⁺	0,58		-	
M(NO ₃) ₂ (aq)	-		0,48	
Total	100,28		101,29	

⁽¹⁾ M – corresponde aos metais Cu e Pb adicionados na forma de “M”(NO₃)₂ a 6,0 mmol L⁻¹ (considerando-se a diluição na solução de adsorção, tem-se concentração final na solução igual a 2,0 mmol L⁻¹). Os valores percentuais das espécies das soluções contendo Zn, Cu, Cd e Pb a pH 5,5 foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustaffson, 2007).

TABELA 5 Simulação das soluções de P nas concentrações de 15,0 e 30,0 mmol L⁻¹ a pH 5,5.

Espécies	Concentração na solução (mmol L ⁻¹) ⁽¹⁾	
	5	10
	----- Distribuição das espécies (%) -----	
H ₂ PO ₄ ⁻	91,16	89,97
HPO ₄ ²⁻	3,11	3,18
H ₃ PO ₄	0,03	0,03
NaHPO ₄ ⁻	0,80	1,03
NaH ₂ PO ₄ (aq)	5,60	7,13
Na ₂ HPO ₄ (aq)	0,02	0,02
Total	100,71	101,36

⁽¹⁾ Concentração do ânion adicionado na forma de H₃PO₄ a 15,0 e 30,0 mmol L⁻¹ (considerando-se a diluição na solução de adsorção, têm-se concentrações finais iguais a 5,0 e 10 mmol L⁻¹, respectivamente). Os valores percentuais das espécies das soluções contendo o arsenato e o fosfato a pH 5,5 foram obtidos via programa Visual Minteq (Gustaffson, 2007).

Aumentando-se a concentração inicial adicionada para os cátions Cu e Pb de 0 a 6 mmol L⁻¹ e para o ânion P de 0 a 15,0 mmol L⁻¹ e de 0 a 30,0 mmol L⁻¹, observa-se que as formas linearizadas para as duas equações de sorção de Langmuir (Figura 5 a, c e f) e de Freundlich (Figura 5 b, d e e) foram alteradas quando comparadas com suas respectivas equações correspondentes às concentrações iniciais menores (0 a 4,5 mmol L⁻¹ para o Cu e Pb) e (0 a 9,0 mmol L⁻¹ para o P) (Figura 1, Langmuir e Figura 2, Freundlich). Esta alteração mudou, conseqüentemente, os parâmetros dessas duas equações (Tabela 6).

Observa-se, para os parâmetros de Langmuir, que maiores taxas de adições de Pb e P aumentaram a capacidade máxima de adsorção ($b_{(CMA)}$) e reduziram a constante relacionada à energia de ligação (k_L). Para o Cu, observou-se o contrário, uma vez que o aumento nas taxas de adição fez com que a inclinação da reta na forma linearizada aumentasse, ao invés de reduzir, como ocorreu para o Pb e P. Para os parâmetros de Freundlich, o k_F diminuiu para todos os elementos com o aumento das taxas de adição, enquanto o n aumentou para o Cu e P e diminuiu para o Pb. Verifica-se, pois, que os parâmetros não seguiram uma tendência constante de aumento ou redução quando se aumentaram as quantidades iniciais adicionadas.

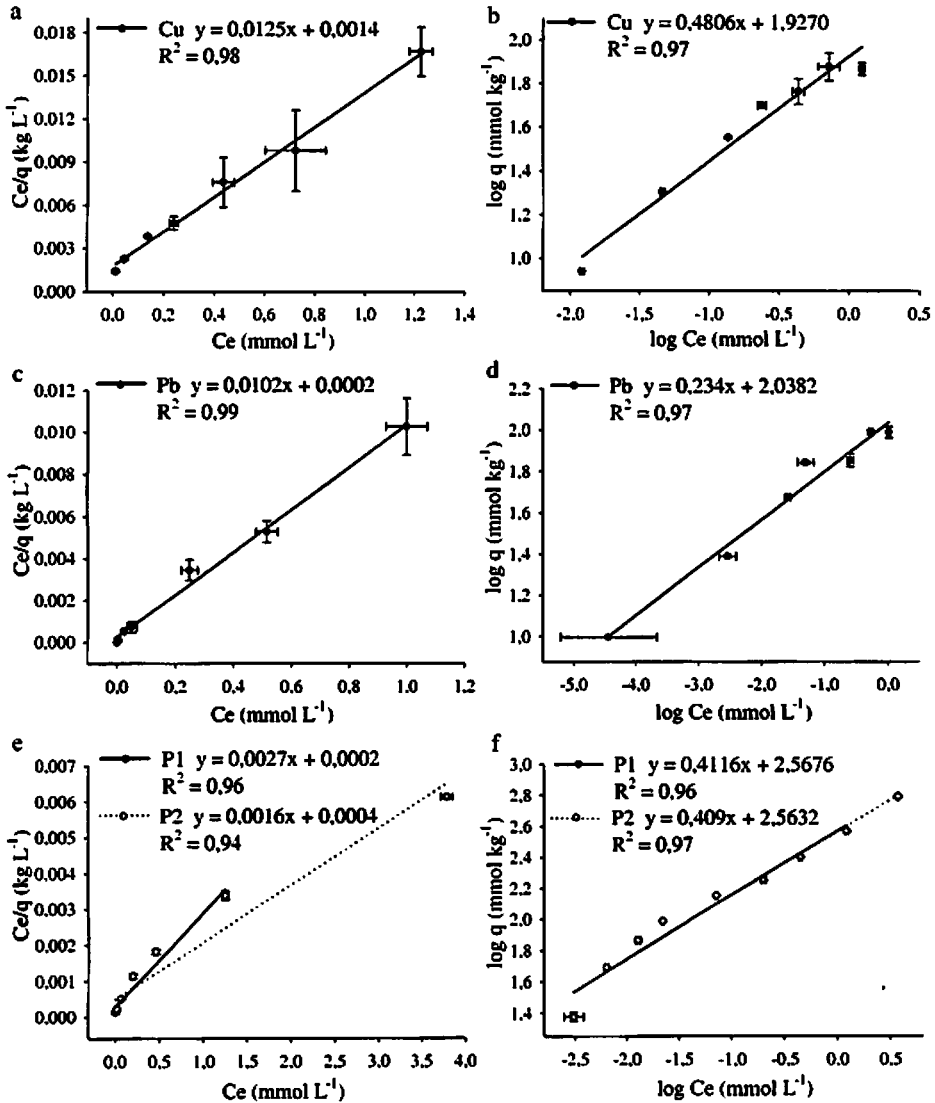


FIGURA 5 Equações linearizadas de Langmuir (a, c e e) e Freundlich (b, d e f) obtidas por meio da função logarítmica da quantidade adsorvida (q , mmol kg^{-1}) versus a função logarítmica da concentração de equilíbrio (C_e , mmol L^{-1}). Quantidade inicial na solução de adsorção foram de 0 - 2,0 mmol L^{-1} de Cu e Pb e 0-5,0 mmol L^{-1} de P (P1) e 0-10,0 mmol L^{-1} de P (P2). Considerando a forma padrão $y = ax + b$ como equivalente à forma linearizada de Langmuir, têm-se $y = Ce/q$, $a = 1/b_{(CMA)}$, $x = Ce$ e $b = 1/k_L b_{(CMA)}$ e a forma linearizada de Freundlich, têm-se $y = \log q$, $a = 1/n$, $x = \log Ce$ e $b = \log k_F$.

TABELA 6 Parâmetros de Langmuir e de Freundlich obtidos por meio das equações linearizadas obtidas pelos resultados de adsorção de Zn, Cu, Cd, Pb, As e P em subproduto da indústria de alumínio.

Elementos	Concentração Inicial ⁽¹⁾ mmol L ⁻¹	Langmuir ⁽²⁾		Freundlich ⁽³⁾	
		b _(CMA) mmol kg ⁻¹	K _L L mmol ⁻¹	K _F mmol ^{1-1/n} L ^{1/n} kg ⁻¹	n
Cu	0 – 3,0	80,00	8,93	84,53	2,08
Pb	0 – 3,0	98,04	51,00	109,19	4,27
P1	0 – 5,0	370,37	13,50	369,49	2,43
P2	0 – 10,0	625,00	4,00	365,76	2,44

⁽¹⁾Concentração inicial adicionada na adsorção; ⁽²⁾Parâmetros de Langmuir: b_(CMA) – capacidade máxima de adsorção e k_L – constante relacionada à força de ligação ou energia de adsorção; ⁽³⁾Parâmetros de Freundlich: k_F – parâmetro de Freundlich, n – constante de Freundlich. Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mmol L⁻¹ - Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹ para a adsorção do cátions Zn, Cu, Cd e Pb e NaCl 0,03 mmol L⁻¹ para os ânions As e P.

As linearizações das equações tiveram um bom coeficiente de correlação, mesmo quando se aumentou a concentração, o que não foi observado em alguns trabalhos. A não linearidade das equações de sorção de As em goethita, quando se trabalhou em alta concentração inicial adicionada, foi constatada (Stachowicz et al., 2008). Geelhoed et al. (1997) relataram um aumento não linear na adsorção de fosfato em goethita com o aumento da concentração do ânion na solução, mesmo em baixas concentrações.

Com relação ao uso das curvas de sorção de Langmuir e Freundlich, de forma geral, observou-se que os dados se ajustaram bem aos dois modelos. As duas equações de sorção forneceram parâmetros que constituíram uma ferramenta importante na análise das interações adsorvente-adsorbato. Deve-se atentar que, para maior realidade de seus parâmetros, deve-se trabalhar com os adsorventes e adsorbatos no pH e nas faixas de concentrações mais similares da realidade de cada área para a qual se destina, pois isso reduz os riscos de superestimação de seus parâmetros, fornecendo resultados mais próximos da

realidade. Segundo Genç et al. (2003), a determinação da isoterma deve ser conduzida dentro de uma faixa de concentração que seria encontrada na prática, porque sua extrapolação pode levar a erros e superestimar a adsorção. Como exemplo, ressalta-se que Guan et al. (2008) encontraram distintos valores de capacidade máxima de adsorção de arsenato em hidróxido férrico granular quando a adsorção ocorreu em distintos valores de pH e diferentes concentrações iniciais de arsenato.

3.4 Dessorção

As quantidades desorvidas dos cátions e ânions apresentaram comportamentos variáveis (Figura 6). A desorção dos elementos foi descrita por uma equação linear para Zn e Cu, e por uma equação quadrática, para Cd e Pb. Com relação aos ânions, a desorção de P foi descrita por uma equação linear e a de As, por uma equação exponencial. Verificou-se que, embora Pb e P tenham apresentado comportamento quadrático e linear, respectivamente, com um coeficiente de correlação alto, quando se divide a sorção em dois grupos, obtêm-se melhores ajustes e melhor descrição pelas equações das reais tendências dos dados (Figura 7). Para Pb, considerando-se a dose adicionada de até 300 mmol kg⁻¹, a desorção apresentou comportamento exponencial e, a partir dessa quantidade, até a adição de 600 mmol kg⁻¹, o comportamento foi linear. Para o P, o comportamento também foi semelhante, ou seja, até a dose 200 mmol kg⁻¹, o comportamento foi exponencial e, a partir dessa dose, o comportamento foi linear. Observa-se, quando se trabalha com uma amplitude muito grande, que determinados intervalos de concentrações apresentam comportamentos distintos, o que justifica a separação desses intervalos para melhor representação de suas tendências.

Para todos os elementos, quanto maior a quantidade adicionada, maior a quantidade adsorvida e maior a quantidade desorvida, embora grande parte

desses elementos ainda permanecesse retida, com exceção do Cd. Considerando-se as maiores doses adicionadas, o percentual dessorvido calculado pela relação entre a quantidade dessorvida e a quantidade adsorvida foi de $24,20 \pm 1,57\%$, para o Zn; $98,85 \pm 1,45\%$, para o Cd, $9,36 \pm 0,64\%$, para o Cu; $7,64 \pm 0,94\%$, para o Pb, $5,83 \pm 0,51\%$, para o As e $11,11 \pm 0,32\%$, para o P. O cádmio apresentou comportamento inverso ao de Pb, As e P. Com o aumento das quantidades adicionadas, o incremento dessorvido de Cd foi maior nas menores doses, tendendo a reduzir-se com as maiores adições. Isso indica que o Cd foi dessorvido, mesmo em baixas taxas de adição, enquanto Pb, As e P tenderam a permanecer retidos, sendo dessorvidos somente quando as taxas de adição aumentaram.

A adsorção de Cd sobre goethita comprovou que esse elemento foi fortemente influenciado pelos eletrólitos e foi dessorvido num processo rápido, mas, ao contrário dos resultados do presente trabalho, uma parcela ainda permaneceu fortemente retida. Os dados de adsorção desse elemento sobre goethita foram ajustados à equação de sorção de Freundlich, quando foi utilizado tanto o Na quanto o Ca adicionados como sais de nitrato como eletrólito de fundo (Mustafa et al., 2004). A influência do eletrólito de fundo não somente interferiu na adsorção como também na dessorção, tendo a adsorção sido menor e a dessorção maior nos sistemas contendo Ca em relação aos sistemas contendo Na, indicando que ocorreu competição entre o Ca e o Cd na superfície da goethita. No primeiro passo da dessorção, observou-se que o processo inicial foi relativamente rápido (até 4 horas), principalmente em menor valor de pH e progressivamente mais lento (5 a 10 horas), nos passos subsequentes. Os autores ressaltam que grandes proporções de Cd adsorvido não foram dessorvidas com repetidos passos de dessorção e que essa resistência apresentada à dessorção foi, provavelmente, devido ao aprisionamento nas rachaduras ou irregularidades na superfície da goethita.

Com o objetivo de verificar em quais compartimentos Zn, Cd e Pb estavam retidos em zeólita, após experimento de adsorção, foi adotado um procedimento de extração sequencial (Castaldi et al., 2008). Ambos os extratores foram adicionados, mantendo uma relação sólido:solução de 1:25 e as amostras agitadas por duas horas. O primeiro extrator utilizado foi água destilada a pH 6,5, apresentando menos de 3% da quantidade adsorvida para ambos os elementos, sendo essa fração associada à de maior dano ambiental, por ser considerada a mais solúvel. Na etapa subsequente, foi utilizado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 mol L⁻¹ e as quantidades de metais no extrato aumentaram significativamente com as maiores quantidades adsorvidas, atingindo valores de até 22%, 13% e 16% do Pb, Cd e Zn adsorvidos, respectivamente. Essa fração foi considerada trocável com relativa à labilidade. O EDTA 0,02 mol L⁻¹ foi considerado a fração não prontamente biodisponível e também resultou em grande extração, com as maiores quantidades adsorvidas, atingindo valores de até 80% para o Cd e 54% para o Zn. Segundo os autores, os resultados sugerem que esses metais são pouco removidos pela água e os resultados de extração do segundo passo comprovam que um dos principais mecanismos de adsorção teve natureza física, ou seja, atração eletrostática entre as cargas opostas com a formação de complexo de esfera externa. No terceiro passo de extração, comprovou-se que a maior fração dos metais estava retida por um processo não reversível, formado por ligações do tipo complexo de esfera interna, tendo alta fração dos metais ocupado os canais e compartimentos internos sendo incorporados para dentro do mineral. Dessa forma, concluiu-se que os extratores H₂O e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ extraem os metais sorvidos à superfície externa.

Como, neste trabalho, utilizou-se uma solução de dessorção dos cátions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol L⁻¹ com uma concentração cinco vezes menor, mas uma relação adsorvente:solução quatro vezes maior (1:100) e um tempo de agitação por um período mais prolongado, provavelmente, a fração extraída superou

aquela que seria removida por água e chegou a remover grande parte, senão toda a fração considerada trocável com relativa labilidade. Isso prova que a lama é um bom adsorvente, visto que o percentual dessorvido foi relativamente baixo para a maioria dos elementos, com exceção do Cd. Os elementos que permaneceram adsorvidos provavelmente estão retidos por uma ligação mais estável, caso contrário teriam sido dessorvidos quase completamente, como ocorreu com o Cd.

Em outros testes de extração sequencial em resíduos de mineração de ferro, constatou-se que as concentrações naturais de As, Cu e Cr estão associadas principalmente à fração menos lábil dos sedimentos, enquanto o Pb encontra-se associado, principalmente, à fração óxido (Basílio et al., 2005). A adição dos íons por adsorção provocou mudanças nesta distribuição, tendo Cu e Pb apresentado adsorção preferencial nas frações trocáveis e As e Cr maior tendência de se associarem à fração óxido. Com relação ao As, testes de *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP, USEPA 1311) feitos na lama vermelha neutralizada (bauxsol), após a remoção do ânion em águas contaminadas, indicaram que ele se encontrava retido muito fortemente pelas cargas de superfície do adsorvente ou incorporado na sua estrutura como um mineral de baixa solubilidade ou pela substituição isomórfica. Com isso, os autores apregoaram que esse material pode ser convertido em um adsorvente de baixo custo para o pré-tratamento de águas contaminadas com esse elemento (Genç et al., 2003).

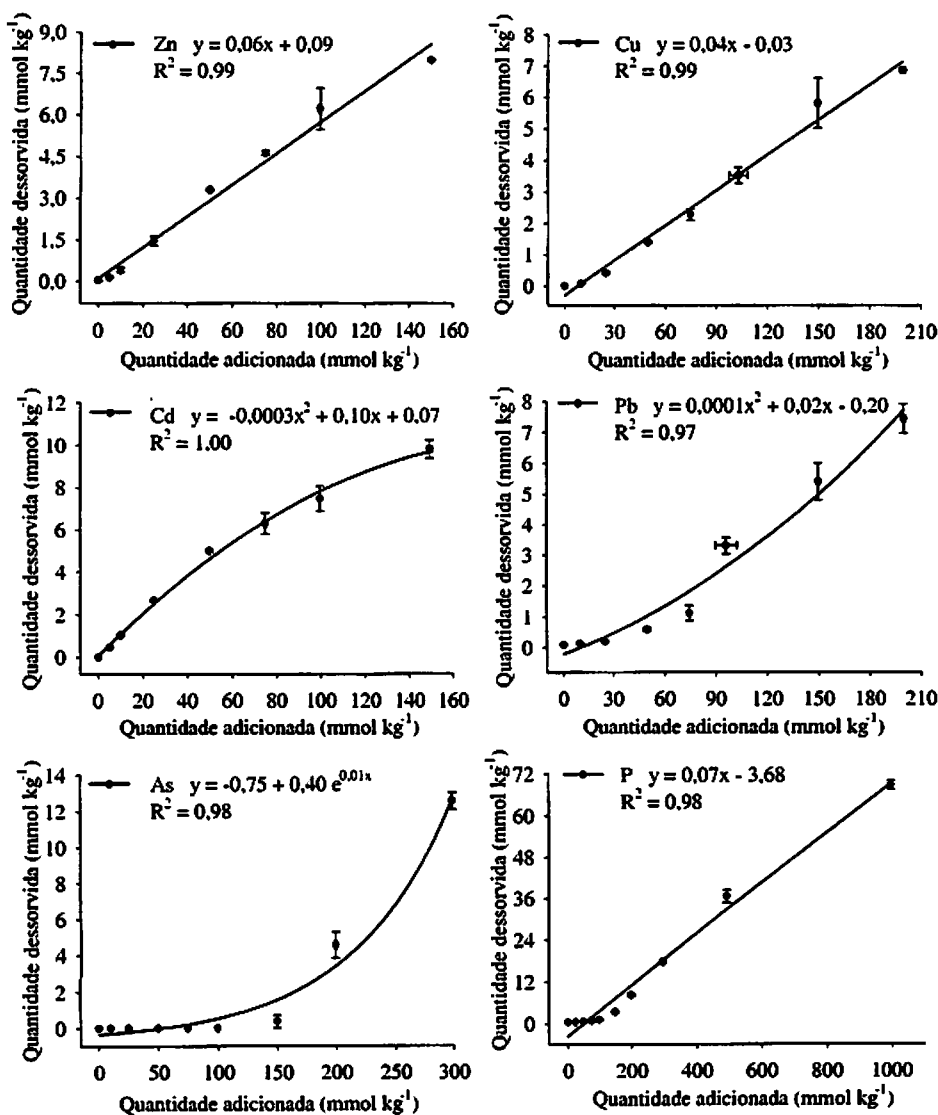


FIGURA 6 Quantidade desorvida (mmol kg^{-1}) pelas concentrações adicionadas na adsorção (mmol kg^{-1}) de Zn, Cu, Cd e Pb (a) e As e P (b) em um subproduto da indústria de alumínio (relação adsorvente:solução 1:100; pH inicial $5,5 \pm 0,2$; força iônica 30 mmol L^{-1}). Zn e Cd – quantidade adicionada de $0-150 \text{ mmol kg}^{-1}$ ($0-1,5 \text{ mmol L}^{-1}$), Cu e Pb - de $0-200 \text{ mmol kg}^{-1}$ ($0-2,0 \text{ mmol L}^{-1}$), As - de $0-300 \text{ mmol kg}^{-1}$ ($0-3,0 \text{ mmol L}^{-1}$) e P - de $0-1000 \text{ mmol kg}^{-1}$ ($0-10 \text{ mmol L}^{-1}$). O pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as barras horizontais e verticais, o desvio padrão. As linhas foram obtidas a partir das equações com melhores coeficientes de determinação (R^2).

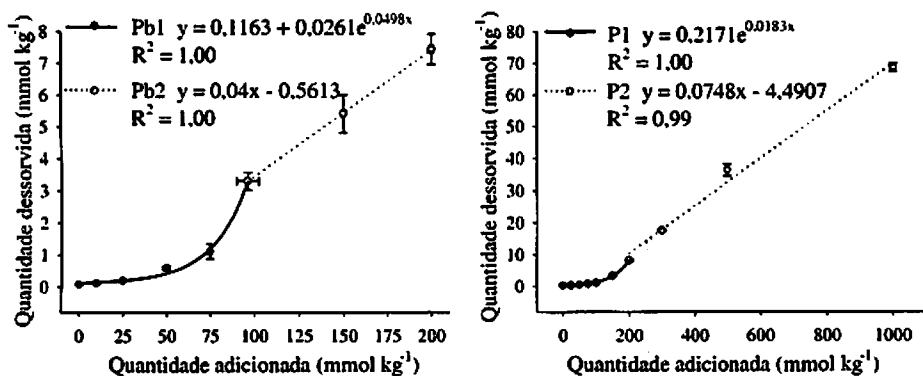


FIGURA 7 Quantidade desorvida (mmol kg^{-1}) pelas concentrações adicionadas na adsorção (mmol kg^{-1}) de Pb e P em um subproduto da indústria de alumínio (relação adsorvente:solução 1:100; pH inicial $5,5 \pm 0,2$; força iônica 30 mmol L^{-1}). Pb1 – quantidade adicionada de 0-100 mmol kg^{-1} (0-3 mmol L^{-1}) e Pb2 - de 100-200 mmol kg^{-1} (3-6 mmol L^{-1}), P1 - quantidade adicionada de 0-200 mmol kg^{-1} (0-6 mmol L^{-1}) e P2 - de 200-1.000 mmol kg^{-1} (6-30 mmol L^{-1}). O pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as barras horizontais e verticais, o desvio padrão. As linhas foram obtidas a partir das equações com melhores coeficientes de determinação (R^2).

Vale ressaltar que as comparações entre os diversos experimentos deve ser feita com cuidado, uma vez que existem grandes variações metodológicas na literatura, como o tipo e a concentração do eletrólito de fundo, a relação adsorvente:solução, as quantidades adicionadas, o período de agitação, valores de pH da solução de equilíbrio, dentre outros. Outros autores também ressaltaram que a grande discrepância dos dados publicados pode ser devido às características químicas e mineralógicas dos sorventes utilizados, mas também devido aos parâmetros experimentais, tais como duração do contato do sorvente-solução e valores da concentração de equilíbrio (Sprynskyy et al., 2006).

3.5 Espectros de raios X das amostras após adsorção e dessorção dos cátions e ânions

Após a adsorção e a dessorção, as amostras contendo as maiores concentrações de cada elemento sorvido foram submetidas à difração de raios X. A quantidade de cada elemento efetivamente adsorvida, calculada pela quantidade adsorvida menos a dessorvida, das amostras, foi de $25,17 \pm 2,17$ mmol kg^{-1} de Zn, $66,92 \pm 4,84$ mmol kg^{-1} de Cu, $0,52 \pm 1,94$ mmol kg^{-1} de Cd, $90,46 \pm 6,58$ mmol kg^{-1} de Pb, $203,34 \pm 11,82$ mmol kg^{-1} de As e $550,21 \pm 7,96$ mmol kg^{-1} de P. Pelos espectros de difração de raios x (DRX), foram observados o surgimento e alterações de algumas difrações nas amostras contendo os cátions Zn e Cu (Figura 8) e o ânion fosfato (Figura 9).

As amostras contendo Cu e Zn apresentaram um aumento da intensidade da difração coincidente com a gibbsita a 0,202 nm, sendo sua intensidade na amostra contendo Cu maior que o da amostra contendo Zn (Figura 8). A intensidade dessa mesma difração também foi maior na amostra contendo P em relação às outras amostras (Figura 9). Nas amostras contendo Cu e Zn, observou-se o surgimento de uma nova difração também coincidente com a gibbsita a 0,234 nm, sendo o da amostra contendo Cu também de maior intensidade em relação ao da amostra contendo Zn. Na amostra de referência e contendo Cd e Pb, essa difração não foi observada. Na amostra contendo As e P, essa mesma difração também foi observada, sendo de maior intensidade na amostra contendo P em relação ao da amostra contendo As e não tendo sido constatada na amostra de referência.

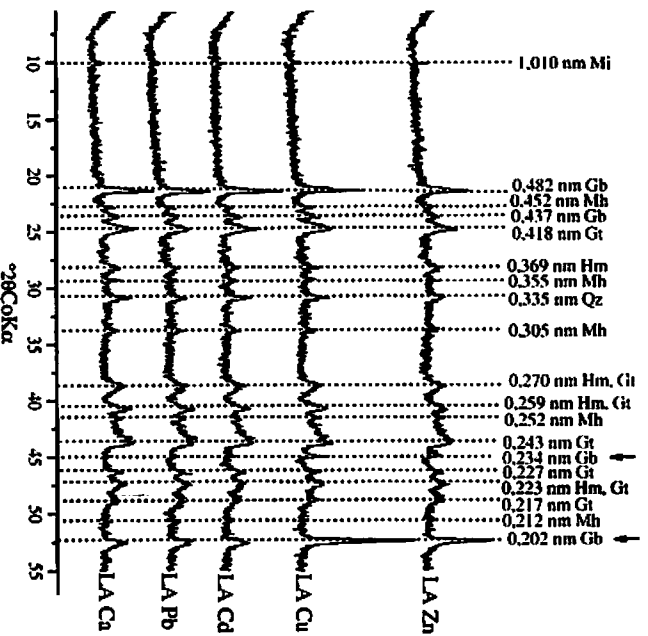


FIGURA 8 Difratoogramas de raios X do subproduto ou lama da indústria de alumínio após adsorção dos cátions. Amostras coletadas após a adsorção e a dessorção de Zn (LA Zn), Cd (LA Cd), Cu (LA Cu) e Pb (LA Pb). As quantidades adicionadas na adsorção de Zn e Cd - 150 mmol kg⁻¹, Cu e Pb - 200 mmol kg⁻¹. LA Ca - amostra de referência, em que foi utilizada a solução de fundo Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹. Os números acima das difrações representam os espaçamentos em nm com seus respectivos minerais: Mi - mica, Mh - maghemita, Gb - gibbsita, Gt - goethita, Hm - hematita e Qz - quartzo.

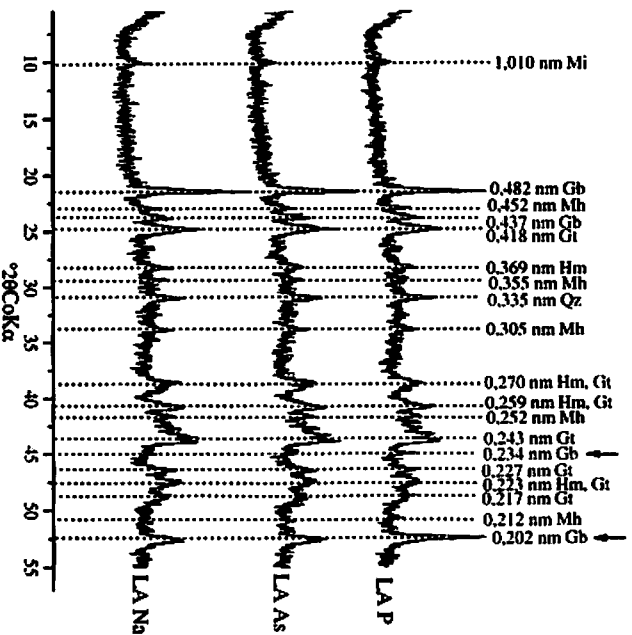


FIGURA 9 Difractogramas de raios X do subproduto ou lama da indústria de alumínio após adsorção dos ânions. Amostras coletadas após a adsorção e a dessorção de P (LA P) e As (LA As). As quantidades adicionadas na adsorção de P – 1.000 mmol kg⁻¹ e As – 300 mmol kg⁻¹. LA Na – amostra de referência, em que foi utilizada a solução de fundo NaCl 0,03 mol L⁻¹. Os números acima das difrações representam os espaçamentos em nm com seus respectivos minerais: Mi – mica, Mh – maghemita, Gb – gibbsita, Gt – goethita, Hm – hematita e Qz – quartzo.

4 CONCLUSÕES

Os dados se ajustaram bem tanto à isoterma de Langmuir quanto à de Freundlich, fornecendo parâmetros que auxiliam na avaliação do adsorvente e do adsorbato.

Os valores calculados de $b_{(CMA)}$ seguiram a ordem crescente $Cd < Zn < Cu < Pb < As < P$.

A constante de partição calculada pelos parâmetros da isoterma de Langmuir ($k_{d(CMA/2)}$) apresentou a seguinte ordem crescente $Cd < Zn < Cu < As < Pb = P$.

Os valores de k_F seguiram a ordem crescente $Cd < Zn < Cu < Pb < As < P$.

Os ânions apresentaram maior afinidade pelo adsorvente quando comparados aos cátions, sendo o fosfato superior ao arsenato e o chumbo superior ao cobre, ao zinco e ao cádmio.

Os cátions e os ânions apresentaram baixo percentual desorvido, com exceção do Cd.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUNDOGAN, H. S.; ALTUNDOGAN, S.; TÜMEN, F.; MEMNUNE, B. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. **Waste Management**, Oxford, v. 22, n. 3, p. 357-363, June 2002.

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, Dec. 2000.

APAK, R.; GUÇLU, K.; TURGUT, M. H. Modeling of copper (II), cadmium (II), and lead (II) adsorptions on red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 203, n. 1, p. 122-130, July 1998a.

APAK, R.; TUTEM, E.; HUGUL, M.; HIZAL, J. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red mud and fly ashes). **Water Research**, New York, v. 32, n. 2, p. 430-440, Feb. 1998b.

BARROW, N. J. The description of sorption curves. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 59, n. 5, p. 900-910, Oct. 2008.

BASÍLIO, M. S.; FRIESE, K.; LENA, J. C.; NALINE JÚNIOR, H. A.; ROESER, H. M. P. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 822-828, out. 2005.

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

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 31, n. 6, p. 1311-1318, nov./dez. 2007.

CASTALDI, P.; SANTONA, L.; ENZO, S.; MELIS, P. Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 428-434, Aug. 2008.

CENGELOGLU, Y.; TOR, A.; ARSLAN, G.; ERSOZ, M.; GEZGIN, S. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 142, n. 1/2, p. 412-417, Apr. 2007.

CENGELOGLU, Y.; TOR, A.; ERSOZ, M.; ARSLAN, G. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 51, n. 3, p. 374-378, Oct. 2006.

CHANG-JUN, L.; YAN-ZHONG, L.; ZHAO-KUN, L.; ZHAO-YANG, C.; ZHONG-GUO, Z.; ZHI-PING, J. Adsorption removal phosphate from aqueous solution by active red mud. **The Journal of Environmental Sciences**, Los Angeles, v. 19, n. 10, p. 1166-1170, 2007.

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.

CORNU, S.; BREEZE, D.; SAADA, A.; BARANGER, P. The influence of pH, electrolyte type, and surface coating on arsenic(V) adsorption onto kaolinites. **Journal Soil Science Society of America**, Madison, v. 67, n. 4, p. 1127-1132, July 2003.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA, L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 868-874, jul. 2009.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; OLIVEIRA, L. C. A.; VISIOLI, E. L.; LOPES, G. Subproduto da indústria de alumínio como amenizante de solos contaminados com cádmio e chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 6, p. 2533-2546, nov. 2008.

ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, Barking, v. 101, n. 2, p. 275-284, 1998.

FENG, X. H.; ZHAI, L. M.; TAN, W. F.; LIU, F.; HE, J. Z. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide mineral. **Environmental Pollution**, Barking, v. 147, n. 2, p. 366-373, May 2007.

FONTES, M. P. F.; GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, n. 6, p. 795-804, June 2003.

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.

GEELHOED, J. S.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, n. 12, p. 2389-2396, June 1997.

GENÇ-FUHRMAN, H.; BREGNHOJ, H.; MCCONCHIE, D. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. **Water Research**, New York, v. 39, n. 13, p. 2944-2954, Aug. 2005.

GENÇ, H.; TJELL, J. C.; MCCONCHIE, D.; SCHUJLING, O. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 264, n. 2, p. 327-334, Aug. 2003.

GUAN, X. H.; WANG, J.; CHUSUEI, C. C. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 178-185, Aug. 2008.

GUO, H.; STÜBEN, D.; BERNER, Z. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 315, n. 1, p. 47-53, Nov. 2007.

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

GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq ver.2.53**, KTH. Stockholm: Department of Land and Water Resources Engineering, 2007. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>>. Acesso em: 20 dez. 2009.

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

JIANG, W.; ZHANG, S.; SHAN, X.; FENG, M.; ZHU, Y. G.; MCLAREN, R. G. Adsorption of arsenate on soil. Part 1: Laboratory batch experiments using 16 Chinese soils with different physiochemical properties. **Environmental Pollution**, Barking, v. 138, n. 2, p. 278-284, Nov. 2005a.

JIANG, W.; ZHANG, S.; SHAN, X.; FENG, M.; ZHU, Y. G.; MCLAREN, R. G. Adsorption of arsenate on soil. Part 2: Modeling the relationship between adsorption capacity and soil physiochemical properties using 16 Chinese soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 138, n. 2, p. 285-289, Nov. 2005b.

JUANG, R. S.; CHUNG, J. Y. Equilibrium sorption of heavy metal and phosphate from single- and binary-sorbate solutions on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 275, n. 1, p. 53-60, July 2004.

LI, Y.; LIU, C.; LUAN, Z.; PENG, X.; ZHU, C.; CHEN, Z.; ZHANG, Z.; FAN, J.; JIA, Z. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 137, n. 1, p. 374-383, Sept. 2006.

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**, Barking, v. 118, n. 3, p. 445-452, Aug. 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**, Barking, v. 118, n. 3, p. 435-443, Aug. 2002b.

LÓPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NÚÑEZ, A.; RUBINOS, D.; BARRAL, M. T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Research**, New York, v. 32, n. 4, p. 1314-1322, Apr. 1998.

LUENGO, C.; BRIGANTE, M.; AVENA, M. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite: a comparative study. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 311, n. 2, p. 354-360, July 2007.

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

MESQUITA, M. E.; SILVA, J. M. V. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. **Geoderma**, Amsterdam, v. 106, n. 3/4, p. 219-234, Apr. 2002.

MORERA, M. T.; ECHEVERRÍA, J. C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J. J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, Barking, v. 113, n. 2, p. 135-144, July 2001.

MUSTAFA, G.; SINGH, B.; KOOKANA, R. S. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. **Chemosphere**, Oxford, v. 57, n. 10, p. 1325-1333, Dec. 2004.

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, MG, v. 25, n. 2, p. 279-288, maio 2001.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; MOTTA, P. E. F. Retenção e dessorção competitiva de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 11, p. 1627-1633, nov. 2007.

POZZA, A. A. A.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M.; COSTA, E. T. S.; ZULIANE, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S.; OLIVEIRA, L. C. A. Adsorção e dessorção aniônica individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 99-105, jan. 2009.

PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using activated red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 204, n. 1, p. 169-172, Aug. 1998.

RAHAMAN, M. S.; BASU, A.; ISLAM, M. R. The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 8, p. 2815-2823, May 2008.

SANTONA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 136, n. 2, p. 324-329, Aug. 2006.

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

SPRYNSKY, M.; BUSZEWSKI, B.; TERZYK, A. P.; NAMIESNIK, J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 304, n. 1, p. 21-28, Dec. 2006.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto Rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 48, n. 1, p. 370-379, Jan. 2009.

STACHOWICZ, M.; HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. Multi-competitive interaction of As (III) and As (V) oxyanions with Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_3^{4-} , and CO_3^{2-} ions on goethite. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 320, n. 2, p. 400-414, Apr. 2008.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 2. ed. New York: M. Dekker, 1993. 362 p.

TRIVEDI, P.; AXE, L.; DYER, J. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 191, n. 1/2, p. 107-121, Oct. 2001.

TSENG, R. L.; WU, F. C. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 155, n. 1/2, p. 277-287, June 2008.

XIAOFANG, Y.; DONGSHENG, W.; ZHONGXI, S.; HONGXIAO, T. Adsorption of phosphate at the aluminum (hydr)oxides-water interface: role of the surface acid-base properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 297, n. 1/3, p. 84-90, Apr. 2007.