

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE AGRONOMIA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
CIÊNCIA DO SOLO**

**DISSERTAÇÃO**

**Aplicação de Resíduo URA na Remediação  
Química de Solos Contaminados por Cd, Pb e Zn**

**Renata Coura Borges**

**2007**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE AGRONOMIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**  
**CIÊNCIA DO SOLO**

**APLICAÇÃO DE RESÍDUO URA NA REMEDIAÇÃO QUÍMICA**  
**DE SOLOS CONTAMINADOS POR Cd, Pb E Zn**

**RENATA COURA BORGES**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Nelson Mazur**

*e Co-orientação da Professora*  
**Clarice de Oliveira**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ

Março de 2007

631.82  
B732a  
T

Borges, Renata Coura, 1981-  
Aplicação de resíduo ura na remediação química  
de solos contaminados por Cd, Pb e Zn / Renata  
Coura Borges. – 2007.

99 f. : il.

Orientador: Nelson Mazur.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia.

Bibliografia: f. 67-73.

1. Solos – Poluição – Efeito dos metais pesados –  
Teses. 2. Solos – Descontaminação – Teses. 3.  
Química do solo – Teses. I. Mazur, Nelson, 1955-  
II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
Instituto de Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE AGRONOMIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO**

**RENATA COURA BORGES**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 02/03/2007

---

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ  
Orientador

---

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ

---

Daniel Vidal Pérez, Dr. Embrapa CNPS

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família que me apoiou nos momentos de maior dificuldade, principalmente nas pessoas da minha filha Maria Eduarda, que me realiza todos os dias com suas novas descobertas e me fez a pessoa mais feliz do mundo simplesmente pelo fato de existir, e a minha mãe Maria da Conceição que me ajuda sempre, a quem eu respeito e admiro muito, por ser uma lutadora, grande mãe, grande filha e acima de tudo um exemplo de mulher.

“ A menina dos meus olhos,  
tão pequena que nem sei.  
Meu pedaço mais bonito Maria Eduarda é você.  
Minha rosa sem espinhos, sem culpa de viver.  
O que floresce o meu caminho?  
O motivo é você.”

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por tudo.

À minha família pelo carinho e colaboração incondicional.

Aos professores Nelson Mazur, Clarice de Oliveira e Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, pelos ensinamentos imprescindíveis para o desenvolvimento da dissertação, amizade, incentivo e confiança.

Ao Fernando pelo apoio, colaboração e incentivo.

À professora Maria da Conceição Rivoli pela colaboração, ensinamentos, estímulos, amizade e pelos bons momentos que me proporcionou.

À professora Lucia Helena pelo incentivo e os ensinamentos.

Aos bolsistas de iniciação científica Heider, Douglas, Raissa e Wallace pela grande ajuda na realização dos trabalhos.

Aos estagiários do Laboratório de Química do Solo Hugo, Diego, Francisco, Tiago, Carol, a todos que passaram por lá, obrigada pela ajuda nos trabalhos.

Aos companheiros de Laboratório de Química do Solo Fabiana, Carol, André, Márcio, Vinícius e Otávio, pela colaboração, estímulo, apoio nos momentos difíceis, amizade que sempre me dedicaram e pelos bons momentos que me proporcionaram.

À professora Fabiana Soares pela colaboração, ensinamentos, estímulos e amizade.

A UFRRJ, que proporcionou o desenvolvimento deste trabalho, pelo crescimento pessoal e profissional.

Ao pesquisador Daniel Perez pelo apoio, colaboração, dicas e incentivo durante o segundo ano do mestrado e a Embrapa Solos pela análise dos extratos.

Ao professor Segundo Urquiaga pelo apoio na reta final do trabalho e a Embrapa Agrobiologia pelo uso das instalações.

Aos colegas de pós-graduação Ademir, Adailde, Carlos Eduardo, Ednaldo, Roriz, Adieron, Roberto, Orlando, Júlio, Léo, Esmeralda, Carlos Alberto e Wallace, pela colaboração.

Aos professores do Departamento de Solos pelos ensinamentos, principalmente Eduardo Lima, Marcos Gervasio, Raveli e Zonta.

Aos funcionários do Departamento de Solos Roberto, Jair, Luciene, Marcos e Moraes, pelo apoio, carinho e amizade.

Ao CNPq pelo apoio financeiro na bolsa de Mestrado.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho. MUITO OBRIGADA.

## **BIOGRAFIA**

Renata Coura Borges nasceu na cidade do Rio de Janeiro – RJ em 07 de maio de 1981. Iniciou o curso de graduação em Engenharia Agrônômica na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2000, diplomando-se em 2005. Durante a graduação foi bolsista de Pré-Iniciação Científica no Departamento de Solos, área de Química e Poluição de Solos sob orientação da Dra. Clarice de Oliveira e foi bolsista de Iniciação Científica no Departamento de Solos, área de Química e Poluição de Solos sob a orientação do Dr. Gabriel Araújo dos Santos e do Dr. Nelson Mazur. Em março de 2005 ingressou no curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo (UFRRJ), sob orientação do Professor Nelson Mazur, obtendo o grau de Mestre em Ciência, em 2007.

## RESUMO GERAL

BORGES, Renata Coura. **Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn**. 2007. 99f Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2007.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a alteração na solubilidade de metais pesados em solos contaminados pela ação antrópica, aplicando o resíduo de URA (CSN) que atuou na contenção química, visando recuperar áreas contaminadas e representando uma alternativa de baixo custo na inertização de metais pesados. Foi conduzido um experimento no Laboratório de Química do Solo, no Departamento de Solos na UFRRJ, onde foram feitos ensaios preliminares, como: a curva de neutralização do resíduo URA, para determinar o pH que potencializa o melhor uso desse resíduo e foi construída a isoterma de adsorção do resíduo URA, para estudar o potencial de adsorção do resíduo. Posteriormente, o primeiro experimento foi montado, com um Argissolo Amarelo contaminado por ação de uma indústria de reciclagem de bateria de chumbo (FAE) e com um sedimento do fundo da Baía de Sepetiba contaminado pelo resíduo Ingá. O segundo experimento foi montado com dois solos um Latossolo Amarelo e um Planossolo Háptico que foram contaminados artificialmente com 2 doses de Cd, Pb e Zn. Os tratamentos utilizados foram: testemunha, 5, 10 e 15% de resíduo URA a pH 6,0, contendo 3 repetições cada tratamento. Os resultados obtidos na isoterma de adsorção permitiram concluir que o resíduo URA teve uma elevada capacidade de adsorção, sendo para Cd  $2,7 \text{ g kg}^{-1}$ , para Pb  $46 \text{ g kg}^{-1}$  e para Zn  $5,0 \text{ g kg}^{-1}$ . Dos metais estudados, o chumbo apresentou maior interação com o resíduo URA. A aplicação de resíduo URA a pH 6,0 nos solos proporcionou a formação de complexos com os metais, cádmio, chumbo e zinco, reduzindo assim a biodisponibilidade de Cd, Pb e Zn pela associação desses elementos às frações químicas mais estáveis.

**Palavras-chave:** Contenção química. Isoterma de adsorção. Poluição do solo.



## GENERAL ABSTRACT

BORGES, Renata Coura **Application of residue URA in the chemical remediation of soil contaminated by Cd, Pb and Zn.** 2007. 99p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2007.

The objective of this study was to evaluate the alteration in the solubility of heavy metals in soils contaminated by anthropic action, applying an iron oxide residue (CSN) that acted from the chemical containment, aiming to recover contaminated areas and representing a low cost alternative in the containment of heavy metals. An experiment was conducted in the Soils Chemistry Laboratory, in the Soils Department of UFRRJ. Preliminary tests were made, such as: curve of neutralization of the residue, to determine the pH to reach the optimum usage of the residue; and the sorption isotherm of the URA residue, to study the adsorption potential of the residue. Later an experiment was installed, using Yellow Argisol contaminated by material from an industry of lead batteries recycling (FAE), and with sediments from the bottom of Sepetiba Bay contaminated by the residue of the Ingá industry. The second experiment was set with two soils, one a Yellow Latosol (Xanthic Udox) and the other a Planosol Haplico (Fragiudult). The soils were artificially contaminated with 2 dosages of Cd, Pb, and Zn. The treatments used were: blank, without contamination, 5, 10 and 15% of iron oxide with pH 6.0, with three replications for each treatment. The results obtained in the sorption isotherm allowed concluding that the iron oxide residue had a high sorption capacity, being for Compact disc Cd  $27^{-1} \text{ g kg}^{-1}$ , Pb  $46 \text{ g kg}^{-1}$  and Zn  $50 \text{ g kg}^{-1}$ . From the studied metals, lead presented greatest interaction with the URA residue. The application of the URA residue, with pH adjusted to 6.0, provided the formation of complexes with the metals, cadmium, lead and zinc. This may have reduced the biodisponibilidade of Cd, Pb, and Zn due to the association of these elements to the more stable chemical fractions.

**Key words:** Chemical containment. Isotherm of adsorption. Soil pollution.

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns metais pesados. ....	2
<b>Tabela 2.</b> Elementos e faixas de teores encontrados nos minerais formadores de rochas.....	4
<b>Tabela 3.</b> Adições globais de metais pesados ( $Gg\text{ ano}^{-1}$ ).....	4
<b>Tabela 4.</b> Algumas características químicas e físicas dos solos em estudo.....	30
<b>Tabela 5.</b> Teores totais, solúveis e lixiviáveis de Cu, Zn, Mn, Cd, Pb e Fe no resíduo URA ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ). .....	31
<b>Tabela 6.</b> Adsorção máxima e energia de adsorção de Cd, Pb e Zn.....	36
<b>Tabela 7.</b> Valores médios de pH nos diferentes tratamentos.....	36
<b>Tabela 8.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ).....	37
<b>Tabela 9.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ).....	38
<b>Tabela 10.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ).....	39
<b>Tabela 11.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ).....	39
<b>Tabela 12.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ).....	41
<b>Tabela 13.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ).....	41
<b>Tabela 14.</b> Algumas características químicas e físicas dos solos em estudo.....	48
<b>Tabela 15.</b> Concentrações de Cd, Pb e Zn adicionadas aos solos. ....	49
<b>Tabela 16.</b> Valores médios de pH nos diferentes tratamentos.Sem contaminação. ....	51
<b>Tabela 17.</b> Valores médios de pH nos diferentes tratamentos. Contaminado 5 x o valor de intervenção. .....	51
<b>Tabela 18.</b> Valores médios de pH nos diferentes tratamentos. Contaminado 10 x o valor de intervenção. ....	52
<b>Tabela 19.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ). Sem contaminação. ....	52
<b>Tabela 20.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ). Contaminado 5x valor de intervenção. ....	53
<b>Tabela 21.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x valor de intervenção. ....	54
<b>Tabela 22.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ). Sem contaminação. ....	55
<b>Tabela 23.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ). Contaminado 5x o valor de intervenção. ....	55
<b>Tabela 24.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $mg\text{ kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x o valor de intervenção. ....	56

<b>Tabela 25.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Sem Contaminação.....	57
<b>Tabela 26.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 5x o valor de intervenção. ....	57
<b>Tabela 27.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 10x o valor de intervenção. ....	58
<b>Tabela 28.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Sem Contaminação.....	59
<b>Tabela 29.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 5x o valor de intervenção. ....	59
<b>Tabela 30.</b> Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 10x o valor de intervenção. ....	60
<b>Tabela 31.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Sem Contaminação.....	61
<b>Tabela 32.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 5x o valor de intervenção. ....	61
<b>Tabela 33.</b> Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 10x valor de intervenção. ....	62
<b>Tabela 34.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Sem Contaminação.....	63
<b>Tabela 35.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 5x o valor de intervenção. ....	63
<b>Tabela 36.</b> Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg <sup>-1</sup> ). Contaminado 10x o valor de intervenção. ....	64

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> A) Comportamento do metal essencial no desenvolvimento de organismos. B) Comportamento do metal não essencial nos organismos.....	11
<b>Figura 2.</b> Interações metal superfície do material sólido adsorvedor .....	22
<b>Figura 3.</b> Usina de regeneração de ácido macro fluxo. Fonte: Relatório CSN.....	24
<b>Figura 4.</b> Locais de coleta dos solos em estudo. ....	30
<b>Figura 5.</b> Curva de neutralização referente à mistura resíduo URA e $\text{CaCO}_3$ .....	32
<b>Figura 6.</b> Isotermas de adsorção de Langmuir obtidas para o sistema de adsorção de Cd, Pb e Zn em pH 6,0 do Resíduo URA. ....	33
<b>Figura 7.</b> Locais de coleta dos solos. ....	49
<b>Figura 8.</b> Valores de pH em solos contaminados por metais pesados que receberam doses crescentes de resíduo URA.....	74
<b>Figura 9.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação.....	75
<b>Figura 10</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação.....	76
<b>Figura 11.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação.....	77
<b>Figura 12.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação.....	78
<b>Figura 13.</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação.....	79
<b>Figura 14.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da baía de Sepetiba após 30 dias de incubação.....	80
<b>Figura 15.</b> Valores de pH em solos que receberam doses crescentes de resíduo URA. Sem contaminação. ....	81
<b>Figura 16</b> Valores de pH em solos que receberam doses crescentes de resíduo URA. Contaminados 10x o valor alerta.....	81
<b>Figura 17.</b> Valores de pH em solos que receberam doses crescentes de resíduo URA. Contaminados 10x o valor alerta.....	82
<b>Figura 18.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Sem contaminação. ....	82
<b>Figura 19.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. ....	83
<b>Figura 20.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. ....	84
<b>Figura 21.</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Sem contaminação. ....	85
<b>Figura 22.</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. ....	86

<b>Figura 23.</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. ....	87
<b>Figura 24.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Sem contaminação. ....	88
<b>Figura 25.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. ....	89
<b>Figura 26.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. ....	90
<b>Figura 27.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Sem contaminação. ....	91
<b>Figura 28.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. ....	92
<b>Figura 29.</b> Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. ....	93
<b>Figura 30.</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Sem contaminação. ....	94
<b>Figura 31.</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. ....	95
<b>Figura 32.</b> Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. ....	96
<b>Figura 33.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Sem contaminação. ....	97
<b>Figura 34.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. ....	98
<b>Figura 35.</b> Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. ....	99

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL .....	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA .....	2
2.1	Metais Pesados .....	2
2.1.1	Fontes de metais pesados em solos .....	3
2.1.2	Dinâmica dos metais pesados no solo .....	5
2.1.3	Extração química seletiva de metais pesados .....	8
2.1.4	Cádmio.....	9
2.1.5	Chumbo.....	10
2.1.6	Zinco .....	11
2.2	Resíduos .....	12
2.2.1	Classificação de resíduos .....	12
2.2.2	Controle de resíduos .....	13
2.2.3	Tratamento de resíduos .....	14
2.2.4	Disposição final de resíduos .....	14
2.3	Técnicas de Remediação de Solos Contaminados por Metais Pesados .....	15
2.3.1	Contenção química .....	15
2.3.2	Obras de engenharia .....	18
2.3.3	Biorremediação .....	19
2.4	Isotermas de Adsorção .....	19
2.5	Óxidos de Ferro .....	21
2.6	Resíduo URA.....	23
3.	CAPÍTULO I: AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS CONTAMINADOS POR AÇÃO DE INDUSTRIAS .....	25
3.1	Resumo .....	26
3.2	Abstract.....	27
3.3	Introdução .....	28
3.4	Material e Métodos .....	29
3.4.1	Histórico e localização dos solos .....	29
3.4.2	Caracterização do resíduo URA .....	30
3.4.3	Ensaio preliminares .....	31
3.4.4	Experimento.....	34
3.4.5	Análise estatística .....	35
3.5	Resultados e Discussão.....	36
3.5.1	Isoterma de adsorção .....	36
3.5.2	Alterações do pH nos solos Argissolo Amarelo e Planossolo Háplico, com adição do resíduo URA .....	36
3.5.3	Distribuição de Cd nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo .....	37
3.5.4	Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo .....	37
3.5.5	Distribuição de Zn nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo.....	38
3.5.6	Distribuição de Cd nas diferentes frações químicas do sedimento do fundo da Baía de Sepetiba .....	39
3.5.7	Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do sedimento do fundo da Baía de Sepetiba .....	40

3.5.8	Distribuição de Zn nas diferentes frações químicas do sedimento do fundo da Baía de Sepetiba .....	41
3.6	Conclusões.....	43
4.	Capítulo II : AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS ENRIQUECIDOS EM LABORATÓRIO POR CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO .....	44
4.1	Resumo .....	45
4.2	Abstract.....	46
4.3	Introdução .....	47
4.4	Material e Métodos .....	48
4.4.1	Histórico e localização dos solos .....	48
4.4.2	Experimento.....	49
4.4.3	Análise estatística .....	50
4.5	Resultados e Discussão.....	51
4.5.1	Alterações do pH nos solos Latossolo Amarelo e Planossolo Háplico, com adição do resíduo URA .....	51
4.5.2	Distribuição de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo .....	52
4.5.3	Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo .....	54
4.5.4	Distribuição de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo.....	56
4.5.5	Distribuição de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico .....	58
4.5.6	Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico .....	60
4.5.7	Distribuição do Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico .....	62
4.6	Conclusões.....	65
5.	CONCLUSÕES GERAIS .....	66
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67
7.	ANEXOS .....	74

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Os metais pesados são considerados uma grande fonte de contaminação nos solos, pois são elementos estáveis no ambiente, não podendo ser degradados. Portanto, os estudos têm se concentrado no acúmulo dos mesmos no solo.

A poluição dos solos por metais pesados é um importante fator que afeta tanto o ciclo geoquímico desses elementos quanto a qualidade ambiental. Entretanto, nos últimos anos, a poluição do solo por esses elementos tem merecido especial atenção, sendo mundialmente reconhecida como um problema que pode representar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente.

O crescimento populacional das sociedades tem contribuído para o aumento da produção de resíduos que precisam ser descartados para dar lugar a novos bens de consumo, formando um ciclo de agressão ao ambiente. Sendo assim, o desenvolvimento de novos sistemas de gerenciamento de resíduos são desenvolvidos, dentre eles podemos citar: tratamentos biológicos, utilização agrícola e também na remediação de solos contaminados por metais pesados ou mesmo na inertização de resíduos Classe I.

A alteração das condições químicas de solos contaminados de forma a reduzir a solubilidade dos metais pode ser uma alternativa importante para a remediação das áreas afetadas por resíduos Classe I.

A hipótese deste trabalho foi: O resíduo URA causará a imobilização química de metais pesados em solos poluídos?

Diante desta situação, o trabalho tem por objetivos verificar a eficiência do resíduo URA (CSN) na remediação de solos contaminados por metais pesados, visando a melhoria da qualidade ambiental.



## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Metais Pesados

O termo metal pesado é largamente utilizado para identificar um grande grupo de elementos com densidade atômica maior que  $6 \text{ g cm}^{-3}$  e número atômico maior que vinte (Souza Junior, 2001). Esse termo engloba metais, semimetais e até não metais (Se), são elementos tóxicos, potencialmente nocivos à saúde humana, aos animais e as plantas, e ainda responsáveis pela poluição dos solos.

Alguns metais pesados são considerados essenciais do ponto de vista biológico. Entretanto, mesmo aqueles essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes do solo e da água (Tabela 1).

**Tabela 1.** Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns metais pesados.

Elemento	Função Biológica	Toxicidade Relativa <sup>(1)</sup>		Classificação de Risco 2003 (mg kg <sup>-1</sup> )
		Plantas <sup>(2)</sup>	Mamíferos	
Ag	Nenhuma conhecida	A (5-10)	A	218
Al	Pode ativar a desidrogenase succínica	M (50-200)	B	194
As	Nenhuma conhecida em animais Constituinte de fosfolipídios em algas e fungos	MA (5-20)	A	1
B	Constituinte do fosfogluconato	M (50-200)	B	-
Ba	Nenhuma conhecida	B (500)	A (solúvel)	110
Be	Nenhuma conhecida	MA(10-50)	A	38
Cd	Nenhuma conhecida	MA (5-30)	A(acumulativo)	7
Co	Essencial para mamíferos. Co-fator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N <sub>2</sub>	MA(15-50)	M	49
Cr	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em animal	MA (5-30)	Cr <sup>+6</sup> : A Cr <sup>+3</sup> : M	17 76
Cu	Essencial para todos os organismos. Co-fator em enzimas redox e no transporte de O <sub>2</sub>	MA(20-100)	M	141

**Tabela 1.** Função biológica, toxicidade para plantas e animais e classificação de risco à saúde humana de alguns metais pesados.

F	Fortalece os dentes em mamíferos	BM(50-500)	M	269
Fe	Essencial para todos os organismos. Co-fator em muitas enzimas e proteínas heme	B(>1000)	B	-
Hg	Nenhuma conhecida	A(1-3)	A(acumulativo)	3
Mn	Essencial para todos organismos. Co-fator em muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese	BM(300-500)	M	131
Mo	Essencial para quase todos organismos. Co-fator enzimático na fixação de N <sub>2</sub> e na redução de NO <sub>3</sub>	M(10-50)	M	-
Ni	Nenhuma conhecida em mamíferos. Parece ser essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.	MA (10-100)	M	51
Pb	Nenhuma Conhecida	M(30-300)	A (acumulativo)	2
Sb	Nenhuma conhecida	M(150)	A	230
Se	Essencial para mamíferos e algumas plantas	MA(5-30)	A	147
Zn	Essencial para todos organismos. Co-fator em muitas enzimas	BM (100-400)	BM	73

<sup>(1)</sup>Letras classificam a toxicidade como baixa (B), moderada (M) e alta (A). <sup>(2)</sup>Números entre parênteses denotam a concentração do elemento no tecido foliar (base seca) que indica a toxicidade em plantas. Fonte:McBride (1994), USEPA e ATSDR (ATSDR,2005)

Os metais pesados têm formas de comportamento ambiental extremamente diferenciados quando presentes em diferentes formas químicas. Essa característica é atribuída à estrutura atômica desses elementos, que são caracterizados por apresentarem orbitais d livres, agindo, portanto como aceptores de elétrons.

### 2.1.1 Fontes de metais pesados em solos

Os metais pesados estão presentes naturalmente em solos mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente, e o aumento em sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas. Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de metais pesados são: o intemperismo de rochas e a composição do material de origem, enquanto as fontes antropogênicas estão associadas, principalmente a mineração e beneficiamento de metais, aplicação de defensivos agrícolas e

fertilizantes, lodos de esgotos urbanos e, ou, industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuárias e resíduos de indústrias de beneficiamento químico (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Os minerais das rochas ígneas, denominados minerais primários, são formados sob elevadas pressões, num grande intervalo de temperaturas elevadas. As cristalizações tem início com a olivina, acima de 1300 K, e terminam com o quartzo, que se cristaliza em torno de 500 K (Best, 1982). Sob as condições encontradas na superfície terrestre (298 K e 0,1013 atm), esses minerais são termodinamicamente instáveis e suscetíveis a transformações químicas e físicas provocadas pelo intemperismo (Toledo et al., 2000). Na Tabela 2 são apresentados teores de alguns metais em minerais primários.

**Tabela 2.** Elementos e faixas de teores encontrados nos minerais formadores de rochas.

Mineral	Teor ( $\text{g kg}^{-1}$ )			
	> 10	1-10	0,1-1,0	< 0,1
Olivina		Ni, Mn	Ca, Al, Cr, Ti, P, Co	Zn, V, Cu, Se
Piroxênio		Ti, Na, Mn, K	Cr, V, Ni, Cl, Sr	P, Cu, Co, Zn, Li, Rb, Ba
Plagioclásio	K	Sr	Ba, Rb, Ti, Mn	P, Ga, V, Zn, Ni, Pb, Cu, Li
Anfibólio		Ti, F, K, Mn, Cl, Rb	Zn, Cr, V, Sr, Ni	Ba, Cu, P, Co, Ga, Pb, Li, B
Biotita	Ti, F	Ca, Na, Ba, Mn, Rb	Cl, Zn, V, Cr, Li, Ni	Cu, Sn, Sr, Co, P, Pb, Ga
Feldspato	K Na	Ca, Ba, Sr	Rb, Ti	Pb, Ga, V, Zn, Ni, Cu, Li
Muscovita		Ti, Na, Fe, Ba, Rb, Li	Cr, Mn, V	Zn, Sn, Cu, B, Ga
Quartzo			Cs, Ga	Fe, Mg, Al, Ti, Na, B, Ga, Ge, Mn, Zn

Fonte: Modificado de Smith & Huyck (1999).

As fontes antropogênicas contribuem com cerca de 96% (no caso do Pb) do total das emissões atmosféricas, além de serem responsáveis por adições tão altas quanto 1,16 milhões de toneladas de metais (como no caso do Pb) por ano a ecossistemas terrestres (Nriagu & Pacyna, 1988). Na Tabela 3 são apresentadas as principais fontes de contaminação por metais pesados.

**Tabela 3.** Adições globais de metais pesados ( $\text{Gg ano}^{-1}$ )

Fonte	As	Cd	Hg	Ni	Pb	Zn
Resíduos Agrícolas	0-6,0	0-3,0	0-1,5	6-45	1,5-27	12-150
Rejeitos Urbanos	0,09-0,7	0,88-7,5	0-0,26	2,2-10	18-62	22-97
Lodo de esgoto munic.	0,01-0,24	0,02-0,34	0,01-0,8	5-22	2,8-9,7	18-57
Resíduos Orgânicos	0-0,25	0-0,01	-	0,17-3,2	0,02-1,6	0,13-2,1
Resíduos de Manfat. de Metais	0,01-0,21	0-0,08	0-0,08	0,84-2,5	4,1-11	2,7-19
Queima de Carvão	6,7-37	1,5-13	0,37-4,8	56-279	45-242	112-484
Fertilizantes	0-0,02	0,03-0,25	-	0,2-0,55	0,42-2,3	0,26-1,1
Descarte de Produtos Comerciais	36-41	0,78-1,6	0,55-0,82	6,5-32	195-390	310-620
Deposição Atmosférica	8,4-18	2,2-8,4	0,63-4,3	11-37	202-263	49-135
Turfa	0,04-0,5	0-0,11	0-0,02	0,22-3,5	0,45-2,6	0,15-3,5

Fonte: Adaptado de Nriagu & Pacyna (1988)

### 2.1.2 Dinâmica dos metais pesados no solo

A fim de evitar práticas que possam colocar em risco a qualidade das plantas e do ambiente, é de fundamental importância conhecer os processos que controlam a solubilidade e o movimento de metais pesados no solo.

A disponibilidade desses elementos às plantas e aos microrganismos e ao ambiente em geral depende de sua presença na solução do solo, a qual é governada pela composição e pela reação do solo, pelas condições de oxirredução e pela cinética das reações, que dependem dos atributos do solo como pH, textura, CTC e temperatura, e de suas tendências para formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e adsorver aos minerais.

Nessas condições, o conhecimento dos princípios químicos que podem interferir na reação dos metais pesados auxilia o entendimento dos processos envolvidos na sua bio/geodisponibilidade.

O acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo ocorre de diferentes maneiras e com diversos níveis energéticos, os quais estabelecem maior ou menor reversibilidade de suas reações. Essas reações determinam a concentração do elemento que estará disponível na solução do solo imediatamente disponível aos sistemas biológicos.

#### a) Precipitação e dissolução

A atividade dos elementos na solução do solo é controlada pelo equilíbrio com as fases sólidas minerais relativamente insolúveis. Isso é particularmente verdade para metais catiônicos que precipitam como óxidos, hidróxidos, carbonatos fosfatos e, em condições anaeróbicas, como sulfetos.

Gases dissolvidos na solução também têm efeito marcante na dissolução/ precipitação de muitos elementos. Um exemplo bem conhecido é o da pressão de  $\text{CO}_2$ , que na solução do solo pode exceder em muito sua pressão na atmosfera, por causa dos processos respiratórios dos sistemas biológicos, bem como da vagarosa troca com o  $\text{CO}_2$  da atmosfera. O  $\text{CO}_2$  atmosférico dissolve-se na água, formando o ácido carbônico que é um ácido fraco, sendo a espécie aquosa  $\text{HCO}_3^-$  predominante entre pH 6,4 e 10,3. Em condições ligeiramente alcalinas e com teores altos de  $\text{CO}_2$ , a precipitação de carbonatos de metais divalentes pode ser significativa.

Diversos íons, como fosfato, sulfato, sulfito e carbonato podem interferir nas relações de solubilidade dos elementos metálicos, formando muitas vezes, precipitados muito pouco solúveis e diminuindo a concentração de íons em solução. Muitos metais divalentes formam fosfato.

Os sulfatos são muito solúveis e não persistem no solo, com exceção daqueles de regiões climáticas mais secas, onde se acumular principalmente na forma de gesso. Em solos submersos, o potencial de oxirredução pode ser suficientemente baixo para transformar sulfato em sulfeto, e muitos metais podem precipitar ao reagirem com esse ânion. Segundo Kittrick (1976), o Cu pode formar a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), e o Zn, a esfalerita ( $\text{ZnS}$ ).

#### b) Adsorção

Cátions, ânions e moléculas neutras são adsorvidos nas frações mineral e orgânica do solo. Esse é o processo mais importante relacionado à disponibilidade de elementos tóxicos. A adsorção controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo, exercendo, então, grande influência na absorção pelas raízes das plantas e na sua disponibilidade para o

ambiente. Ela difere da precipitação, uma vez que os metais ou ânions não formam uma nova fase sólida ligada à matriz. Diferentes mecanismos estão envolvidos na adsorção dos elementos, destacando-se a troca iônica (adsorção não-específica), a adsorção específica e a complexação com o material orgânico do solo.

### **c) Troca iônica**

A troca iônica, ou ligação eletrostática é relativamente fraca e pouco estável. Nessa reação, os elétrons não são compartilhados, e a água de hidratação permanece (Fontes & Alleoni, 2004). Os complexos formados são classificados como de esfera externa, e a adsorção é chamada de eletrostática. Como exemplo, pode-se citar cátions trocáveis, como Ca, Mg, K e alguns ânions, como carbonato, nitrato e cloreto (Cunha et. al., 1994).

Esse fenômeno tem certas características que merecem ser destacadas: é reversível ; é controlado pela difusão iônica; é estequiométrico, e na maioria dos casos, há preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência.

Pode acontecer de um íon com raio iônico hidratado grande seja retido com menor intensidade, enquanto outro íon com raio pequeno chega mais perto da superfície, sendo assim atraído mais fortemente, portanto preferencialmente adsorvido.

Íons com maior valência têm maior força de deslocamento, exceção feita ao  $H^+$ . Hellferich (1962) sugere a seguinte ordem de seletividade para alguns cátions:  $Pb^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Zn^{+2}$ .

A troca iônica é um mecanismo de pouca influência na disponibilidade dos metais pesados (Silviera & Sommers, 1977; Latterell et al., 1978), embora em algumas situações ela tenha sido apontada como um mecanismo importante (Wada & Abd-Elfattah, 1978, 1979; Camargo et al., 1989; Cunha et al., 1994 a, b). Muitos autores, por meio de técnica de espectrofotometria UV-visível e espectroscopia de ressonância de spin eletrônico, confirmaram que íons como  $Cu^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  e  $Cr^{+3}$  retêm sua esfera de hidratação interna e um grau de mobilidade rotacional alto nos lugares de troca da esmectita, o que evidencia que apenas forças eletrostáticas estão envolvidas na retenção (Clementz et al., 1973; McBride et al., 1975; McBride, 1979).

### **d) Adsorção específica**

A ligação co-valente, por sua vez, é uma reação mais íntima, que os elétrons são compartilhados e a água de hidratação não permanece. A adsorção é chamada de específica, e os complexos formados são chamados de esfera interna. Alguns exemplos são os ânions polipróticos, como o fosfato, silicato e possivelmente o sulfato e alguns metais pesados, como Cu, Pb, Cd, Zn e, possivelmente, Ni (Stumm & Morgan, 1981).

As superfícies de adsorção são óxidos de Fe, de Mn, de Al, aluminossilicatos não-cristalinos e mesmo arestas quebradas de argilominerais, que apresentam um tipo similar de sítio de adsorção, ou seja, um  $OH^-$  ou a molécula de  $H_2O$  com valência insatisfeita, ligada a um íon metálico da rede cristalina. Esse tipo de ligação, sempre com certo grau de covalência, é muito dependente de pH, é seletivo, apresenta baixa reversibilidade e é pouco influenciado pela concentração iônica do meio. Evidências sobre a ligação entre a superfície e o metal que distinguem adsorção específica de troca iônica incluem a liberação de dois  $H^+$  para cada  $M^{+2}$  adsorvido (Forbes et al., 1976) e as alterações nas cargas elétricas superficiais, como resultado da adsorção (Stumm & Morgan, 1981). Neste último caso, se for cátion, a tendência é torná-las mais positivas, e se for ânions, mais negativas.

A hidrólise do metal está relacionada com a adsorção específica; os metais mais capazes de formar complexos hidroxilados são adsorvidos em maior grau. De maneira geral, no caso dos elementos do grupo IIB e outros metais de transição da classificação periódica, a quantidade de carga elétrica no núcleo atômico é maior, e o tamanho iônico é menor que os dos alcalinos e alcalinos terrosos, de forma que sua polarizabilidade e a facilidade de deformação são comparativamente maiores. A estrutura da camada eletrônica é com o orbital d livre. Em consequência, a maioria de íons deste tipo pode formar complexos de esfera interna com ligantes, o que aumenta a estabilidade da ligação. Esses íons apresentam-se em solução em forma hidratada e são passíveis de sofrer hidrólise, formando cátions do tipo  $\text{MOH}^+$ . A hidratação leva à diminuição da quantidade de carga elétrica por íon, o que diminui a barreira energética que deve ser superada quando eles se aproximam.

A configuração do sólido adsorvente também tem papel fundamental na reatividade iônica, a qual depende do número e do tipo de grupos de valência não satisfeitos na superfície do sólido. Contrastando com as condições nos sítios de carga permanente, onde a adsorção se dá exclusivamente por troca iônica, os sítios dependentes de pH demandam a formação de complexos de superfície com certo grau de ligação co-valente (Schindler, 1981).

Nos sistemas naturais existem diferentes sítios que variam de muito específicos, em baixas concentrações, a sítios típicos de troca iônica em concentrações elevadas. Nesses sistemas, onde a proporção de sítios ocupados pelo metal ou pelo oxianion é baixa, se comparada com o total de sítios disponíveis, a adsorção específica é o processo controlador dominante do equilíbrio.

#### **e) Adsorção por substâncias húmicas**

Embora a ligação entre metal e matéria orgânica possa ser vista como troca iônica entre  $\text{H}^+$  de grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. Uma seqüência típica de seletividade tende a ser, em ordem decrescente:  $\text{Cu} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$  (Alloway, 1995). Essa seletividade é encontrada em diversas situações, entretanto ela pode variar em decorrência da natureza da matéria orgânica, do método usado para medir a ligação metálica e do pH do meio (Stevenson & Ardakani, 1972).

Os compostos orgânicos dissolvidos são importante componente da solução do solo e de processos químicos que ocorrem no ecossistema, seja aumentando a disponibilidade dos metais para as plantas, em certas circunstâncias, seja diminuindo sua toxicidade e alterando significativamente sua geodisponibilidade. Os compostos orgânicos que interagem com os metais são principalmente constituídos por dois grupos de compostos: uma sucessão de ácidos orgânicos com baixo peso molecular, como polifenóis, ácidos alifáticos, aminoácidos, ácidos cítrico, oxálico e málico (Hue et al., 1986; Fox & Comerford, 1990); e uma série de ácidos fúlvicos e húmicos.

A estrutura de muitos desses compostos ainda não é bem conhecida, porém seus grupos funcionais, especialmente os muito reativos com metais pesados, têm sido bem caracterizados (Stevenson, 1982). Eles incluem, em ordem decrescente de frequência e teor, os grupos carboxila, hidroxila fenólica e alcoólica, quinona, carbonil cetônico, amino e sulfidríla.

#### **f) Processos de oxirredução**

Muitos elementos existem em mais de um estado de oxirredução e são influenciados por reações que envolvem transferência de elétrons. Em sistemas naturais, o Se pode ser

encontrado como seleneto ( $2^-$ ), elementar (0), selenito (4) e seleniato (6). O As pode existir como arsina ( $3^-$ ), elementar (0), arseneto (3) e arseniato (5). O Hg pode ser encontrado na forma elementar (0), Hg (1) e Hg (2).

No solo, a atividade biológica pode afetar a solubilidade dos metais, alterando seu estado de oxidação, apesar desse processo ser de difícil avaliação (Davies, 1986). Admite-se que os processos redox no solo são intermediados por sistemas biológicos, porém esse pensamento não deve ser generalizado (McBride, 1989), embora seja importante. Para a reação intermediada por sistemas biológicos, o  $O_2$  é o principal receptor de elétron, mas na sua ausência outros constituintes podem funcionar como receptores, reduzindo-se. (Bohn et al., 1979) fornecem uma lista dos principais receptores de elétron no solo, na ordem de sua tendência para serem reduzidos a pH 7:  $O_2 > NO_3 > MnO_2 > FeOOH > SO_4 > H^+ > (CH_2O)_n$ .

Outro processo importante que determina a solubilidade de elementos é a capacidade dos óxidos de Mn (mais que os de Fe) de oxidarem diretamente o metal ou catalisarem sua oxidação pelo  $O_2$ , diminuindo sua solubilidade. Há diversos exemplos que mostram o fato de os óxidos de Mn interferirem na oxidação de Co (II) para Co (III) (Dillard & Schenck, 1986) e do Pb (II) para Pb (IV) (Hem, 1978), diminuindo a solubilidade.

Em geral, cátions de metais pesados são mais móveis em condições ácidas e o aumento do pH dos solos, usualmente diminui a sua biodisponibilidade. O pH funciona como um sinal indicador dos níveis de poluição de solos contaminados, principalmente por metais pesados (Sadovnikova e Zyrin, 1986).

### **2.1.3 Extração química seletiva de metais pesados**

O fracionamento de formas de metais pesados é uma técnica que tem sido utilizada para definir a proporção do metal associado a cada componente da fase sólida. A seqüência de extração geralmente começa do menos para o mais agressivo reagente (Beckett, 1989).

#### **a) Fração solúvel em água**

A fração solúvel em água é a primeira a ser quantificada. É empregada a água purificada, destilada ou deionizada, utilizando várias relações solo: solução e diferentes tempos e modos de agitação. Quando, já se sabe que o solo apresenta baixas concentrações na solução, alguns autores recomendam a supressão dessa fração, porque geralmente há problemas na dosagem e os resultados são bem variáveis, como aconteceu nas determinações de Mn e Zn (Muraoka et al., 1983 a, b; Valadares & Camargo, 1983).

Por outro lado, quando o solo apresenta teores elevados de um determinado metal, torna-se importante determinar as espécies iônicas presentes na solução do solo, como no trabalho de Sims & Patrick (1978).

#### **b) Fração trocável**

Até recentemente, os extratores salinos eram pouco utilizados em esquemas de fracionamento de metais pesados em solos, por causa da sua baixa capacidade de extração, porém, com a introdução de novas técnicas instrumentais, mais sensíveis à detecção de baixas concentrações, o uso dessas soluções tornou-se mais rotineiro.

Diversas soluções salinas, tamponadas ou não a vários valores de pH, são utilizadas para extração de metais dos sítios de troca iônica do solo. Os cátions mais comumente empregados nos esquemas de fracionamento são o  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  e  $NH_4^+$ , usualmente nas concentrações entre 0,5 e 1 mol  $L^{-1}$ . Íons divalentes geralmente têm maior força de deslocamento que os monovalentes. Os ânions mais empregados são:  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $CH_3COO^-$ .

O CI apresenta a vantagem de não causar mudança apreciável no pH ou não afetar as outras frações. No entanto o CI é um ânion complexante mais forte que o  $\text{NO}_3^-$ , e por essa razão, sais de  $\text{NO}_3^-$  muitas vezes têm sido preferidos (Shuman, 1991).

### **c) Fração carbonatada**

A fração carbonatada está mais presente em solos alcalinos que apresentam carbonato de cálcio, e, ou, de magnésio, os quais podem reagir com o metal. Para determinação dos metais associados a essa fração são usados ácidos que dissolvem os carbonatos (Garcia Delgado et al., 1996). Entretanto, deve-se ter o cuidado de não usar ácidos muito fortes, que poderão também atacar os silicatos.

### **d) Fração sorvida e orgânica**

Na determinação dessa fração pode ser empregado o ácido acético 2,5 cL  $\text{L}^{-1}$ , que foi utilizado por McLaren & Crawford (1973) para quantificação do Cu supostamente de sítios associados aos óxidos e recomendado para quantificação de outros metais.

A escolha dos reagentes para quantificação de metais da fração orgânica é difícil porque a maioria deles extrai, também, os metais associados a outras frações.

Bascomb (1968) foi um dos primeiros a sugerir o uso de  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  para extração de metais da fração orgânica. O pirofosfato complexa os cátions, que estabilizam a matéria orgânica, causando a sua dispersão. Conforme Chao (1984), o pirofosfato não dissolve sulfetos: contudo, a principal crítica ao uso desse reagente é que ele solubiliza toda ou parte dos óxidos de Fé amorfos (Shuman, 1982).

É também comum utilizar quelantes para determinar os metais ligados à matéria orgânica. Conforme Grimme & Wiechman (1969), citados por Shuman (1991), a adição de EDTA ao NaOH causou aumento de extração de Fe orgânico sem, contudo, atacar o Fe inorgânico. Shuman (1983) adicionou DTPA ao NaClO para quelatar os metais liberados, mas verificou que o DTPA dissolveu metais associados aos óxidos de ferro.

### **e) Fração residual**

Os silicatos e outros minerais resistentes que permanecem são retirados pela digestão, usando os ácidos HF,  $\text{HNO}_3$ , HCl, ou  $\text{HClO}_4$ , geralmente em misturas, colocados em recipientes de plásticos resistentes abertos ou sob pressão. O ácido fluorídrico tem a capacidade de digerir os silicato, liberando os metais ocluídos na sílica. A sua principal limitação deve-se às queimaduras provocadas quando em contato com a pele, exigindo-se uma manipulação bastante cautelosa. Além disso, o ânion fluoreto ataca a vidraria e interfere nas determinações dos metais, devendo ser eliminado. A água-régia ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  na proporção 1:3 v/v) é uma mistura fortemente oxidante e tem a capacidade de dissolver até os metais nobres, porém não digere totalmente os silicatos. A capacidade de recuperação dos metais nesta fração irá depender do tipo de amostra e da combinação de ácidos usados. Usando digestão com  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  concentrados na proporção 9:1 (v/v), Sinex et al. (1980), citados por Shuman (1991), observaram adequada recuperação de metais em amostras de sedimentos de rios que receberam efluentes industriais.

## **2.1.4 Cádmi**

O cádmio é um elemento que faz parte do Grupo IIB. O estado de oxidação natural do cádmio é  $\text{Cd}^{+2}$ . Possui coloração azulada e é dúctil. Apresenta covalência moderada e alta afinidade pelos grupos sulfetos, o que leva a um aumento de sua solubilidade em lipídeos, sua bioacumulação e toxicidade.



O cádmio no organismo pode substituir o zinco em reações, desativando certos complexos enzimáticos (Moore e Ramamoorthy, 1984).

Este metal ocupa 67º lugar em abundância na crosta terrestre. Devido a sua posição na série eletroquímica, é deslocado da solução  $\text{CdSO}_4$  pela adição de zinco metálico.

No ambiente aquático, o cádmio é oxifílico e sulfofílico. Muitos tipos de matéria orgânica, como açúcares, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos hidroxílicos de natureza aromática e alifático complexam o referido metal. Nas águas naturais o cádmio é encontrado principalmente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão. A sua adsorção ao sedimento aumenta com o aumento do pH e a partir de um pH maior ou igual a 7,0 praticamente todo metal é adsorvido.

O cádmio é usado principalmente como proteção contra a corrosão (galvanoplastia), para cobrir metais em porcas e parafusos. Encontra também aplicação na produção de ligas, fusíveis solda rápida, pilhas recarregáveis, varas de regulação para reatores atômicos, fotômetros, pigmentos entre outros.

### 2.1.5 Chumbo

O chumbo é um elemento do Grupo IVB, e suas formas estáveis são  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Pb}^{+4}$ . Ocorre na crosta terrestre em uma concentração aproximada de  $16 \text{ mg kg}^{-1}$  em vários minerais, sendo que o mais importante é a Galena ( $\text{PbS}$ ), mas ocorre também como Anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) e Gerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) (Ohliweiler, 1972).

O chumbo é conhecido pela humanidade a mais de 5000 anos, e sua toxicidade já foi relatada por estudiosos gregos e árabes. A intoxicação por chumbo ocorria primeiramente entre a nobreza romana em decorrência do uso de vasilhames de chumbo para tempero de alimentos e armazenagem de vinhos. (Hammond et.al.1986).

Em ambientes aquáticos, com pH acima de 6,0, ocorre formação de  $\text{PbOH}$ . No sedimento, a adsorção de chumbo ocorre principalmente devido ao seu conteúdo orgânico e ao tamanho das partículas.

Em casos de poluição extrema o chumbo se acumula nos peixes e em outros organismos (Moore e Ramamoorthy, 1984).

Do ponto de vista de toxicidade crônica ao homem, a administração cotidiana de 1mg de chumbo é suficiente para determinar a intoxicação por chumbo (Fatma, 1981).

Uma vez absorvido o chumbo passa à corrente sanguínea e mais de 95% fica ligado aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade e redução do tempo de vida das células.

O chumbo possui grande afinidade por ossos, bioacumulando-se com o tempo de exposição. A quantidade máxima que o homem pode suportar em seu organismo normalmente é estimada em 165 mg, todavia, já foi detectada, em trabalhadores sujeitos à exposição contínua, a quantidade de 566 mg. A meia-vida desse metal, no organismo humano, varia de dias a anos e sua excreção é feita principalmente por via urinária.

A intoxicação dos adultos manifesta-se por anemia, irritação excessiva, constipação, cegueira noturna, cólicas e excesso de urina. Os sintomas em crianças incluem irritabilidade, perda do apetite, vômitos ocasionais, dor abdominal intermitente e constipação. Níveis maiores que  $0,8 \text{ mg L}^{-1}$  no sangue foram considerados como sendo uma evidencia de intoxicação.

Para a Organização Mundial de Saúde (OMS) a dose semanal máxima tolerada por um adulto é de 3 mg.

O chumbo é usado na fabricação de baterias, munição, como antidetonante na gasolina, na preservação de madeira, em tintas, em secantes para tintas, brinquedos, canos, indústria petrolífera, em óleos lubrificantes, entre outros (Mahan, 1995).

### 2.1.6 Zinco

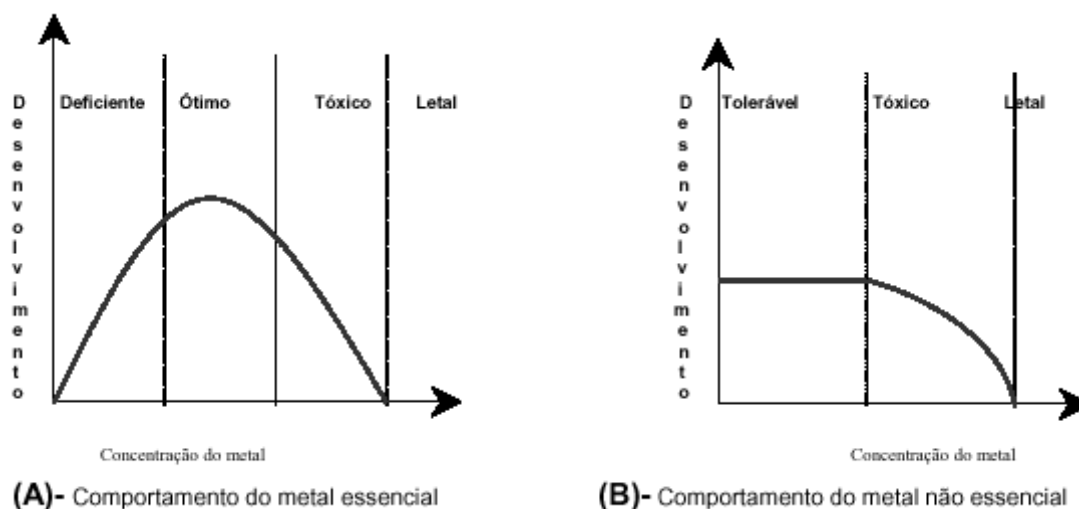
O zinco faz parte do Grupo IIB e tem a habilidade de formar complexos com a amônia, aminas e os cianetos. O zinco de origem industrial, tanto urbano como agrícola, é encontrado usualmente na natureza na forma de sulfetos ou associado a sulfeto de outros metais, principalmente Pb, Cd, Cu e Fe (Russel, 1994).

Sendo um ácido intermediário entre forte e fraco, o zinco forma complexos com bases fortes e bases fracas. O zinco hidrolisa em pH de 7,5 e forma  $Zn(OH)_2$  em pH 8,0. No sedimento está principalmente associado aos óxidos de ferro e manganês. Em pH 6,5 complexa com a matéria orgânica e com os minerais em suspensão.

São conhecidos os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes e certos tipos de algas. Contudo, são escassas as experiências com outros organismos aquáticos. No ambiente aquático a toxicidade do zinco é alterada por fatores ambientais como dureza, oxigênio dissolvido e temperatura (Moore e Ramamoorthy, 1994).

Segundo CETESB (1996), a faixa de concentrações consideradas crônicas para os peixes varia de 26 a  $1368 \mu\text{g L}^{-1}$ , causando alterações fisiológicas e morfológicas, como o enfraquecimento generalizado, atingindo a maioria dos órgãos, e as brânquias o que retarda o crescimento e maturidade.

Para o homem, o zinco funciona como um elemento essencial e necessário ao metabolismo, acumulando-se no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático e no líquido seminal. Na figura 1 pode ser observado o comportamento do metal essencial.



**Figura 1.** A) Comportamento do metal essencial no desenvolvimento de organismos. B) Comportamento do metal não essencial nos organismos. (Martin e Sigel, 1980).

Seu conteúdo nos tecido varia de 10 a  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Segundo a UESPA (1976), uma criança na idade pré-escolar necessita de uma dose média diária de  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  corpóreo. Sua deficiência provoca o retardo no crescimento.

O zinco é utilizado na metalurgia (fundição e refinação), na produção de óxido de zinco, produtos químicos, remédios, inseticidas, tintas, cerâmica, cosméticos, fertilizantes e em indústrias gráficas (foto-impressão) (Mahan, 1995).

As faixas normais de concentrações em solos e plantas para zinco é respectivamente, 10 a 300  $\mu\text{g g}^{-1}$  e de 15 a 200  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Brady, 1989 e Branco, 1996). Segundo Singh e Steinnes (1995) a concentração típica desse metal no solo encontra-se na faixa 10 a 300  $\text{mg kg}^{-1}$  de zinco.

## 2.2 Resíduos

Sólidos ou semi-sólidos que resultam de atividades da comunidade, de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d' água, ou exijam para isto soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (ABNT, 1987 a:1).

É importante destacar que não há uma única definição de resíduo a nível mundial, havendo diferenciação nas diversas legislações.

### 2.2.1 Classificação de resíduos

#### a) Classificação quanto à origem

**Resíduos Urbanos:** são produzidos nas residências e nos estabelecimentos comerciais excluídos os serviços de saúde e as indústrias. Até a poucos anos, os resíduos domiciliares eram considerados como de pequeno risco para o ambiente. Atualmente, seja pela introdução de novos produtos na vida moderna, seja pelo maior conhecimento dos impactos de determinados materiais no ambiente ou pela quantidade crescente dos mesmos, considera-se que os resíduos sólidos domiciliares representam uma ameaça à integridade do ambiente e contêm produtos que podem ser classificados como perigosos.

**Resíduos Industriais:** resultantes dos processos de produção industrial podem ser apresentados nas formas de cinzas, lodos, óleos, metais, vidros, plásticos, orgânicos dentre outras.

**Resíduos Hospitalares ou de Serviços de Saúde:** são produzidos pelas atividades de unidades de serviços de saúde (Hospitais, Ambulatórios, Postos de Saúde). Incluem resíduos infectantes como, culturas, vacinas vencidas, sangue, etc; resíduos especiais, rejeito radioativo, resíduos farmacêuticos e resíduos químicos; e resíduos comuns, das áreas administrativas, das limpezas de jardins.

**Resíduos de Atividades Rurais:** provenientes de atividades agrosilvopastoris incluindo os insumos utilizados nestas atividades.

**Resíduos de Serviços de Transporte:** decorrentes da atividade de transporte, como de portos, aeroportos, terminais rodoviários, ferroviários dentre outros.

**Resíduos Radioativos:** materiais resultantes de atividades humanas que contenham radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados de acordo com a norma da comissão nacional de energia nuclear – CNEN, e que seja de reutilização n imprópria ou não prevista.

## **b) Classificação quanto à periculosidade**

Periculosidade de um resíduo é definida como, característica apresentada por um resíduo que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar:

- Risco à saúde pública, provocando ou acentuando de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças;
- Risco ao ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. (ABNT, 1987 a:2).

Sendo assim os resíduos podem ser classificados em função da sua composição, segundo a Norma 10.004 da ABNT, como:

**Resíduos Classe I** – Perigosos: apresentam inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, oferecendo risco à saúde.

Resíduos Classe II – Não Perigosos:

**Resíduos Classe II A**- Não Inertes: poder ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou na solubilidade em água.

**Resíduos Classe II B**- Inertes: são aqueles que quando submetidos à teste de solubilização, conforme ABNT 10006/04, não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água.

A preocupação com os resíduos e com os riscos potenciais de sua disposição inadequada no ambiente é recente e resultou dos enormes problemas decorrentes desta prática. Apesar disso, a contaminação química, causadora de graves danos à saúde humana, às estruturas genéticas e de reprodução humana e ao ambiente, ainda ocorre atualmente em algumas das mais importantes áreas industriais do mundo.

### **2.2.2 Controle de resíduos**

No controle de resíduos é necessário seguir uma hierarquia:

- a)em primeiro lugar é necessário verificar se não será possível evitar a produção do resíduo, por exemplo, utilizando produtos fabricados de forma diferente, ou prolongando o tempo de vida útil do produto.
- b)em segundo lugar é necessário verificar se não é possível encontrar uma nova serventia para esse produto, em que grande parte das suas propriedades ainda possam ser rentabilizadas, por exemplo, de um pneu que seja recauchutado; grande parte dos materiais usados para sua fabricação e toda a tecnologia vão ser aproveitados, apenas se acrescentando a borracha gasta durante o seu primeiro ciclo de vida.
- c)finalmente quando não é possível aproveitar grande parte do valor do produto podemos tentar a terceira alternativa, ou seja, aproveitar a matéria prima que o constitui, em alguns casos para fabricar produtos idênticos, como no caso do uso de sucatas de aço para produzir perfis e chapas com características similares ao do produto original. Neste caso estamos perante uma operação que atualmente se denomina reciclagem.

Os três princípios constituem a conhecida sigla dos 3 rs: reduzir, reutilizar e reciclar.

A prevenção à poluição refere-se a qualquer prática que vise à redução e/ou eliminação, seja em volume, concentração ou toxicidade, das cargas poluentes na própria fonte geradora. Inclui modificações no processo ou procedimentos, reformulação ou

replanejamento de produtos e substituição de matérias primas e substâncias tóxicas que resultem na melhoria da qualidade ambiental (Figueiredo et al., 2000).

### **2.2.3 Tratamento de resíduos**

Os resíduos apresentam hoje uma grave ameaça à vida no planeta por duas razões: a quantidade produzida é maior do que os espaços disponíveis para depositar os resíduos e quase todas as substâncias químicas comercializadas são potencialmente danosas à saúde humana. De modo geral, os resíduos resultam de atividades produtivas industriais ou de sistemas de tratamento de diversas origens, podendo se apresentar nas formas sólida, semi-sólida, líquida e gasosa.

Os processos de tratamento têm como objetivo submeter o resíduo a reações físicas, químicas ou biológicas para fazer com que o mesmo perca suas características de periculosidade, promover uma redução de volume ou mudança de alguma propriedade física ou química.

Alguns tratamentos realizados:

- Tratamento Físico

Este tratamento consiste na separação e redução do volume por processos físicos. Dentre as técnicas utilizadas como tratamento físico tem-se: adensamento, desaguamento, leitões de secagem, filtração, centrifugação e adsorção. As principais vantagens deste processo é o funcionamento simples, com o custo de manutenção relativamente baixo, apesar do investimento inicial elevado. Entretanto, ele apresenta algumas limitações, como não reduzir a toxicidade do resíduo, e também não é aplicado para resíduos com alta concentração de sólidos.

- Tratamento Químico

Consiste na separação e redução de volume e toxicidade. As principais técnicas são: precipitação, oxidação, redução, co-processamento, incineração, recuperação eletrolítica e gaseificação.

- Tratamento Físico-químico

A inertização é um processo químico que transforma resíduos das classes I e II A em um resíduo inerte. Isto significa que o resíduo continua contendo metais pesados, mas em um estado insolúvel e não lixiviável. O encapsulamento e a neutralização também são técnicas que utilizam a combinação dos processos físicos com os químicos. Esta técnica consiste na estabilização ou imobilização de resíduos perigosos transformando-os em materiais menos poluentes através da adição de aglomerantes ou através de processos físicos.

- Tratamento Biológico

Consiste na redução da toxicidade, através de técnicas biológicas, sendo mais comuns o land-farming, a digestão anaeróbica, a compostagem, e mais recentemente o uso de plantas enraizadas.

### **2.2.4 Disposição final de resíduos**

O crescimento populacional das sociedades tem contribuído para o aumento da produção de resíduos que precisam ser descartados para dar lugar a novos bens de consumo, formando um ciclo de agressão ao ambiente. Considera-se a disposição do lixo como a etapa final deste ciclo, em que os produtos mobilizados pelo homem para satisfação de suas necessidades são devolvidos ao ambiente de onde vieram (Pinto, 1979).

A incineração de resíduos sólidos industriais é uma alternativa para redução do seu volume, sendo bastante discutida. Os que a defendem consideram que é uma forma de eliminar possíveis riscos para a saúde pública, enquanto os que a combatem argumentam que a má operação dos incineradores pode ser uma nova fonte de poluição / contaminação atmosférica (gases e material particulado).

A disposição dos resíduos em aterros industriais é muito utilizada, pois essas grandes escavações no terreno armazenam grande volume desse material. Contudo, os aterros sanitários precisam ser construídos e operados com grande segurança, para que não ocorra contato do material com o solo ou percolação de líquidos para o aquífero livre.

As áreas destinadas a receber resíduos sem, contudo, terem uma infra-estrutura capaz de evitar os problemas oriundos desta atividade terão o uso futuro comprometido. Serão responsáveis pela degradação ambiental das regiões sob sua influência. Dentre os problemas decorrentes da disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos e industriais, podem-se destacar poluição do ar, poluição das águas superficiais e subterrâneas, poluição do solo e desequilíbrio ecológico.

Sendo assim, é fundamental dos pontos de vista político, econômico e principalmente ambiental o desenvolvimento de novos sistemas de gerenciamento de resíduos, como exemplo podemos citar: tratamentos biológicos, utilização agrícola dentre outras. Contudo para isto e faz necessário conhecer as características físico-químicas e microbiológicas dos resíduos, bem como sua composição qualitativa e quantitativa.

## **2.3 Técnicas de Remediação de Solos Contaminados por Metais Pesados**

Para recuperação de um determinado solo é necessário um completo entendimento das propriedades do solo e dos fatores de deterioração. A remediação consiste na melhoria ou recuperação de solos prejudicados e poluídos. Entende-se por remediação as práticas de contenção química, obras de engenharia e biorremediação. A remediação pode ser “in situ” ou “ex situ”.

### **2.3.1 Contenção química**

Segundo Cullinane et al., (1986) esta técnica refere-se ao processo de limitar a solubilidade ou mobilidade do contaminante com ou sem mudança ou melhoria nas características físicas do resíduo. As vantagens da técnica de estabilização são que os adsorventes são baratos e a lixiviação dos contaminantes é grandemente reduzida. Por outro lado, certos adsorventes podem ser tóxicos para a atividade biológica (plantas e microrganismos).

Esta técnica baseia-se na aplicação de agentes que possuem o potencial para complexar e imobilizar metais pesados.

Dentre os produtos utilizados como inertizantes, tem-se:

**Carbonatos** – A aplicação de carbonato de cálcio no solo tem efeito direto e indireto na solubilidade de metais, o efeito direto ocorre através das interações de superfície e o indireto através do efeito do pH em outros constituintes do solo (Pappadopoulus & Rowell, 1988).

**Matéria orgânica** – Os resíduos orgânicos têm sido bastante usados na recuperação de áreas contaminadas com metais pesados. A importância da matéria orgânica se deve ao fato de a mesma atuar na diminuição da solubilidade dos metais. As cargas negativas dos colóides orgânicos são dependentes do pH. Estes colóides apresentam cargas negativas sob

condições extremamente ácidas. Em condições alcalinas, ocorre um aumento de sítios com cargas negativas e, conseqüentemente a capacidade adsortiva do húmus para metais pesados.

Stevenson & Ardakani (1977), mostraram que os ácidos húmicos e fúlvicos poderiam formar complexos solúveis e insolúveis em cátions polivalentes, porém, devido ao relativo baixo peso molecular e grande profusão de grupos ácidos, os complexos com ácidos fúlvicos seriam mais móveis.

Foi observado que com a adição de lodo de esgoto enriquecido com Zn, Cd e Pb aos solos, compostos orgânicos solúveis formaram complexos com os metais, principalmente com zinco e cádmio, determinando teores consideráveis destes metais na fração solúvel em água (Oliveira et al., 2003).

Harter & Naidu (1995) determinaram que ocorreu um acréscimo na mineralização da matéria orgânica com o aumento do pH em 15 solos, e a complexação de  $Hg^{2+}$  em matéria orgânica dissolvida reduziu significativamente a adsorção de Hg nos solos.

Diversos constituintes orgânicos do solo, como aminoácidos, ácidos mono, di e tricarbônicos, polifenóis, podem reagir com os diversos elementos, entretanto devido a maior porcentagem dos ácidos fúlvicos e húmicos na matéria orgânica humificada do solo, a contribuição deles na complexação dos elementos é maior (Camargo, 1997).

A reatividade química das substâncias húmicas pode ser medida obtendo-se o valor da acidez total das moléculas, definida principalmente como a soma de grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes (Canellas et al., 1999). Stevenson (1994), afirmou que combinações de metal e matéria orgânica insolúvel associadas aos ácidos húmicos são mais estáveis que as com os ácidos fúlvicos que dão origem a complexos mais solúveis em água.

**Zeólitas** - São aluminossilicatos cristalinos, naturais ou sintéticos, podendo realizar a despoluição e remediação de solo contaminado. O uso das mesmas é dependente da capacidade de troca iônica e seletividade da zeólita em relação aos poluentes. A capacidade de troca iônica se origina pela substituição isomórfica de átomos de silício da estrutura cristalina por átomos trivalentes de alumínio, produzindo uma carga negativa na estrutura, a qual é compensada por cátions que são adsorvidos. Uma alta capacidade de troca iônica corresponde a zeólitas de baixa relação  $SiO_2/Al_2O_3$ . Essa propriedade de troca iônica também é manifestada por sua estrutura microporosa, que ao se desidratar, formam uma estrutura porosa que permitem a troca iônica.

García-Sanchez et al. (1999), avaliando o potencial de diferentes materiais na adsorção de metais pesados no solo, concluiu que as zeólitas foram mais eficientes na imobilização de Zn, Cd, Mn e Co. Essa eficiência não foi somente devido a CTC, mas também pela redução da acidez do solo. Andrews et al., (1991), avaliaram a remoção de metais pesados como Cu, Zn, Cd, Ni, Mn e Fe por zeólitas sódicas. Os resultados demonstraram que a eliminação dos metais se verificou principalmente por troca com íons  $Na^+$ . Essa troca iônica se fundamenta principalmente pelo aumento de  $Na^+$  e ligeiramente de  $K^+$  na solução do solo, como prova da troca desses cátions com metais pesados. A remoção de metais pesados foi lenta, mas efetiva, apresentando os melhores resultados para Cu, Zn e Cd (99,91%) e para Mn (60%).

Em contraposição ao caráter reversível de troca observado para um grande número de metais pesados, os estudos realizados por Loizidou et al., (1992) sobre a remoção de  $Cr^{3+}$ , por troca iônica, usando diferentes zeólitas naturais, mostrou que a adsorção desse metal é irreversível.

Rebedea et al., (1998) utilizando três zeólitas sintéticas 4A, P e Y na remediação de solos contaminados por metais pesados, observaram que as mesmas apresentaram um

potencial promissor na redução da fitotoxicidade dos metais pesados em solos poluídos. Elas atuaram pela formação de um complexo estável zeólita-metal prevenindo a transferência do metal contaminante da matriz do solo para a solução do solo e por essa razão prevenindo também a sua entrada na cadeia alimentar via tomada pelas plantas. O efeito das zeólitas sobre a biodisponibilidade dos metais pesados em solos poluídos tem sido determinado usando plantas indicadoras em casa de vegetação, e os estudos termodinâmicos controlados têm sido usado para entender o mecanismo de redução da toxicidade do metal utilizando-se zeólitas.

**Fosfatos** - O uso de fosfato tem sido mostrado eficiente na redução da toxicidade e mobilidade de metais pesados, principalmente o Pb, através da formação de piromorfitas (Cunningham & Berti, 2000), que são compostos de menor solubilidade. Baseado na baixa solubilidade desse composto, um número considerável de estudos envolvendo fosfatos foram conduzidos visando à estabilização de Pb. Ma et al., (1993) investigaram o uso de apatita na imobilização *in situ* de Pb em solos e resíduos contaminados.

A hidroxiapatita (HA) tem sido um aditivo promissor para imobilizar os metais pesados em solos poluídos, muitos estudos têm sido desenvolvidos para entender o mecanismo desta imobilização. Segundo Boisson et al., (1996) alguns mecanismos têm sido propostos concernentes a imobilização de outros metais por este imobilizador, sendo eles: Processos de troca iônica na superfície da hidroxiapatita, complexação de superfície e substituição do Ca na hidroxiapatita por outros metais durante a recristalização (coprecipitação).

Mesquita (2002) observou que a adição de fosfato de potássio não alterou de forma significativa a distribuição de Zn, Cd e Pb nas diferentes formas químicas, nos solos LV e PV, tratados com lodo de esgoto.

Chlopecka e Adriano (1996) citado por Boisson (1996) mostraram que a adição da apatita (0,4% por peso) para solos poluídos com Zn, Cd e Pb aumentou o rendimento e diminuiu o conteúdo de Zn, Cd e Pb em plantas de milho (*Zea Mays*) com três semanas de idade, nos tecidos maduros (raízes, folhas jovens, folhas velhas, caules e grãos) e em cevada (*Hordeum vulgare*).

A adição de hidroxiapatita para um solo contaminado com Zn, Pb, Cu e Cd, resultou em um decréscimo na quantidade trocável desses metais. O crescimento de duas espécies de plantas (milho e feijão) aumentou depois da adição da hidroxiapatita. A melhor resposta de crescimento foi obtida depois da adição de 1% da hidroxiapatita. No milho ocorreu uma redução gradual nos níveis de Zn, Pb, Cu e Cd, com o aumento da aplicação das taxas de hidroxiapatita (Boisson et al. 1999).

**Calcita** - A calcita sintética foi utilizada na imobilização de contaminantes inorgânicos tais como Cd, Cu, Pb, As e Se em soluções aquosas (Proosdij, 1995).

Vários resíduos industriais têm sido considerados como amenizantes por apresentar um potencial na remediação de solos contaminados, como exemplo, temos o resíduo da bauxita que foi utilizado na fixação *in situ* de metais pesados, em dois solos contaminados, um foi contaminado por atividades industriais e o outro pela aplicação de lodo de esgoto. Segundo Lombi et al.,(2002), o resíduo da bauxita é considerado um amenizante com potencial para fixar os metais pesados, ele tem sido utilizado em Western na Austrália para diminuir a exportação dos nutrientes principalmente P e aumentar a produtividade agrícola. Lombi et al.(2002) utilizaram o resíduo da bauxita para tratar uma enseada contaminada com Cd e Zn, e mostraram que o resíduo da bauxita poderia reduzir a mobilidade e disponibilidade do metal.



**Óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn** – Representam papel importante na adsorção de metais no solo. Alloway et al., (1985) mostraram que um solo alagado freqüentemente com menores conteúdos de óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos de Fe e Mn em relação a solos livremente drenados, apresenta menor capacidade adsorptiva e concentrações mais elevadas de cádmio disponível relativamente superiores.

Kinniburgh et al., (1976) mostraram que o poder adsorvente dos hidróxidos era menor que o das argilas, sendo maior para a montmorilonita, segundo pela illita e caulinita.

Oliveira et al., (2003) encontraram que os compostos inorgânicos de ferro e manganês, incorporados ao solo com o lodo de esgoto (entre 20 e 80 t ha<sup>-1</sup>), interferiram sensivelmente na adsorção dos metais pesados em estudo, sendo que a maior parte de cádmio (51 a 71% no solo LV; 35 a 75% no solo PV), zinco (de 47 a 60% no solo LV; 45 a 51% no solo PV) e chumbo (70 a 91% no solo LV; 84 a 90% no solo PV) estiveram associados à fração extraível com hidroxilamina.

Os sítios superficiais dos óxidos são também responsáveis pela adsorção de ânions (por exemplo, o fosfato) e cátions metálicos, e que esses sítios têm uma alta densidade na superfície de óxidos e aluminossilicatos pobremente cristalinos. A adsorção depende então, do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do adsorvente (McBride, 1989). A adsorção de metais pesados por óxidos de Fe e Al, acontece em duas etapas: uma rápida, na superfície de troca ou de adsorção, seguida por um processo lento e contínuo de adsorção.

### 2.3.2 Obras de engenharia

A remediação baseada em obras de engenharia representa um gasto significativo para muitas indústrias e agências governamentais. Como estratégias de engenharia são utilizadas: construção de coberturas, compactação do solo, galerias e cortinas de isolamento hidráulico, soil flushing, soil washing, eletrocinética, separação pirometalúrgica.

**“Soil flushing”** - Trata-se de uma técnica de lavagem e extração química *in situ* que acelera a mobilidade de contaminantes de solos poluídos para recuperação e tratamento. Nesta técnica o solo é lavado e o fluído extraído do mesmo é tratado para posterior devolução para o solo. Para extração dos contaminantes do solo, pode-se usar água, ácidos (ácido acético) e bases diluídas, agentes quelatantes (EDTA ou DTPA) e complexantes. A eficiência da extração depende da condutividade hidráulica do solo, da solubilidade dos poluentes e se os mesmos foram originalmente solubilizados na água ou não, (Mulligan et al., 2001). Esta técnica geralmente é aplicada para contaminantes com solubilidade >1mg kg<sup>-1</sup> (Cunningham e Berti, 1993).

**“Soil washing”** - Trata-se da remoção e lavagem do solo, é uma técnica *ex situ*, onde os metais pesados podem ser removidos do solo usando vários reagentes adicionados ao solo. Estes reagentes são ácidos inorgânicos tais como: sulfúrico e hipoclorídrico com pH menor que 2, incluindo ácido acético e cítrico com pH não inferior que 4, agentes quelatantes são também utilizados tais como ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e nitrilotriacetato (NTA), (USEPA, 1991). O solo limpo pode então ser devolvido para o local original. Segundo Hinsenveld et al., (1990) apud Mulligan et al., (1999), os solos com conteúdo de argila e matéria orgânica menor que 10-20% são efetivamente mais passíveis de serem remediados com esses extratores, assim como maior quantidade de poluentes orgânicos e inorgânicos são removidos.

**Eletrocinética** - O processo de eletrocinética envolve uma baixa passagem de corrente elétrica entre um catodo e um anodo encaixado nos solos. Íons e pequenas partículas carregadas eletricamente em adição com a água são transportados entre os eletrodos. Segundo

Smith et al., (1995) apud Mulligan et al., (1999a) os metais podem ser removidos pela eletroquímica ou precipitação (co-precipitação) nos eletrodos, usando resina de troca iônica ou recuperando os metais pelo bombeamento do resíduo para a superfície.

**Separação pirometalúrgica** - Processos pirometalúrgicos usa forno de altas temperaturas para volatilizar os metais em solos contaminados. Temperaturas de 200-700°C são usadas para evaporar os contaminantes. Depois da volatilização, os metais são então recuperados ou imobilizados. Este método é mais aplicado para mercúrio desde que ele seja facilmente convertido para formas metálicas em altas temperaturas. Outros metais incluindo chumbo, arsênio, cádmio e crômio podem requerer um pré-tratamento com redução ou fluxo de reagentes para participar na fundição e prover um mecanismo uniforme. Este tipo de tratamento é usualmente realizado fora do sítio, é mais aplicável para solos altamente contaminado (5-20%) onde o metal recuperado é útil e proveitoso.

### 2.3.3 Biorremediação

A biorremediação consiste no uso de agentes biológicos e processos para reduzir a contaminação ou para limpar o solo e águas poluídos por substâncias perigosas à saúde humana e ao meio ambiente. Na biorremediação são utilizadas as seguintes técnicas abaixo:

**Estimulação** - Consiste em aumentar a atividade de microorganismos nativos por adição de nutrientes, regulação de condições redox, mudança de pH ou remoção de outras condições limitantes.

**Inoculação** - Inoculação de microrganismos com a capacidade específica para biotransformação de ambientes. Ex: Micorrizas.

**Tratamento com enzimas** - Aplicação de enzimas imobilizantes para transformação ou degradação de poluentes específicos.

**Fitorremediação** - É um método verde no qual são utilizadas plantas acumuladoras de metais pesados com a finalidade de remover, conter ou tornar inofensivos os contaminantes ambientais. Segundo Cunningham & Berti (1993), esta técnica aplica-se a todos os processos biológicos, físicos e químicos influenciados pelas plantas que auxiliam na remediação de substratos contaminados. Segundo Simão & Siqueira (2001) as técnicas utilizadas na fitorremediação são:

**Fitoestabilização** - A fitoestabilização combina o uso de amenizantes (calcário, gesso, fosfato e materiais ricos em matéria orgânica) de solo e a introdução de espécies vegetais tolerantes ao estresse provocado pelo excesso de contaminantes metálicos.

**Fitoextração** - Consiste na remoção do contaminante por meio do cultivo e colheita da parte aérea das plantas capazes de acumular metais, conforme demonstrado na figura 1. Após cortadas, as plantas podem ser depositadas em locais adequados ou submetidas a processos de redução de sua biomassa como a compostagem, digestão e incineração, com subsequente recuperação dos metais importantes (Hinchman et al., 1997).

## 2.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever as relações de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvida e a quantidade remanescente na solução final e são úteis para quantificar a adsorção de íons e moléculas. Admiti-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução, encontra-se adsorvida na superfície adsorvente (Bohn et al, 1979).

Segundo Araújo (1998) experimentalmente a adsorção envolve, no laboratório, duas operações básicas:

- a) reação do solo com uma solução de composição conhecida durante um período de tempo (temperatura e pressão constante);
- b) após o período de reação, análise do solo ou da solução sobrenadante.

A quantidade de adsorvato removido do sistema é assumida como tendo sido adsorvida.

Segundo Sposito (1989), os tipos de isotermas mais observados são:

- a) Isoterma curva S – caracterizada por uma pequena inclinação inicial que aumenta com a concentração do adsorvato. Neste caso existe uma maior afinidade entre o ligante solúvel e o adsorvato do que entre o adsorvente e o adsorvato.
- b) Isoterma curva L – caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do adsorvato na solução. Resulta de uma afinidade relativamente elevada entre as partículas do solo e o adsorvato (nas baixas coberturas da superfície), associada com a quantidade decrescente de superfície descoberta quando aumenta a concentração do adsorvato.
- c) Isoterma curva H – corresponde à versão extrema da curva L, caracterizada pela alta inclinação causada pela elevadíssima afinidade relativa do solo pelo adsorvato.
- d) Isoterma curva C – caracterizada por uma inclinação inicial que permanece inalterada com aumento da concentração do adsorvato até que a adsorção máxima seja atingida. Acontece pela partição constante do adsorvato pela superfície e pela solução ou, pelo aumento proporcional de superfície adsorvente com aumento da concentração de adsorvato.

As equações utilizadas para descrever a adsorção de íons no solo são: a de Langmüir e a de Freundlich.

### **Modelo de Langmüir**

Este modelo considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si.

As diferenças de concentração das espécies que estão sendo adsorvidas e a concentração dos íons metálicos presentes em solução no sistema na condição de equilíbrio permite a obtenção de isotermas. O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie a ser adsorvida não é observada variação na concentração das espécies presentes em solução.

A equação de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases sólidos. Uma limitação da isoterma de Langmuir é a impossibilidade de descrever o comportamento da adsorção em altas concentrações de boro e em condições variáveis de pH.

### **Modelo de Freundlich**

A equação de Freundlich foi desenvolvida empiricamente, sem um fundamento teórico (Bohn et al., 1979). Entretanto, este autor sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato, o que a diferencia da equação de Langmuir. O decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo adsorvato é devido a heterogeneidade da superfície (Bohn et al., 1979).

A equação de Freundlich tem a limitação de não prever a adsorção máxima do adsorvato, mas geralmente apresenta bom ajuste dos dados de adsorção devido à pouca sensibilidade dos gráficos log-log e pela grande flexibilidade ao ajuste das constantes  $K_F$  e  $N_F$  (Bohn et al, 1979). Estas constantes apesar de empíricas, correlacionam-se, respectivamente, com a capacidade e com a intensidade de adsorção do adsorvato (Bladel & Moreale, 1977).

Segundo Araújo (1998), as isotermas de Freundlich e de Langüimir são os parâmetros que melhor representam a adsorção dos metais pesados no solo.

## 2.5 Óxidos de Ferro

O ferro metal cinza-prateado, dúctil, magnético; é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, pertencendo ao Grupo VIII B na tabela periódica e seus compostos são encontrados em todos os corpos d'água, mesmo que em concentrações reduzidas. A geoquímica do ferro é muito complexa no ambiente terrestre, e é fortemente determinada pela diversidade de seus estados de oxidação (Russel, 1994). O comportamento do ferro está intimamente ligado ao ciclo do carbono, oxigênio e enxofre. Os óxidos de ferro mais importantes são: FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e cada um deles é oxidado ou reduzido com certa facilidade para as outras formas. Em pH abaixo de 7,5 e baixas concentrações de O<sub>2</sub>, ocorre a redução do Fe<sup>+3</sup> para Fe<sup>+2</sup>. A forma reduzida do ferro torna-se solúvel principalmente sob a forma de bicarbonato, ou como íons Fe<sup>+3</sup> em equilíbrio com o Fe(OH)<sub>3</sub>, após a sua oxidação (Esteves, 1988). Nos seres humanos, a distribuição de ferro é regulada por um mecanismo complexo para manter a homeostase. O mecanismo homeostático limitante para a absorção de ferro envolve a oxidação de Fe<sup>+2</sup> para Fe<sup>+3</sup> na mucosa da região gastrintestinal.

O excesso de exposição ou ingestão de ferro na forma de pó pode causar algumas conseqüências drásticas a saúde do homem, dentre as quais aparecem a irritação da parede gastrintestinal, problemas cardiovasculares e respiratórios e a diabete mellitus. Na indústria, o ferro que sai da fornalha contém impurezas de enxofre, fósforo e silício, além de 4% de carbono e está presente na forma de carvão (Fe<sub>3</sub>C).

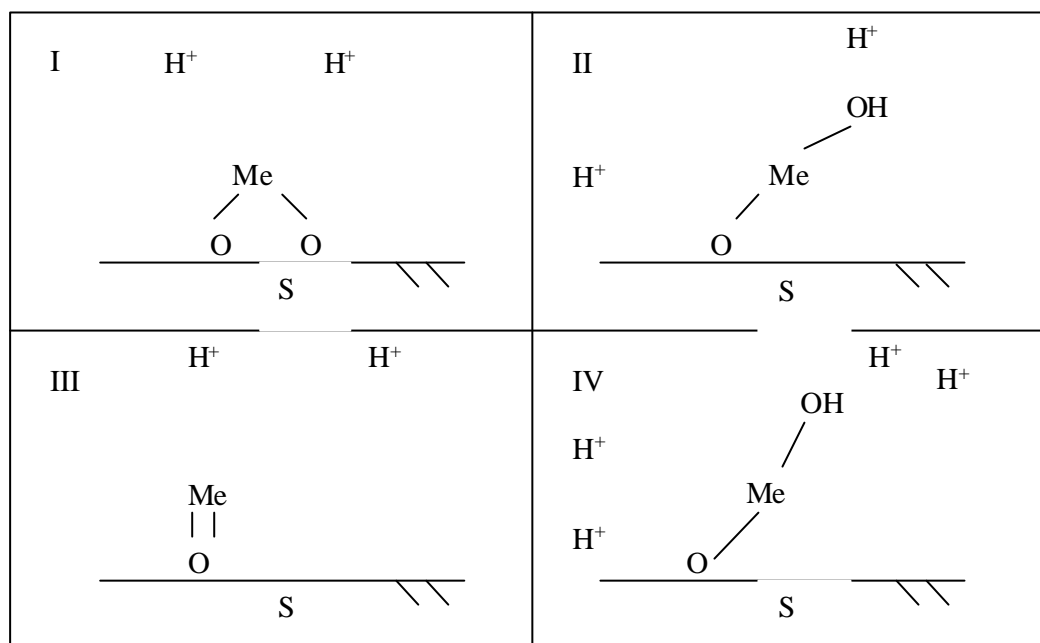
Para produzir aço de alta qualidade nos quais o conteúdo em carbono é, em geral, menor do que 1,5%, o ferro fundido é tratado com ar ou oxigênio até que a maior parte do carbono seja retirada pela queima. As outras impurezas são separadas como óxido na ganga (Mahan, 1995).

Óxidos são compostos binários de oxigênio com outros elementos. Os óxidos metálicos são sólidos, cristalinos, iônicos e em geral básicos.

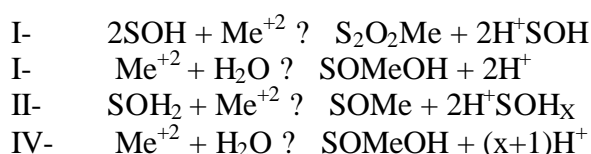
Existem 16 tipos de óxidos de ferro, entre os naturais e sintéticos, a principal forma de ocorrência destes nos solos tropicais, são alguns minerais cristalinos, principalmente a hematita e a goethita. Óxidos de ferro estão intimamente vinculados aos fenômenos de estruturação e agregação do solo, portanto, desenvolvendo propriedades físicas desejáveis, como maior permeabilidade, resistência à erosão e retenção de íons. Os óxidos de ferro fazem parte da fração argila do solo (<0,002 mm), apresentam cargas que são pH dependentes, podendo gerar CTC ou CTA, sendo assim são considerados importantes adsorventes de metais nos solos.

O elemento ferro encontrado sob a forma de óxidos: FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tende a ser não-estequiométricos, tendência devido a fácil mudança estrutural. Os óxidos de ferro apresentam formas cúbicas, que diferem muito pouco entre si, observada apenas alguma diferença da disposição de íons Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> nos interstícios octaédricos ou tetraédricos. (Ortiz, 2000).

O óxido de ferro III é um composto sólido que quando em suspensão expõe uma superfície com hidroxilas e apresenta esquematicamente as seguintes espécies: SOH, SOH<sub>x</sub> e SOH<sub>y</sub> representando a superfície do óxido de ferro com diferentes sítios ativos para a adsorção de metais bivalentes, cada um com um tipo de afinidade diferente por cátions presentes em solução. A quantidade de prótons liberados, e conseqüentemente abaixamento nos valores de pH, indicam qual dos mecanismos de adsorção dos cátions é mais favorável: I, II, III ou IV (Figura 2).



**Figura 2.** Interações metal superfície do material sólido adsorvedor



Onde:

- SOH, SOH<sub>2</sub> e SOH<sub>x</sub> correspondem à superfície de óxido de ferro com diferentes sítios ativos.
- Me<sup>+2</sup> correspondem aos íons metálicos em solução.
- S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Me, SOMeOH e SOMe correspondem ao sítio do óxido de ferro e o metal adsorvido.
- O SOH e SOH<sub>x</sub> representam a superfície do óxido de ferro com diferentes sítios ativos para a adsorção de metais bivalentes.

Ortiz 2000, estudando a magnetita como material adsorvedor de metais pesados, observou que os sistemas de adsorção de valores iniciais de pH acima de 6,0 apresentam o processo de adsorção e baixa taxa de dissolução da magnetita, com reduzidos teores de ferro em suspensão. No entanto comparando-se com os valores de pH característicos dos fenômenos de precipitação seletividade hidróxidos de metais pesados, observa-se que em sistemas com valores de pH iniciais acima de 6,0 os íons metálicos apresentam precipitação seletiva.

## 2.6 Resíduo URA

**PROCESSO DA USINA DE REGENERAÇÃO DE ÁCIDO:** Este processo visa regenerar o ácido clorídrico contaminado com óxidos de ferro (carepas) proveniente da limpeza da tira de aço no processo conhecido por Decapagem. Este processo é realizado pela Companhia Siderúrgica Nacional, na unidade do Paraná. Na Tabela 4 são apresentados os teores de alguns metais no resíduo URA.

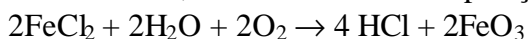
### **Descrição do processo de geração do resíduo URA**

O ácido utilizado nas decapagens é, após seu uso, bombeado para a Usina de Regeneração de Ácido (URA) por tubulações até aos tanques de armazenagem.

No início do processo a solução é bombeada para o vaso separador e recirculada no venturi tornando a solução rica em cloreto ferroso que em seguida é injetada no reator de leito fluidizado a uma temperatura de 850°C, onde a solução de cloreto ferroso é decomposta termicamente, resultando em gases ricos em HCl e óxido de ferro. Por meio de um sistema de exaustão, estes gases são levados a um sistema de absorção adiabática onde são transformados em solução de HCl a uma concentração de 18%; essa solução é direcionada para tanques de estocagem em seguida bombeada de volta para as decapagem. Na Figura 4 pode ser observado o digrama de macro fluxo da Usina de Regeneração de Ácido.

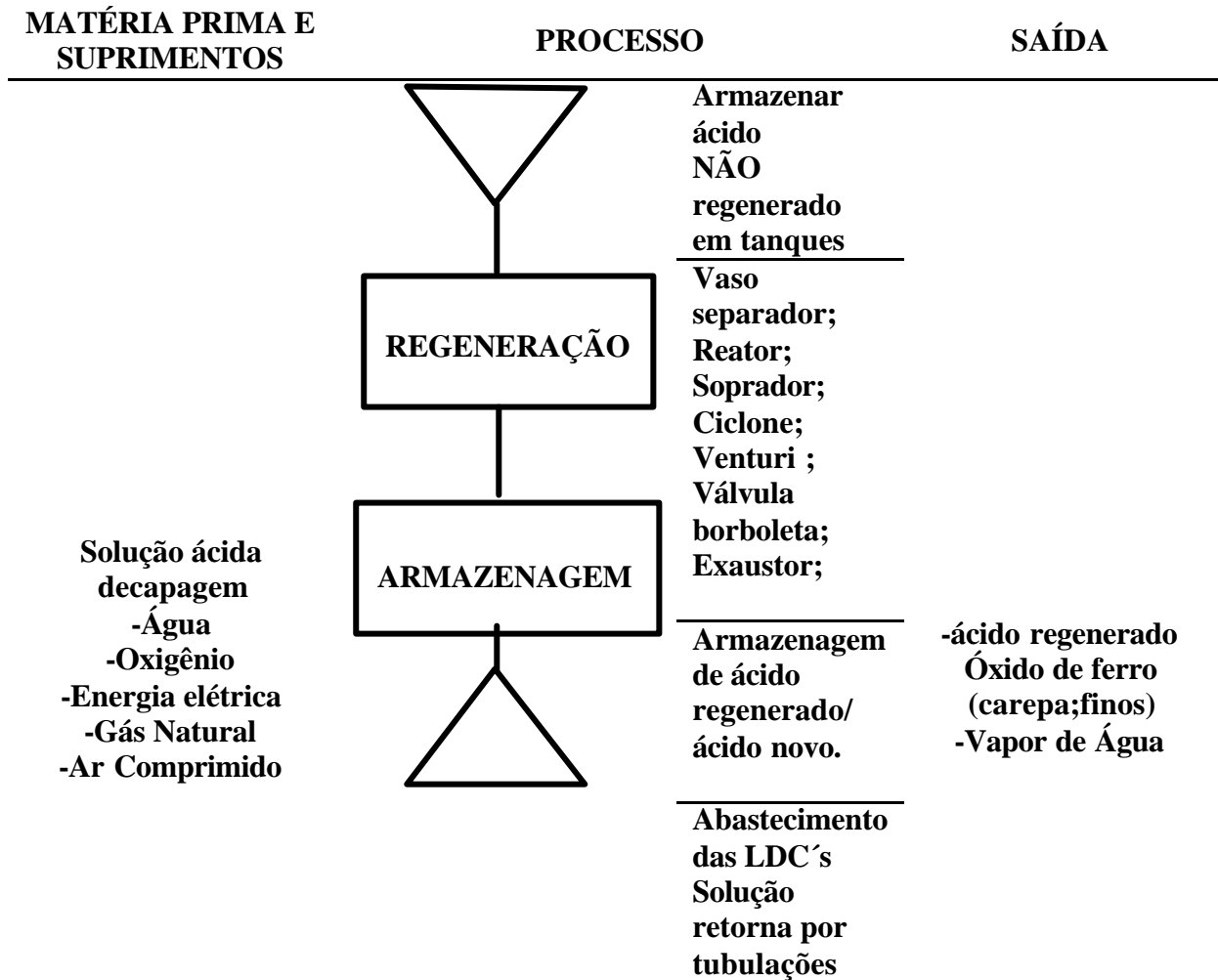
Principais equipamentos e suas funções:

Reator, onde ocorre a decomposição da solução de cloreto ferroso



- Filtros-manga que retêm finos de ferro
- Soprador, que fornece ar para o sistema
- Venturi, que troca calor da solução com gases
- Coluna de absorção, Absorver gases ricos em HCl
- Válvula borboleta, que controla a depressão do sistema
- Exaustor, que succiona os gases
- Estação de armazenagem de ácido

## USINA DE REGENERAÇÃO DE ÁCIDO MACRO FLUXO



**Figura 3.** Usina de regeneração de ácido macro fluxo. Fonte: Relatório CSN

**3. CAPÍTULO I: AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS CONTAMINADOS POR AÇÃO DE INDUSTRIAS**



### 3.1 RESUMO

Com o objetivo de avaliar a possibilidade de inertização de Cd, Pb e Zn em solos afetados pela adição de resíduos industriais foi conduzido um experimento no Laboratório de Química do Solo da UFRRJ. O experimento foi instalado em potes plásticos contendo 500g da mistura solo/resíduo URA a pH 6,0, e teve a umidade mantida a 80% da capacidade de campo. Para avaliar a eficiência do resíduo foi feito um experimento inteiramente casualizado utilizando 4 tratamentos: a testemunha e 5%, 10% e 15% de resíduo URA a pH 6,0, contendo 3 repetições para cada tratamento. Após o período de incubação (30 dias), foram retiradas amostras de cada tratamento. Posteriormente essas amostras foram secas ao ar e submetidas à análise de pH e extrações simples com: água, ácido acético, DTPA e nitrato de sódio. A partir das concentrações de Cd, Pb e Zn obtidas nas extrações, estimou-se, através das diferenças nas quantidades extraíveis, as concentrações de Cd, Pb e Zn nas prováveis formas químicas. E também foi realizada digestão nitro-perclórica para determinação dos teores totais de Cd, Pb e Zn. Verificou-se que a aplicação de resíduo URA a pH 6,0 nos solos promoveu a formação de complexos associados às frações químicas mais estáveis. O tratamento com 5% de resíduo URA a pH 6,0 foi suficiente para reduzir a solubilidade de metais pesados. Essa técnica mostrou-se como uma alternativa promissora para minimizar os impactos ambientais da poluição de resíduos industriais com metais pesados.

**Palavras-chave:** Resíduos industriais. Contaminação do solo. Inertização química. Fracionamento.

### 3.2 ABSTRACT

With the objective to evaluate possibility of inertization of Cd, Pb and Zn in soils affected by addition of industrial residues, an experiment was conducted in the Soil Chemistry Laboratory of UFRRJ. The experiment was installed in plastic pots with 500g of the mixture soil/residue URA at pH 6.0, and had humidity kept at 80% of the field capacity. To evaluate the efficiency of the residue an experiment entirely randomly was set using 4 treatments: blank, and 5%, 10% and 15% of residue URA pH 6.0, with three replications for each treatment. After the incubation period (30 days), samples from each treatment were taken, air dried and analyzed for pH and simple extractions with: water, acetic acid, DTPA and sodium nitrate. From the concentrations of Cd, Pb, and Zn in the extractions, they were estimated, through the differences in the extractable amounts, the concentrations of Cd, Pb, and Zn in the different chemical forms. A nitro-perchloric acid digestion also was carried for determination of total amounts of Cd, Pb, and Zn. It was verified that the application of the residue URA at pH 6.0 in the soil promoted the formation of complexes associates to the more stable chemical fractions. The treatment with 5% of residue URA at pH 6.0, was efficient to reduce the solubility of the heavy metals. This technique showed to be a promising alternative to reduce the environment impacts of the pollution by industrial residues with heavy metals.

**Key words:** Industrial residues. Soil contamination. Chemical inertization. Fractionation.

### 3.3 INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados, nos solos pode ter origem natural – depende do material de origem e do grau de intemperização que esse material sofreu ou da ação antrópica, que é a principal razão do aumento crescente na concentração de metais pesados em solos agrícolas. Hoje, o solo é tido como um dos meios mais promissores para reciclagem de vários resíduos que têm por finalidade melhorar as condições físicas do solo, e fornecer nutrientes às plantas, mas muitas vezes, também apresentam altos teores de metais pesados. Esse problema, entretanto, não ocorre apenas com os resíduos, pois fertilizantes, corretivos, defensivos e outros produtos usados na agricultura também podem conter esses elementos.

Apesar de não se conhecer a extensão da ocorrência de solos contaminados por metais pesados, torna-se importante avaliar o grau de contaminação do solo, bem como prever a quantidade de metais presentes nos solos que será absorvida pelas plantas e, por consequência, que entrara na cadeia alimentar (Abreu et al., 1998)

O interesse de cientistas, técnicos e agricultores pela análise de metais pesados em solos tem aumentado a cada dia, devido ao aumento da aplicação de resíduos no solo, ao tempo indefinido que esses elementos podem permanecer no solo e aos impactos na saúde animal e humana. A previsão da quantidade de metal disponível às plantas é uma tarefa complicada e depende das características do solo, do metal, de outros elementos presentes no solo, da planta e do processo de determinação do metal.

Uma técnica promissora, para remediação de áreas contaminadas é a remediação química. Essa técnica envolve o uso de produtos que promovem a retenção dos metais pesados.

Diante desse quadro o objetivo deste trabalho foi verificar a capacidade do resíduo URA na imobilização de Cd, Pb e Zn em um solo contaminado por uma Indústria de reciclagem de baterias de Pb e em um sedimento que foi retirado do fundo da Baía de Sepetiba (Contaminado pelo resíduo Ingá) que foi depositado em sobre um solo na Ilha da Madeira.

## **3.4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.4.1 Histórico e localização dos solos**

A coleta das amostras de terra consistiu em retirar amostras simples na profundidade de 0 – 20 cm, percorrendo a área em zigue-zague, formando uma amostra composta de 20 kg (ABNT,1987). Em laboratório, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas por peneira de 2 mm de malha. Posteriormente as amostras foram trituradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de naylon de 210µm. Então, as amostras de terra foram caracterizadas quanto aos teores totais de Cd, Pb, Zn, Mn, Cu, Fe por digestão nitro-perclórica 2:1 (Scott, 1978) e tiveram o pH determinado em água (1:2,5). Também foi feita a análise granulométrica das amostras de terra de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solos (Embrapa 1997).

#### **Sedimento do fundo da Baía de Sepetiba**

Este material está localizado na Ilha da Madeira, no Município de Itaguaí - RJ, cujas coordenadas geográficas são: Latitude: 22° 53' e Longitude: 43° 49', o levantamento do histórico da área demonstra que houve adição de material do fundo da baía de Sepetiba contaminado pelo resíduo Ingá. Na figura 4 observa-se a área em que este solo foi coletado.

O resíduo Ingá, constitui-se de um material formado basicamente por óxidos de ferro. A geração desse resíduo ocorreu através do processo denominado via úmida ou hidrometalurgia. Neste processo o metal primário Zn é extraído a partir do minério de calamina. Na tabela 4 observa-se a caracterização deste solo. O teste de lixiviação feito no resíduo apresentou concentrações lixiviáveis elevadas de Cd permitindo classificar esse resíduo como Perigoso ou classe I de acordo com as normas da ABNT (1987). (Pereira, 2004).

#### **Argissolo Amarelo contaminado pelo resíduo da Fae**

A amostra de terra deste Argissolo foi coletada no município de Caçapava RJ que se localiza na região do Vale do Rio Paraíba do Sul, com uma área territorial de 378 km<sup>2</sup>, sendo 77,14 km<sup>2</sup> de área urbana e 300,86 km<sup>2</sup> de área rural, cujas coordenadas geográficas são: Latitude: 23° 6' e Longitude 45° 42'. A referida unidade territorial foi selecionada em função da área de influência da indústria FAÉ/SA - Indústria e Comércio de Metais. Na Figura 4, observa-se a área de coleta.

O resíduo produzido pela FAE apresenta elevadas concentrações de chumbo, pois suas matérias primas são: sucata de placa de bateria, óxido de chumbo, terras de imprensa, chumbo velho e concentrados de chumbo. Dentre os poluentes emitidos originados no processo industrial da Fae têm-se: resíduos líquidos, sólidos e gasosos. Estes poluentes foram incorporados aos solos das áreas circunvizinhas da Fae, agravando o problema ambiental na região. Na tabela 4 são apresentadas algumas características químicas e físicas dos solos estudados.

**Tabela 4.** Algumas características químicas e físicas dos solos em estudo

	pH H <sub>2</sub> O 1:2,5	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	mg kg <sup>-1</sup>						
Sedimento da Baía Sepetiba	7,0	1,88	7,77	25.121	431	58,75	81,42
Argissolo Amarelo	5,0	5,92	27,80	40.485	98,53	134,67	105,68

	Argila Total	Argila Natural	Areia Total	Silte	GF	Classe Textural
	g.kg <sup>-1</sup>					
Sedimento da Baía Sepetiba	171	154	597	322	9,94	Franco argilosa
Argissolo Amarelo	743	456	35	222	38,63	Argilosa

Análise realizada no laboratório de Química do Solo. UFRRJ



Sedimento do Fundo da Baía de  
Sepetiba, Itaguaí. RJ.



Argissolo Amarelo, Caçapava - SP

**Figura 4.** Locais de coleta dos solos em estudo.

### 3.4.2 Caracterização do resíduo URA

Foi utilizado no experimento o resíduo URA da Companhia Siderúrgica Nacional, unidade do Paraná. Este processo visa à recuperação de ácido (HCl) proveniente da limpeza da tira de aço no processo conhecido por Decapagem, a partir do cloreto ferroso pela Usina de Regeneração de Ácido.

A amostra do resíduo foi coletada em novembro de 2005. A coleta consistiu em retirar amostras simples do topo, meio e base da pilha de resíduo formando uma amostra composta de 20 kg (ABNT, 1987).

Em laboratório foram determinados os teores totais, solúveis e lixiviáveis de alguns metais pesados no resíduo URA (Tabela 5), além do seu pH em água (1: 25). Os teores totais foram determinados por digestão nitro-perclórica 2:1 (Scott, 1978). Os teores solúveis e lixiviáveis foram determinados pelos testes de solubilidade e lixiviação segundo normas da ABNT (2004). Nos extratos obtidos na digestão e no teste de solubilidade foram determinados os teores de Cu, Zn, Mn, Cd e Pb por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN- AA600. Nos extratos obtidos no teste de lixiviação, no entanto,

foram determinados somente Cd e Pb, únicos elementos dentre os estudados capazes de classificar o resíduo em Classe I.

Na tabela 5 observa-se que os teores totais de Cu, Zn, Mn, Cd, Pb e Fe no resíduo URA. O teste de solubilidade, por outro lado, mostrou concentrações solúveis acima das permitidas para Pb indicando, de acordo com as normas da ABNT (2004), a necessidade da realização do teste de lixiviação para classificação do resíduo. O teste de lixiviação não apresentou concentrações lixiviáveis dos elementos estudados, portanto, para classificar esse resíduo como Perigoso ou classe I de acordo com as normas da ABNT (2004), seria necessário a determinação de todos os possíveis contaminantes. Sendo assim, de acordo com os testes realizados, o resíduo URA foi classificado como: Classe II A ou Solúvel.

**Tabela 5.** Teores totais, solúveis e lixiviáveis de Cu, Zn, Mn, Cd, Pb e Fe no resíduo URA ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

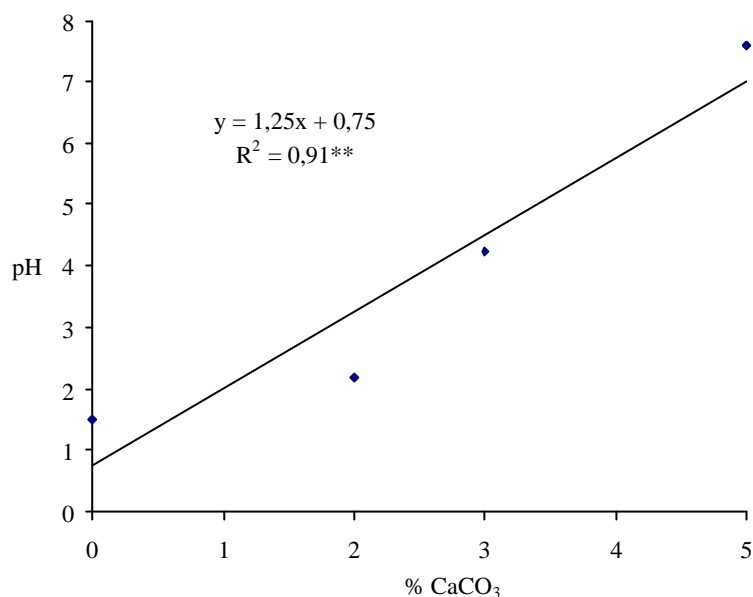
Fração	Zn	Cd	Mn	Pb	Fe	Cu
Total	22,58	1,45	41,89	20,44	99128,70	30,85
Teste de solubilidade	0,21	0,014	0,01	0,24	-	0,10
Teste de lixiviação		0,010		0,12		

Dados obtidos no Laboratório de Química de Solos da UFRRJ.

### 3.4.3 Ensaios preliminares

#### Curvas de neutralização

Para se atingir a proporção adequada de mistura entre o resíduo URA e  $\text{CaCO}_3$ , foram realizados alguns ensaios preliminares, com o objetivo de aumentar o pH do resíduo URA (1,5). Os ensaios consistiram em adicionar quantidades crescentes de  $\text{CaCO}_3$  ao resíduo URA, mantendo a mistura incubada durante 45 dias, medindo o pH de 2 em 2 dias, para obtenção de uma curva de neutralização. A partir da curva de neutralização foi determinada a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  necessária para se atingir o pH de equilíbrio determinado para o experimento resíduo URA a pH6,0. A figura 5 apresenta a curva de neutralização.

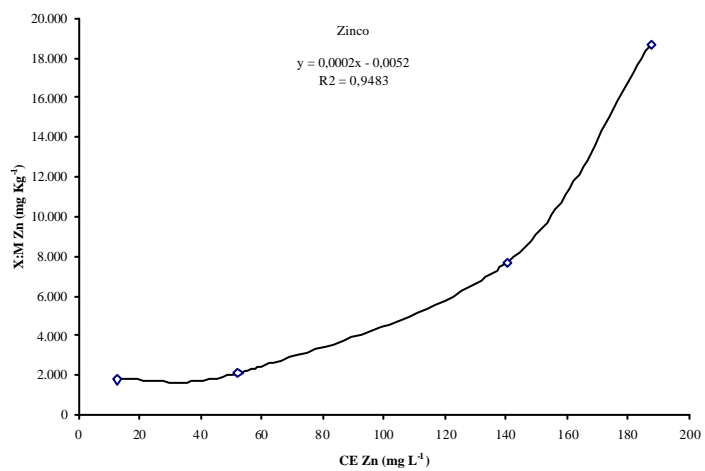
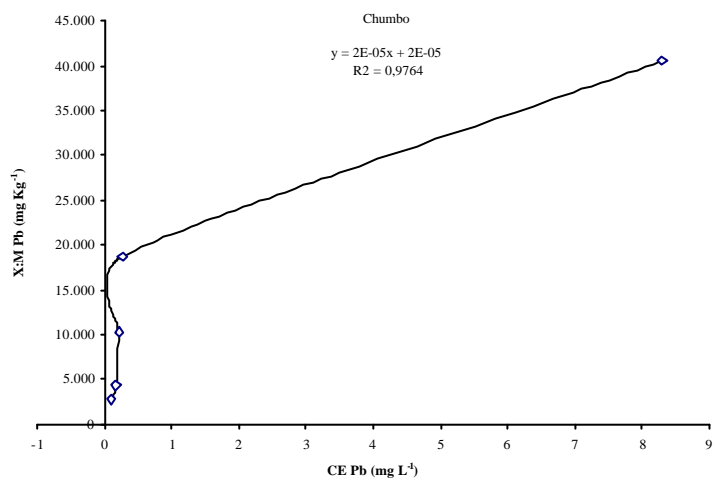
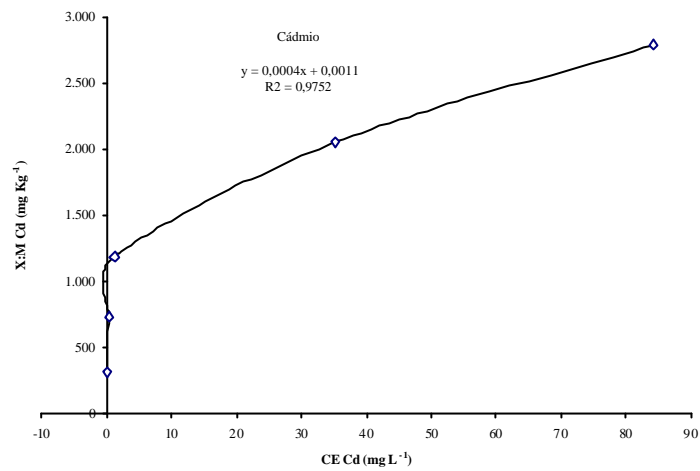


**Figura 5.** Curva de neutralização referente à mistura resíduo URA e CaCO<sub>3</sub>

#### **Isoterma de adsorção**

Para verificar a capacidade de adsorção do resíduo foram construídas isotermas. Para isto foram preparadas soluções de Cd, Pb e Zn, com as concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 10; 20; 40 e 80 mg L<sup>-1</sup> utilizando CdCl<sub>2</sub>, com as concentrações de 5; 10; 20; 40; 80; 160; 320; 640 e 1280 mg L<sup>-1</sup> utilizando Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e com as concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 10 mg L<sup>-1</sup> utilizando ZnCl<sub>2</sub>. A manutenção da força iônica dessas soluções foi feita com KCl 0,02 mol L<sup>-1</sup>. O pH dessas soluções foi ajustado para 5,0 utilizando-se soluções diluídas de HCl e NaOH.

Em frascos plásticos foi pesado 1,0 g do resíduo com pH 6,0 e acrescentados 25 mL de cada solução com diferentes concentrações de Cd, Zn e Pb. A mistura foi agitada por 24 horas e mantida em repouso por 12 horas. Em seguida foram feitas as filtrações das amostras e as determinações das concentrações de Cd, Zn e Pb por espectrofotometria de absorção atômica (Araújo, 1998). Na figura 6 são apresentadas às isotermas de adsorção para os elementos Cd, Pb e Zn.



**Figura 6.** Isotermas de adsorção de Langmuir obtidas para o sistema de adsorção de Cd, Pb e Zn em pH 6,0 do Resíduo URA.



### 3.4.4 Experimento

Para a avaliação da capacidade do Resíduo URA na retenção de Cd, Pb e Zn contidos nos solos e no sedimento contaminados por resíduos industriais foi instalado um experimento em laboratório. As amostras de Argissolo Amarelo e de Sedimento do fundo da Baía de Sepetiba foram acondicionadas em recipientes plásticos contendo 500g da mistura solo/resíduo URA e mantidas a umidade equivalente a 80% da capacidade de campo.

Os tratamentos utilizados foram:

- Solo (testemunha)
- Solo + 5% de Resíduo de URA a pH 6,0
- Solo + 10% de Resíduo de URA a pH 6,0
- Solo + 15% de Resíduo de URA a pH 6,0

Foram retiradas amostras de cada tratamento, após 30 dias de incubação, para a realização das extrações simples, determinação dos teores totais de metais pesados e determinação do pH em água (1:2,5). As extrações simples foram realizadas utilizando-se os seguintes extratores: (i) água, (ii) nitrato de sódio, (iii) DTPA e (iv) ácido acético.

#### **Extrações simples:**

##### Água

Conforme proposto por Miller et al., (1986), consistiu em agitar 3 g de cada tratamento num período de uma hora, a temperatura ambiente, com 30 mL de água deionizada. Logo após a agitação, o extrato foi filtrado em papel de filtro qualitativo. Os extratos obtidos foram lidos no equipamento de absorção atômica, para quantificar as concentrações de Cd, Pb e Zn.

##### Nitrato de sódio

Conforme proposto por Keller & Védy (1994), essa extração consiste em agitar 3 g de cada tratamento num período de uma hora, a temperatura ambiente, com 30 mL da solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Logo após a agitação, o extrato foi filtrado em papel de filtro qualitativo. Os extratos obtidos foram lidos no equipamento de absorção atômica, para quantificar as concentrações de Cd, Pb e Zn.

##### DTPA

Conforme proposto por Lindsay & Norvell (1978), o preparo da solução consistiu em dissolver 149,2 mL de TEA, 19,67 g de DTPA e 14,7 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em aproximadamente 2,0 L de água deionizada. A mistura foi guardada o tempo necessário para a dissolução do DTPA e diluída para aproximadamente 9 L. Após ajustar o pH para  $7,3 \pm 0,05$  com HCl 1:1, elevou-se o volume para 10 L com água deionizada. A extração consistiu em agitar por duas horas, 15 g de cada tratamento com 30 mL da solução de DTPA. Logo após a agitação, o extrato foi filtrado em papel de filtro qualitativo. Os extratos obtidos foram lidos no equipamento de absorção atômica, para quantificar as concentrações de Cd e Zn.

##### Ácido acético

Conforme proposto por Ure et al., (1993), neste método utilizou-se  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,043 \text{ mol L}^{-1}$ . O preparo da solução extratora consistiu em diluir  $250 \pm 2$  mL de ácido acético em 10,0 L de água destilada e a solução foi armazenada em recipiente de polietileno. A extração consistiu em agitar 3 g de cada tratamento, por uma hora, a temperatura ambiente, com 30 mL da solução extratora. Logo após a agitação, o extrato foi filtrado em papel de filtro qualitativo. Os extratos obtidos foram lidos no equipamento de absorção atômica, para quantificar as concentrações de Cd e Zn.

Em todas as extrações, paralelamente, foram realizadas extrações em branco, que consistiram em extrações sem os tratamentos. Todas as extrações foram realizadas com 3 repetições.

### **Digestão nitro-perclórica**

Para determinação dos teores totais de Cd, Pb e Zn nos diferentes tratamentos, foi realizada a digestão nitro-perclórica nos mesmos (Scott, 1978) e nos extratos obtidos os teores destes elementos, foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Também foi realizada digestão em branco, que consistiu na digestão sem os tratamentos.

### **Determinação das formas químicas de metais pesados**

Com os resultados obtidos por meio das extrações simples, foram estimadas através das diferenças nas quantidades extraíveis, frações químicas de Cd, Pb e Zn nos tratamentos utilizados, que consistiram de:

- F1 = Extraído com Água  $\Rightarrow$  Fração solúvel em água.
- F2 = Extraído com  $\text{NaNO}_3$  - Extraído com Água  $\Rightarrow$  Fração trocável, que compreende os metais ligados eletrostaticamente às partículas do solo.
- F3 = Extraído com Ácido acético - Extraído com  $\text{NaNO}_3$   $\Rightarrow$  Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de ferro e manganês amorfos pela formação de complexos de transição.
- F4 = Extraído com DTPA - Extraído com ácido acético  $\Rightarrow$  Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos mais estáveis através da formação de complexos de esfera interna.
- F5 = Total - S das frações (F1 + F2 + F3 + F4)  $\Rightarrow$  Fração associada a compostos de alto grau de cristalinidade (fração residual).

#### **3.4.5 Análise estatística**

As análises estatísticas foram feitas utilizando-se o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, para comparar as médias entre os tratamentos utilizados, os teores dos metais nas frações químicas e o comportamento do pH em cada tratamento. O Programa Estatístico SAEG Versão 5.0 usado foi desenvolvido pela Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa-MG.

### 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.5.1 Isoterma de adsorção

Na Tabela 6 são apresentados valores obtidos na construção da isoterma de adsorção.

**Tabela 6.** Adsorção máxima e energia de adsorção de Cd, Pb e Zn

Elemento	b (g.kg <sup>-1</sup> )	k	Cof. Correlação
Cd	2,7	2,41x10 <sup>6</sup>	0,98
Pb	46	1,91x10 <sup>9</sup>	0,98
Zn	5,0	9,62x10 <sup>5</sup>	0,99

b Adsorção máxima

k energia de adsorção

Verifica-se que com relação à seletividade dos elementos pelo resíduo URA ocorreu uma maior interação da superfície adsorvedora com o Pb quando comparado com o Cd e o Zn. Tal característica está associada à elevada afinidade deste metal com os óxidos de Fe e Mn e com compostos inorgânicos fortemente cristalizados (Tessier et al, 1979). Esses resultados confirmam a seqüência de seletividade obtida por Fontes & Gomes(2003), que estudando a adsorção competitiva de metais pesados em solos tropicais, ricos em óxidos de ferro e após a remoção da matéria orgânica, observaram que os metais com maior efeito competitivo foram Cr, Cu e Pb. A seqüência de seletividade mais comum, obtida por esses autores, foi Cr = Pb >> Cu >>> Ni > Cd = Zn.

Observa-se que os valores de adsorção máxima e a energia de adsorção do Pb pelo resíduo URA foram superiores aos encontrados por Ortiz (2000), que estudando a magnetita como material adsorvedor dos metais pesados, encontrou valores de adsorção máxima de 16,7 g kg<sup>-1</sup> e de energia de adsorção de 0,008, demonstrando que apesar de apresentarem características similares os materiais estudados apresentaram uma afinidade diferente pelo Pb.

#### 3.5.2 Alterações do pH nos solos Argissolo Amarelo e Planossolo Háplico, com adição do resíduo URA

Os valores médios de pH no Argissolo Amarelo e no Sedimento da Baía de Sepetiba que receberam diferentes doses de resíduo URA a pH 6,0, são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores médios de pH nos diferentes tratamentos.

SOLOS	Resíduo URA %			
	0	5	10	15
Argissolo Amarelo	5,0 A	4,1 B	4,0 C	4,0 C
Sedimento da Baía Sepetiba	6,9 D	7,8 A	7,2 C	7,4 B

Valores seguidos de mesmas letras não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Verifica-se que a aplicação do resíduo URA a pH 6,0 no Argissolo Amarelo provocou uma redução branda nos valores de pH, e mesmo nas doses mais elevadas de resíduo houve uma tendência do pH manter-se numa faixa 4,0 a 4,1 isto pode ter acontecido devido ao tempo de incubação do resíduo URA com o CaCO<sub>3</sub> não ter sido suficiente para neutralizar a acidez do resíduo URA. Por outro lado à adição do resíduo URA a pH 6,0 no Sedimento da Baía de Sepetiba, proporcionou um aumento significativo do pH em todas as doses de resíduo

URA, quando comparado com a testemunha, isto é de importância fundamental já que o pH é o um dos atributos mais relevantes que controlam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade de metais pesados no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). E nessas condições de pH mais alcalino, os metais pesados se tornam menos solúveis.

### 3.5.3 Distribuição de Cd nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo

A Tabela 8 apresenta a concentração de Cd nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo, mediante aplicação do resíduo URA a pH 6,0.

**Tabela 8.** Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

RESÍDUO URA				
0%	5%	10%	15%	
				F1
0,540 A	0,203 B	0,243 B	0,087 C	
				F2
0,130 A	0,227 A	0,027 A	0,160 A	
				F3
0,470 B	0,290 C	0,100 D	1,020 A	
				F4
0,080 A	0,080 A	0,001 B	0,040 B	
				F5
4,150 C	4,570 B	4,999 A	4,063 D	

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Quando se compara o teor de Cd na F1 (fração solúvel em água), na F2 (fração trocável), na F3 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn amorfos) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) do tratamento com resíduo URA a pH 6,0 com os teores de Cd nessas mesmas frações na testemunha observa-se que a adição desse produto provocou um decréscimo significativo nos teores deste elemento nessas quatro frações. Quando se analisa a F5 (fração residual) com a aplicação de resíduo URA a pH 6,0, verifica-se que grande parte do Cd esteve associado a esta fração, o que indica que provavelmente, parte do Cd que estava associado a F1 (fração solúvel em água), F2 (fração trocável), F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos) e F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos), passou para formas insolúveis na F5 associadas à fração residual, que é uma fração mais instável, esses resultados demonstram que a redução do pH, de modo geral, causada pela adição do resíduo URA (pH = 6,0), reduziu a disponibilidade de Cd neste solo. Diversos trabalhos têm mostrado que o pH é um dos fatores críticos no controle da solubilidade de Cd nos solos, pois além de afetar diretamente a adsorção/dessorção e a precipitação/dissolução (Pierangeli, 2005), é um dos principais fatores que controlam a especiação dos metais pesados em solução, afetando, assim, sua reatividade.

### 3.5.4 Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo

Na Tabela 9 é apresentada a distribuição do Pb nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo, mediante a aplicação do resíduo URA a pH 6,0.

**Tabela 9.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,01 A	0,01 A		0,01 A	0,01 A
		F2		
2,87 A	0,01 B		0,01 B	0,01 B
		F3		
9,17 A	0,40 C		1,63 B	1,33 B
		F4		
11,17 A	2,23 B		1,17 B	2,30 B
		F5		
110,78 B	131,35 A		131,18 A	130,35 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Analisando a F1 (fração solúvel em água), a F2 (fração trocável) e a F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos), no tratamento com resíduo URA a pH 6,0, de modo geral, observa-se que as concentrações de Pb nestas frações foram significativamente inferiores, quando comparadas às frações F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) e F5 (fração residual). Estes resultados indicam que, diferentemente do Cd e do Zn, o Pb apresentou forte associação com as formas químicas de mais alta estabilidade. A menor mobilidade e disponibilidade química do Pb têm sido documentadas (Amaral Sobrinho et al, 1998). Em solos contaminados tem sido observado que este elemento apresenta alta retenção (Elliott et al, 1986). Essas características estão associadas, à elevada afinidade do Pb com os óxidos de Fe e Mn e com compostos inorgânicos fortemente cristalizados, consideradas de baixa solubilidade (Tessier et al, 1979). Estudos de seqüência de seletividade para adsorção de metais pesados têm mostrado que o Pb apresenta grande afinidade pela superfície de óxidos de Mn, hematita e goetita (McBride, 1989), sendo obtida a seguinte seqüência  $\text{Cr} = \text{Pb} \gg \text{Cu} \gg \gg \text{Ni} > \text{Cd} = \text{Zn}$  (Fontes & Gomes, 2003).

### 3.5.5 Distribuição de Zn nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo

Analisando a concentração de Zn nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo (Tabela 10).

**Tabela 10.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

RESÍDUO URA				
0%	5%	10%	15%	
				F1
0,572 A	0,001 B	0,001 B	0,001 B	
				F2
1,390 A	0,400 B	1,340 A	1,330 A	
				F3
3,550 A	2,350 A	0,690 B	0,530 B	
				F4
2,550 B	3,760 A	4,920 A	7,340 A	
				F5
96,938 A	98,740 A	90,480 A	95,730 A	

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Observa-se que a aplicação do resíduo URA a pH 6,0, aumentou os teores de Zn na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos), quando comparado com a testemunha. Na F1 (frações solúvel) e na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) houve uma redução significativa dos teores deste elemento, quando comparados com a testemunha. Já a F2 (fração trocável) e a F5 (fração residual) mantiveram os teores de Zn estáveis, porém nas doses de 10% e 15% de resíduo URA houve uma sensível redução da concentração de Zn na F5, entretanto, não significativa. Esses resultados indicam que a adição do resíduo URA a pH 6,0 favoreceu, a adsorção específica de Zn nos grupamentos funcionais de superfície que têm cargas dependentes de pH, decrescendo a disponibilidade e mobilidade deste elemento neste solo.

### 3.5.6 Distribuição de Cd nas diferentes frações químicas do sedimento do fundo da Baía de Sepetiba

A Tabela 11 apresenta a distribuição de Cd nas diferentes frações químicas, no Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba, decorrente da aplicação de resíduo URA a pH 6,0.

**Tabela 11.** Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

RESÍDUO URA				
0%	5%	10%	15%	
				F1
0,010 A	0,001 A	0,063 A	0,010 A	
				F2
0,430 A	0,260 B	0,120 C	0,020 C	
				F3
0,310 A	0,070 C	0,140 B	0,250 A	
				F4
0,340 B	0,240 B	0,510 A	0,040 B	
				F5
0,790 B	1,309 A	1,047 A	1,260 A	

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Quando se compara os teores de Cd na F5 (fração residual) do tratamento com resíduo URA a pH 6,0 com a testemunha na mesma fração, observa-se que a adição deste produto provocou um aumento significativo nos teores deste elemento nesta fração. Avaliando a F2 (fração trocável) e a F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos), verifica-se que houve uma redução significativa dos teores de Cd nestas frações quando comparados com a testemunha, o que indica que, provavelmente parte da Cd que estava na F2 (fração trocável) e na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos) passou para a F5 (fração residual). Esses resultados indicam que o conseqüente aumento do pH ocasionou na maior retenção de Cd no ambiente, corroborando com o que existe na literatura (Kabata-Pendias, 1992) onde se constatou que o aumento do pH favorece a retenção e a menor disponibilidade da maioria dos metais pesados. Esse decréscimo, provavelmente, deveu-se à adsorção específica na superfície de óxido de ferro com maior grau de cristalinidade, possivelmente associados a F4 e a F5. Alguns autores observaram a redução na solubilidade de metais, entre eles o Cd (Yamada et al, 1984).

### **3.5.7 Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do sedimento do fundo da Baía de Sepetiba**

Quando se analisa a aplicação do resíduo URA a pH 6,0 no Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba (Tabela 12), verifica-se que a adição desse resíduo não causou efeito significativo na F1 (fração solúvel em água), quando comparado com a testemunha. Observa-se que na F2 (fração trocável) ocorreu um decréscimo significativo do teor de Pb com aplicação do resíduo URA a pH 6,0 neste sedimento quando comparado com a testemunha. Avaliando a F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos), verifica-se que houve um aumento significativo do teor de Pb nesta fração, quando comparado com a testemunha, o que provavelmente indica que, parte do Pb que estava associado a F2 (fração trocável), passou para forma mais estável, como carbonato de Pb e adsorvido na superfície de óxidos de Fe e Mn amorfos através de complexos de transição (McBride, 1989).

Em geral neste sedimento o Pb não se apresentou disponível nas frações lábeis (fração solúvel e fração trocável), as maiores concentrações deste elemento ocorreram na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos), na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) e na F5 (fração residual), demonstrando que houve a formação de complexos mais estáveis.

**Tabela 12.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,01 A	0,01 A		0,01 A	0,01 A
		F2		
2,83 A	0,01 B		0,01 B	0,01 B
		F3		
2,83 D	4,70 C		6,40 B	8,13 A
		F4		
9,43 A	0,47 D		2,17 B	1,53 C
		F5		
43,65 C	53,56 A		50,16 B	49,77 B

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

### 3.5.8 Distribuição de Zn nas diferentes frações químicas do sedimento do fundo da Baía de Sepetiba

Na Tabela 13 é apresentada a distribuição dos teores de Zn nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba, resultante da aplicação do resíduo URA a pH 6,0.

**Tabela 13.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,05 A	0,01 A		0,01 A	0,01 A
		F2		
1,87 A	0,01 A		0,01 A	0,01 A
		F3		
0,92 D	4,70 aC		6,40 aB	8,13 aA
		F4		
40,36 A	26,62 B		31,06 A	11,25 C
		F5		
38,22 B	50,08 A		43,94 A	62,02 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Analisando a F1 (fração solúvel em água) e a F2 (fração trocável) no Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba, de um modo geral, verifica-se que os teores de Zn se mantiveram estáveis nas duas frações químicas, não havendo diferença significativa entre os tratamentos. Verifica-se também que os teores de Zn na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos), tiveram um aumento significativo, quando comparados com a testemunha. Na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos), entretanto, houve uma redução significativa dos teores de Zn, quando comparados à testemunha e na F5 (fração residual) não houve diferença significativa entre os tratamentos, porém houve um sensível aumento dos teores de Zn nesta fração. Esses



resultados indicam que houve uma adsorção específica do Zn nos grupamentos funcionais de superfície que têm cargas dependentes de pH, decrescendo a disponibilidade e mobilidade desse metal, corroborando com os dados citados na literatura (Alloway, 1995) onde se constatou que o pH e a CTC foram as principais propriedades envolvidas na imobilização do Zn.

### 3.6 CONCLUSÕES

A construção da isoterma de adsorção demonstrou o grande potencial do resíduo URA (pH 6,0) na adsorção de Cd, Pb e Zn;

Tanto na isoterma de adsorção, como no experimento com o Argissolo Amarelo e o sedimento contaminados, dos metais estudados, o chumbo apresentou maior afinidade pelo resíduo URA;

O aumento do pH, proporcionado pela aplicação do resíduo URA a pH 6,0 causou redução na solubilidade de Cd, Pb e Zn pela associação desses elementos a frações químicas mais estáveis;

O tratamento 5% de resíduo URA a pH 6,0, foi suficiente para reduzir a solubilidade de Cd, Pb e Zn presentes no solo e no sedimento estudados.

O resíduo URA a pH 6,0, exerceu ação amenizante na toxidez de Cd, Pb e Zn presentes no solo e no sedimento estudados.

**4. CAPÍTULO II : AVALIAÇÃO DA REMEDIAÇÃO QUÍMICA EM SOLOS ENRIQUECIDOS EM LABORATÓRIO POR CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO**

## 4.1 RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido para avaliar a alteração da solubilidade de Cd, Pb e Zn em dois solos: um Latossolo Amarelo e um Planossolo Háptico, que foram contaminados artificialmente no Laboratório de Química do Solo da UFRRJ. A contaminação dos solos foi feita utilizando sacos plásticos contendo 1 kg de amostra de solo, onde foram adicionadas soluções de  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{ZnCl}_2$  nas quantidades determinadas pelo Valor de Intervenção para cada metal pesado. Posteriormente, o experimento foi transferido para potes plásticos contendo 500g da mistura solo/resíduo URA a pH 6,0, e teve a umidade mantida a 80% da capacidade de campo. Para avaliar a eficiência do resíduo foi feito um experimento inteiramente casualizado utilizando 4 tratamentos: a testemunha e 5%, 10% e 15% de resíduo URA a pH 6,0, com 3 repetições para cada tratamento. Após o período de incubação (30 dias), foram retiradas amostras de cada tratamento. Posteriormente essas amostras foram secas ao ar e submetidas à análise de pH e extrações simples com: água, ácido acético, DTPA e nitrato de sódio. A partir das concentrações de Cd, Pb e Zn obtidas nas extrações, estimou-se, através das diferenças nas quantidades extraíveis, as concentrações de Cd, Pb e Zn nas prováveis formas químicas. A digestão nitro-perclórica foi realizada para determinação dos teores totais de Cd, Pb e Zn. Esses resultados demonstraram que a adição do resíduo URA a pH 6,0 diminuiu sensivelmente os teores de Cd e Zn na fração solúvel em água dos solos enriquecidos. O chumbo se manteve associado às frações químicas mais estáveis nos dois solos estudados, quando se aplicou o resíduo URA a pH 6,0.

**Palavras-chave:** Enriquecimento com Cd, Pb e Zn. Adsorção de metais. Resíduos industriais.

## 4.2 ABSTRACT

This study was developed to evaluate the alteration of solubility of Cd, Pb, and Zn in two soils: a Yellow Latosol (Xanthic Udox) and a Planosol Háplico (Fragiudult), that had been artificially contaminated in the Soil Chemistry Laboratory of UFRRJ. The soil contamination was achieved using plastic bags with 1 kg of a soil sample, where solutions of  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{ZnCl}_2$  were added in amounts determined according to the Value of Intervention for each metal heavy. Later the experiment was transferred to plastic pots with 500g of the mixture soil/residue URA at pH 6.0, which had the humidity kept at 80% of the field capacity. To evaluate the efficiency of the residue an experiment entirely randomly was placed using 4 treatments: reference and 5%, 10% and 15% of residue URA at pH 6.0, with three replications for each treatment. After the incubation period (30 days), samples were taken of each treatment, air dried and analyzed for pH and extractions with: water, acetic acid, DTPA and sodium nitrate. From the concentrations of Cd, Pb and Zn in the extracts, there were estimated, through the differences in the extractable amounts, the concentrations of Cd, Pb and Zn in the different chemical forms. A nitro-perchloric acid digestion was made for determination of total amount of Cd, Pb and Zn. These results showed that the addition of the residue URA at pH 6.0 significantly reduced the levels of Cd and Zn in the fraction soluble in water of the enriched soil. When the residue URA at pH 6.0 was applied, lead was kept associated to the more stable chemical fractions in the two studied soils.

**Key words:** Enrichment with Cd, Pb and Zn. Metal adsorption. Industrial residues.

### 4.3 INTRODUÇÃO

Nas últimas quatro décadas, inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas com a finalidade de avaliar a biodisponibilidade e estudar o possível potencial da contaminação e poluição do solo por metais pesados. Entre os elementos que podem causar toxicidade, os mais potencialmente tóxicos às plantas e aos animais superiores são: As, Hg, Cd, Pb, Se, Co, Cu, Fé, Mn, Mo, Zn e Ni. Os quatro primeiros são particularmente tóxicos aos animais superiores, enquanto os demais podem ser tóxicos às plantas, de maneira especial quando em altas concentrações, sendo, neste caso, chamados de fitotóxicos (McBride 1994)

A distribuição dos elementos tóxicos em perfis de solos é variável, graças às diferenças na capacidade de retenção dos componentes nas diversas camadas (Berrow & Mitchell, 1980), aos processos pedogenéticos e à ciclagem dos elementos pelas plantas. Quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser divididos em litogênicos e antropogênicos.

Seja qual for o caminho pelo qual o elemento alcança o solo, a composição total é de pouca utilidade para avaliar sua disponibilidade às plantas. Por isso, usam-se extratores que retiram o elemento do solo numa concentração que se correlaciona com a quantidade do elemento absorvido pela planta. Os testes são empíricos e dispõem de suporte técnico muito frágil para explicar a relação entre a extração do elemento e suas formas químicas no solo. Como o solo pode constituir um meio importante para disposição de resíduos ricos em metais pesados, é evidente que a frequência e a extensão de sua contaminação deverão se correlacionar com as formas biodisponíveis dos metais.

A disponibilidade dos elementos às plantas e aos microrganismos e ao ambiente em geral depende de sua presença na solução do solo, a qual é governada pela composição e pela reação do solo, pelas condições de oxirredução e pela cinética das reações, que dependem de atributos do solo e de suas tendências para formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e adsorver aos minerais (Nriagu, 1988).

Perante isto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade do resíduo URA na retenção de Cd, Pb e Zn em dois solos: um Latossolo Amarelo e um Planossolo Háplico que foram enriquecidos com duas doses de contaminantes (Cd, Pb e Zn), correspondentes à 5x e 10x ao Valor de Intervenção discriminado pela CETESB.

## 4.4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.4.1 Histórico e localização dos solos

A coleta das amostras de terra consistiu em retirar amostras simples na profundidade de 0 – 20 cm, percorrendo a área em zigue-zague, formando uma amostra composta de 20 kg (ABNT,1987). Em laboratório, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas por peneira de 2 mm de malha. Posteriormente as amostras foram trituradas em almofariz de ágata e passadas em peneira de naylon de 210 $\mu$ m. Então, as amostras de terra foram caracterizadas quanto aos teores totais de Cd, Pb, Zn, Mn, Cu, Fe por digestão nitro-perclórica 2:1 (Scott, 1978) e tiveram o pH determinado em água (1:2,5). Também foi feita a análise granulométrica das amostras de terra de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solos (Embrapa 1997).

#### Latossolo Amarelo

A área de coleta de amostra de terra do Latossolo Amarelo está localizada no município de Pinheiral, cujas coordenadas geográficas são: Latitude: 22° 31' e Longitude: 44° 00'. O histórico de uso da área informa que esta não teve contato com nenhuma fonte de contaminação e também não foi manejada para fins agropecuários, a tabela 14 mostra a caracterização química e física deste solo. Na figura 7 é apresentada a foto do solo estudado.

#### Planossolo Háptico

Este solo está localizado no Campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, próximo ao Departamento de Fitopatologia e Entomologia, a cerca de 100 km da cidade do Rio de Janeiro, cujas coordenadas geográficas são: Latitude: 22° 31' e Longitude: 43° 40'. O levantamento do histórico de uso da área não mostra nenhum problema de contaminação, na tabela 14, podemos verificar a caracterização deste solo. Na figura 7, observa-se a foto do Planossolo Háptico.

**Tabela 14.** Algumas características químicas e físicas dos solos em estudo.

	pH H <sub>2</sub> O 1:2,5	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
		mg kg <sup>-1</sup>					
Latossolo Amarelo	5,4	0,005	3,5	20.000	19,7	11,3	8,5
Planossolo Háptico	4,8	0,083	1,82	9.186	85,61	17,25	19,06
	Argila Total	Argila Natural	Areia Total	Silte	GF	Classe Textural	
	g.kg <sup>-1</sup>						
Latossolo Amarelo	337	218	530	133	40,35	Argilosa	
Planossolo Háptico	174	101	725	101	9,63	Franco arenosa	

Análise realizada no laboratório de Química do Solo. UFRRJ



Latossolo Amarelo, Pinheiral - RJ.



Planossolo Háplico (UFRRJ).

**Figura 7.** Locais de coleta dos solos.

#### 4.4.2 Experimento

Para a avaliação da dinâmica e solubilidade de Cd, Pb e Zn no solo, simulando solos altamente contaminados foi conduzido um experimento em duas etapas.

##### 1ª Etapa:

Em sacos plásticos contendo 1 kg de solo foi feita a contaminação do Latossolo Amarelo e do Planossolo Háplico utilizando soluções de  $CdCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  e  $ZnCl_2$ .

A determinação das quantidades de metais a serem adicionadas nos solos foram baseadas nos valores de intervenção adotados pela Cetesb (Tabela 15). O valor de Intervenção é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Sendo assim para alcançar altos índices de contaminação esses valores foram multiplicados 5 e 10 vezes como mostrado na tabela 15. E depois multiplicados novamente por um fator de correção estabelecido para cada elemento estudado.

**Tabela 15.** Concentrações de Cd, Pb e Zn adicionadas aos solos.

Elemento	Valor de Intervenção (VI)	Fator de Correção (Fc)	5 x VI x Fc	10 x VI x Fc
Cd	3	1	15	30
Pb	180	0,555	500	1000
Zn	450	0,666	1500	3000

Valores retirados do Manual da Cetesb, 2005. Concentração em  $mg\ kg^{-1}$ .

Após a adição dos sais, as amostras foram homogeneizadas, mantidas sob condições de umidade de 80% da capacidade de campo e incubadas por um período de 30 dias. Depois do período de incubação, as amostras foram secas ao ar e destorroadas para montagem do experimento.

##### 2ª Etapa:

Nessa etapa foram utilizados o Latossolo Amarelo e o Planossolo Háplico, com 3 concentrações de metais pesados diferentes: a concentração natural, 5x o valor de intervenção e 10x o valor de intervenção. Em recipientes plásticos foram adicionados 500 g da mistura



solo/ resíduo URA a pH 6,0, mantendo-se a umidade equivalente a 80% da capacidade de campo.

Os tratamentos utilizados foram:

- Solo (testemunha)
- Solo + 5% de Resíduo de URA a pH 6,0
- Solo + 10% de Resíduo de URA a pH 6,0
- Solo + 15% de Resíduo de URA a pH 6,0

Após 30 dias amostras foram retiradas para a determinação dos teores totais de metais pesados e do pH em água (1:2,5). Também foram realizadas extrações com água, nitrato de sódio, DTPA e ácido acético. As soluções extratoras foram preparadas como foi descrito no capítulo anterior.

#### **4.4.3 Análise estatística**

As análises estatísticas foram feitas utilizando-se o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, para comparar as médias entre os tratamentos utilizados, os teores dos metais nas frações químicas e o comportamento do pH em cada tratamento. O Programa Estatístico SAEG Versão 5.0 usado foi desenvolvido pela Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa-MG.

## 4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.5.1 Alterações do pH nos solos Latossolo Amarelo e Planossolo Háplico, com adição do resíduo URA

Na Tabela 16 são mostrados os valores médios de pH no Latossolo Amarelo e no Planossolo Háplico que receberam resíduo URA a pH 6,0.

**Tabela 16.** Valores médios de pH nos diferentes tratamentos. Sem contaminação.

SOLOS	Resíduo URA %			
	0	5	10	15
Latossolo Amarelo	5,2 A	5,2 A	5,0 B	5,3 A
Planossolo Háplico	5,4 D	6,0 C	6,4 B	6,8 A

Valores seguidos de mesmas letras não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Verifica-se que a adição do resíduo URA a pH 6,0 no Latossolo manteve os valores de pH, quando comparado com a testemunha, exceto na dose 10% resíduo URA que ocorreu uma redução significativa do pH. Por outro lado no Planossolo à aplicação do resíduo URA a pH 6,0 promoveu um aumento significativo dos valores de pH quando comparados com a testemunha. O comportamento distinto desses dois solos reflete a diferença relacionada ao poder tampão, que no Planossolo é menor em decorrência do menor teor de argila quando comparado ao Latossolo.

Analisando o pH dos solos depois de contaminados 5x o valor de intervenção (Tabela 17).

**Tabela 17.** Valores médios de pH nos diferentes tratamentos. Contaminado 5 x o valor de intervenção.

SOLOS	Resíduo URA %			
	0	5	10	15
Latossolo Amarelo	4,2 C	4,3 C	4,6 B	5,0 A
Planossolo Háplico	5,2 D	5,4 C	5,8 B	6,1 A

Valores seguidos de mesmas letras não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Observa-se que o pH das testemunhas teve uma redução significativa quando comparado com a testemunha que não foi enriquecida com metais (5,2 no Latossolo Amarelo e 5,4 no Planossolo Háplico), esses resultados indicam que o enriquecimento dos solos com metais pesados quebrou o equilíbrio do sistema, e para recuperar o equilíbrio entre solução/superfície adsorvedora foram liberados íons  $H^+$  que contribuíram para redução do pH.

Observa-se que a adição do resíduo URA a pH 6,0 promoveu um aumento significativo dos valores de pH nos dois solos, sendo que os valores de pH do Planossolo foram superiores aos do Latossolo, esses resultados indicam que essa diferença nos valores de pH está relacionada ao poder tampão, como foi discutido anteriormente.

A Tabela 18 apresenta os valores médios de pH no Latossolo Amarelo e no Planossolo Háplico, depois do enriquecimento com 10x o valor de intervenção.



Na Tabela 20 observa-se a distribuição de Cd nas frações químicas do Latossolo Amarelo enriquecido com Cd 5x o valor de intervenção, decorrente da aplicação do resíduo URA a pH 6,0. Quando se compara o teor de Cd na F1 (fração solúvel em água), na F2 (fração trocável) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) do tratamento com resíduo URA a pH 6,0 com a testemunha das mesmas frações, verifica-se que a adição do produto provocou um decréscimo significativo nos teores de Cd destas frações. Na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos), entretanto, a dose de 10% apresentou um aumento significativo do teor de Cd, quando comparado com os demais tratamentos e na F5 (fração residual) houve um aumento significativo dos teores de Cd, quando comparado com a testemunha. Esses resultados são similares aos observados na literatura, demonstrando que o aumento do pH, de um modo geral, reduziu a disponibilidade de Cd neste solo. Diversos trabalhos têm mostrado que o pH é um dos fatores críticos no controle da solubilidade de Cd nos solos, sendo a manipulação do pH, considerado o método mais efetivo e rápido para o controle da biodisponibilidade e mobilidade de metais pesados em solos contaminados (Christensen & Tjell, 1984).

**Tabela 20.** Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 5x valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
6,037 A	4,967 B		4,163 B	3,567 B
		F2		
0,937 B	0,090 D		0,527 C	1,000 A
		F3		
1,363 B	1,380 B		2,567 A	1,590 B
		F4		
6,407 A	0,157 C		1,020 B	0,780 B
		F5		
1,706 B	9,856 A		8,173 A	9,513 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 21 observa-se a distribuição de Cd nas frações químicas do Latossolo Amarelo enriquecido com Cd 10x valor de intervenção, decorrente da aplicação do resíduo URA a pH 6,0. Observa-se que na F1 (fração solúvel em água), na F2 (fração trocável) e na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) a aplicação de resíduo URA a pH 6,0 provocou uma redução significativa do teor de Cd, quando comparado com a testemunha. Na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos) a aplicação de resíduo URA a pH 6,0 aumentou significativamente a teor de Cd na dose de 5% de resíduo, quando comparado à testemunha, entretanto, nas doses 10% e 15% de resíduo houve uma redução significativa do teor de Cd, quando comparado com a testemunha nesta mesma fração. Na F5 (fração residual) houve um aumento significativo do teor de Cd, quando comparado com a testemunha. Esse resultados demonstram que o aumento do pH, de modo geral, reduziu a disponibilidade de Cd neste solo. Resultados semelhantes foram encontrados por Christensen & Tjell (1984).

A maior parte do Cd na testemunha esteve associado a F1 (fração solúvel em água), cerca de 50,3%, enquanto que na F5 a percentagem de Cd era de 16,0%, entretanto, na dose

15% de resíduo URA a percentagem de Cd na F1 foi de 35,6% e na F5 foi de 42,8%. Esses resultados indicam que a aplicação do resíduo URA a pH 6,0 provocou uma redução significativa da biodisponibilidade de Cd.

**Tabela 21.** Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
15,100 A	15,500 A		12,467 B	10,667 B
		F2		
0,967 B	4,067 A		2,100 B	0,827 B
		F3		
5,933 A	0,967 D		2,533 C	5,573 B
		F4		
3,200 B	4,900 A		2,167 C	1,530 C
		F5		
4,800 C	6,013 B		12,183 A	12,853 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

#### 4.5.3 Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo

Na Tabela 22 observa-se a variação que ocorreu nos teores de Pb nas diferentes frações químicas, do Latossolo Amarelo que recebeu doses crescentes de resíduo URA a pH 6,0, durante o período de incubação. Analisando a F1 (fração solúvel em água), a F2 (fração trocável) e a F3 (fração associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos), constata-se que, de modo geral, em todos os tratamentos, não houve diferença significativa nos teores de Pb, apresentando concentrações muito baixas deste elemento, indicando menor biodisponibilidade de Pb no solo. A menor mobilidade e biodisponibilidade do Pb têm sido documentadas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Fontes & Gomes (2003) estudando a sequência de seletividade em Latossolo brasileiros após a remoção da matéria orgânica, encontraram a seguinte sequência  $\text{Cr} = \text{Pb} \gg \text{Cu} \gg \text{Ni} > \text{Cd} = \text{Zn}$ , demonstrando que o pH e a CTC foram as principais propriedades envolvidas na imobilização do Pb.

Avaliando a F4 (fração associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos), observa-se o efeito significativo da aplicação de resíduo URA a pH 6,0, tendo a dose 5% apresentado os maiores teores de Pb. Na F5 (fração residual), esteve associado a maior parte do Pb contido neste solo, o que é compatível com o comportamento típico do Pb observado na literatura para solos contaminados. (Sheppard & Thibault, 1992) estudando a mobilidade e biodisponibilidade do Pb constataram que, tais características, estão associadas à elevada afinidade deste metal com as frações óxidos e residual.

**Tabela 22.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Sem contaminação.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,010 A	0,010 A		0,010 A	0,010 A
		F2		
0,000 A	0,000 A		0,000 A	0,000 A
		F3		
0,000 A	0,000 A		0,000 A	0,000 A
		F4		
3,327 A	3,023 A		1,530 A	0,743 B
		F5		
7,963 D	8,267 C		9,760 B	10,547 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Observa-se que na Tabela 23 o teor de Pb nas frações químicas do Latossolo Amarelo enriquecido com Pb 5x o valor de intervenção, resultantes da aplicação de resíduo URA a pH 6,0. Na F1 (fração solúvel) e na F2 (fração trocável) observa-se que após a adição do resíduo URA a pH 6,0 a concentração de Pb chegou a níveis baixos ( $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ ) na F1, e reduziu significativamente o teor de Pb, quando comparado com a testemunha nestas frações. Na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos), na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) e na F5 (fração residual) não houve diferença significativa entre os tratamentos que receberam resíduo URA a pH 6,0. Esses resultados indicam que mesmo em solos altamente contaminados com Pb, o tratamento com resíduo URA a pH 6,0 manteve este elemento indisponível para as plantas, pois as frações lábeis apresentaram valores ínfimos e o elemento foi encontrado em grandes concentrações nas frações mais estáveis. Estudos confirmam a baixa mobilidade e biodisponibilidade do Pb e a conseqüente acumulação superficial em solos contaminados (Amaral Sobrinho et al, 1999).

**Tabela 23.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 5x o valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
1,32 A	0,01 B		0,01 B	0,01 B
		F2		
11,77 A	5,57 B		3,18 B	2,76 B
		F3		
80,94 A	74,95 A		79,41 A	70,00 A
		F4		
89,97 A	31,47 A		86,40 A	41,43 A
		F5		
316,00 A	388,00 A		331,00 A	385,80 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Verifica-se na Tabela 24 a distribuição do Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo enriquecido com Pb 10x o valor de intervenção, decorrente da aplicação de resíduo URA a pH 6,0. Na F1 (fração solúvel em água) e na F2 (fração trocável) as concentrações de Pb foram baixas, quando comparadas com a testemunha, havendo redução significativa do teor deste elemento com a adição do resíduo URA a pH 6,0. Na F3 (fração associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) e na F4 (fração associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos), a testemunha não diferiu significativamente dos tratamentos. Já na F5 (fração residual) que apresentou os maiores teores de Pb, também não houve diferença significativa do teor de Pb nos tratamentos que receberam resíduo URA a pH 6,0, quando comparados com a testemunha, porém houve um sensível aumento no teor de Pb nos tratamentos que receberam resíduo URA a pH 6,0. Isto demonstra que mesmo numa situação extrema de contaminação, o resíduo URA foi eficiente na retenção deste metal, já que o Latossolo Amarelo apresentou pequenas concentrações de Pb nas frações lábeis e grandes concentrações de Pb nas frações óxido e residual.

**Tabela 24.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x o valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
17,37 A	9,96 B		3,59 C	2,11 C
		F2		
26,90 A	8,74 B		2,20 C	0,93 C
		F3		
228,40 A	210,30 A		218,55 A	204,29 A
		F4		
8,67 A	8,33 A		16,67 A	18,67 A
		F5		
718,66 A	762,67 A		758,99 A	774,00 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

#### 4.5.4 Distribuição de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo

Quando se analisa a mudança ocorrida nas frações de Zn (Tabela 25) durante o período de incubação do Latossolo Amarelo sem contaminação, resultante da aplicação de resíduo URA a pH 6,0, verifica-se que na F1 (fração solúvel em água) e na F2 (fração trocável) houve redução significativa do teor de Zn, e à medida que a concentração de resíduo aumentava, quando comparado com a testemunha. Na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Mn amorfos), não houve diferença significativa entre os tratamentos. Na F4 (fração associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) houve um aumento significativa do teor de Zn nesta fração, quando comparado com a testemunha. Na F5 (fração residual) houve um aumento significativo do teor de Zn nas doses 5% e 10% de resíduo URA a pH 6,0, porém a dose 15% de resíduo URA não diferiu significativamente da testemunha e apresentou menor teor de Pb nesta fração. Esses resultados estão de acordo com os amplamente mencionados na literatura (Kabata-Pendias, 1992) onde se constatou que o aumento de pH ocasionou a precipitação de metais na forma de carbonatos, como também favoreceu, a adsorção específica de metais de transição.

**Tabela 25.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Sem Contaminação.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,92 A	0,19 B		0,38 B	0,13 B
		F2		
0,08 B	0,21 A		0,09 B	0,03 C
		F3		
1,34 A	1,27 A		0,99 A	0,89 A
		F4		
4,34 C	5,62 aB		6,36 aB	11,99 aA
		F5		
1,35 B	11,68 A		12,94 A	2,82 B

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 26 observa-se o teor de Zn nas frações químicas do Latossolo Amarelo contaminado com Zn 5x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Observa-se que na F1 (fração solúvel em água), na F2 (fração trocável) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) houve redução significativa do teor de Zn, quando comparado com a testemunha. Na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) e na F5 (fração residual), houve um aumento significativo do teor de Zn, quando comparado com a testemunha. Esses resultados indicam que a aplicação de resíduo URA reduziu significativamente os teores de Zn nas frações lábeis (fração solúvel e trocável) e aumentou os teores de Zn na F5 (fração residual).

**Tabela 26.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 5x o valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
633,91 A	518,91 bA		376,58 B	297,91 B
		F2		
71,25 B	72,92 B		201,92 A	31,92 C
		F3		
80,46 B	302,13 A		49,79 C	324,46 A
		F4		
468,65 A	105,98 B		47,31 B	80,98 B
		F5		
270,58 B	561,67 A		510,83 A	590,83 A

Na Tabela 27 observa-se o teor de Zn nas frações químicas do Latossolo Amarelo contaminado com Zn 10x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Verifica-se que na F1 (fração solúvel) houve redução significativa do teor de Zn, quando comparado com a testemunha. Na F2 (fração trocável) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) houve um aumento



significativo do teor de Zn nos tratamentos, quando comparados à testemunha. Na F5 (fração residual) não houve diferença significativa entre os tratamentos, exceto na dose de 5% que apresentou uma redução significativa. Esses resultados indicam que a aplicação de resíduo URA a pH 6,0 proporcionou um aumento no pH, e este aumento se refletiu na redução do teor de Zn nas frações lábeis do solo.

**Tabela 27.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x o valor de intervenção.

0%	RESÍDUO URA		
	5%	10%	15%
		F1	
1149,91 A	1236,58 A	936,25 B	705,25 C
		F2	
16,25 C	129,58 A	85,58 B	133,58 A
		F3	
426,13 B	276,13 C	417,13 B	516,79 A
		F4	
393,65 B	540,31 A	553,65 A	563,65 A
		F5	
1014,06 A	885,00 B	964,17 A	1003,83 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

#### 4.5.5 Distribuição de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico

Avaliando a variação de Cd nas frações químicas do Planossolo Háplico sem contaminação, tratado com resíduo URA a pH 6,0 (Tabela 28). Verifica-se que na F1 (fração solúvel em água) houve uma redução significativa do teor de Cd, quando comparado com a testemunha. Na F2 (fração trocável), na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn amorfos e a compostos orgânicos), entretanto, não houve diferença significativa entre os tratamentos. Porém na F5 (fração residual) houve um aumento significativo do teor de Cd, quando comparados com a testemunha. Esses resultados demonstram que a adição de compostos inorgânicos como óxidos de Fe favoreceram a imobilização de Cd, corroborando com os dados obtido por Oliveira et al.(2002), que estudando a incorporação de compostos inorgânicos de Fe e Mn, através do lodo de esgoto, constatou que maior parte do Cd, Zn e Pb se ligavam aos óxidos de Fe e Mn amorfos.

**Tabela 28.** Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Sem Contaminação.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,017 A	0,010 B		0,010 B	0,010 B
		F2		
0,005 A	0,000 A		0,000 A	0,000 A
		F3		
0,000 A	0,030 A		0,027 A	0,000 A
		F4		
0,007 A	0,063 A		0,060 A	0,010 A
		F5		
0,054 D	1,342 C		1,413 B	1,510 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 29 observa-se o teor de Cd nas frações químicas do Planossolo Háplico contaminado com Cd 5x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Na F1 (fração solúvel em água), na F2 (fração trocável) e na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos, quando comparada com a testemunha. Já na F4 (fração associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) houve uma redução significativa do teor de Cd, quando comparados com a testemunha. Na F5 (fração residual) a adição de resíduo URA a pH 6,0 provocou um aumento significativo do teor de Cd nesta fração. Esse resultados confirmam que a adsorção de Cd foi favorecida pela adição de compostos inorgânicos, como foi discutido anteriormente.

**Tabela 29.** Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 5x o valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
2,763 A	3,330 A		3,037 A	2,813 A
		F2		
0,287 A	1,267 A		0,363 A	0,713 A
		F3		
3,000 A	3,930 A		3,473 A	4,550 A
		F4		
5,747 A	0,653 B		0,283 B	1,343 B
		F5		
3,236 C	7,270 B		8,683 A	7,031 B

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 30 observa-se o teor de Cd nas frações químicas do Planossolo Háplico contaminado com Cd 10x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Na F1 (fração solúvel), na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e

a compostos orgânicos) a aplicação de resíduo URA a pH 6,0 não promoveu diferença significativa entre os tratamentos. Na F2 (fração trocável) a aplicação de 15% de resíduo, promoveu uma redução significativa do teor de Cd, quando comparado com a testemunha, porém nas doses 5% e 10% de resíduo URA houve um aumento significativo do teor de Cd. Na F5 (fração residual) houve um aumento significativo do teor de Cd na dose de 15%, quando comparada as demais frações. Esses resultados indicam que o Cd neste solo esteve em grande parte associado às frações químicas mais lábeis, principalmente a F1 (fração solúvel em água) que representou cerca de 50% do Cd contido neste solo.

**Tabela 30.** Teores de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x o valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%	10%	15%	
				F1
15,333 A	15,467 A	13,370 A	15,100 A	
				F2
2,867 C	4,833 A	3,663 B	1,433 D	
				F3
3,367 A	2,033 A	3,833 A	1,200 A	
				F4
2,817 A	0,737 A	3,733 A	0,327 A	
				F5
5,616 B	6,930 B	6,851 B	13,390 A	

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

#### 4.5.6 Distribuição de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico

Observa-se a variação da concentração de Pb nas frações químicas do Planossolo Háplico, sem contaminação, tratados com resíduo URA a pH 6,0 (Tabela 31). Verifica-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos na F1 (fração solúvel em água), na F2 (fração trocável) e na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos). Na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) a adição de resíduo URA a pH provocou uma redução significativa do teor de Pb, quando comparado com a testemunha. Na F5 (fração residual) houve um aumento significativo do teor de Pb, quando comparado com a testemunha. Esses resultados indicam que o Pb apresentou forte associação com as formas químicas de mais alta estabilidade (F4 e F5). Fato que também foi constatado por Harrison et al (1981) que estudando o destino dos compostos de Pb em solos ao longo das rodovias concluíram que o Pb esteve associado a óxidos de Fe e Mn e nas fases orgânicas e, em menor proporção com carbonatos e frações lábeis (F1 e F2).

**Tabela 31.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg<sup>-1</sup>). Sem Contaminação.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,01 A	0,01 A		0,01 A	0,01 A
		F2		
0,00 A	0,00 A		0,00 A	0,00 A
		F3		
0,00 A	0,00 A		0,00 A	0,00 A
		F4		
7,35 A	4,94 B		3,33 C	2,32 D
		F5		
9,89 D	12,30 C		13,91 B	14,92 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 32 observa-se o teor de Pb nas frações químicas do Planossolo Háplico contaminado com Pb 5x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Na F1 (fração solúvel em água) e na F2 (fração trocável) houve uma redução significativa do teor de Pb, quando comparado com a testemunha. Na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) não houve diferença significativa entre os tratamentos. Na F3 (fração associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) e na F5 (fração residual) a aplicação de resíduo URA a pH 6,0 provocou um aumento significativo do teor de Pb nestas frações, quando comparado com a testemunha. Provavelmente o Pb que estava associado às frações mais lábeis (F1 e F2), passou para formas mais estáveis associado a carbonatos e óxidos de Fe e Mn. O que confirma a maior afinidade do Pb por compostos inorgânicos. McBride (1989), estudando a seqüência de seletividade para adsorção de metais pesados, contatou a grande afinidade de Pb pela superfície de óxidos de manganês, hematita e goetita.

**Tabela 32.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg<sup>-1</sup>). Contaminado 5x o valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
329,00 A	0,12 B		0,01 B	0,01 B
		F2		
5,09 A	0,00 B		0,00 B	0,00 B
		F3		
51,71 B	90,64 A		74,56 A	75,36 A
		F4		
32,53 A	87,73 A		18,43 A	43,13 A
		F5		
98,92 B	359,19 A		440,68 A	419,18 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 33 observa-se o teor de Pb nas frações químicas do Planossolo Háplico contaminado com Pb 10x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Observa-se que na F1 (frações solúvel em água), na F2 (fração trocável) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) a adição do resíduo URA a pH 6,0 apresentou redução significativa do teor de Pb, quando comparado com a testemunha. Na F5 (fração residual) a adição do resíduo URA a pH 6,0, resultou no aumento do teor de Pb, quando comparado com a testemunha. Esses resultados indicam que mesmo em situações de elevada contaminação o resíduo URA a pH 6,0 foi eficiente na adsorção de Pb, apresentando teores mínimos nas frações lábeis e teores elevados nas frações mais estáveis, confirmando a baixa mobilidade e biodisponibilidade de Pb em solos contaminados (Bidappa et al, 1982).

**Tabela 33.** Teores de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%	10%	15%	
				F1
323,96 A	3,60 B	0,07 C	0,13 C	
				F2
7,31 A	1,91 B	1,79 B	0,02 C	
				F3
218,73 B	299,49 A	239,80 B	225,51 B	
				F4
44,67 A	12,33 B	9,00 B	8,33 B	
				F5
422,58 C	699,92 B	766,59 A	783,26 A	

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

#### 4.5.7 Distribuição do Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico

Observa-se a variação da concentração de Zn nas frações químicas do Planossolo Háplico, sem contaminação, tratados com resíduo URA a pH 6,0 (Tabela 34). Observa-se na F1 (fração solúvel em água) e na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) a adição de resíduo URA a pH 6,0 não provocou diferença significativa entre os tratamentos. Na F2 (fração trocável) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) a adição do resíduo URA a pH 6,0 apresentou uma redução significativa do teor Zn, quando comparado com a testemunha. Na F5 (fração residual) houve um aumento significativo do teor de Zn, quando comparado com a testemunha. Os resultados obtidos confirmam que o Zn esteve associado principalmente às frações associadas a óxidos de Fe e Mn cristalino e a compostos orgânicos, de acordo com os dados mencionados na literatura (Yamada et al, 1984) constata-se que a redução na solubilidade de Zn com o aumento do pH.

**Tabela 34.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg<sup>-1</sup>). Sem Contaminação.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
0,18 A	0,17 A		0,15 A	0,16 A
		F2		
0,60 A	0,06 D		0,33 B	0,24 C
		F3		
2,64 A	2,91 A		2,89 A	2,33 A
		F4		
13,92 A	11,09 A		9,40 B	8,14 B
		F5		
1,60 B	27,41 A		27,87 A	27,77 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 35 observa-se o teor de Zn nas frações químicas do Planossolo Háplico contaminado com Zn 5x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Verifica-se que na F1 (fração solúvel em água) e na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) a adição do resíduo URA a pH 6,0 provocou uma redução significativa do teor de Zn, quando comparado com a testemunha. Na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) e na F5 (fração residual) a adição de resíduo URA a pH 6,0 ocasionou um aumento significativo no teor de Zn nessas frações, quando comparados com a testemunha. Na F2 (fração trocável) a aplicação do resíduo URA a pH 6,0, provocou na dose 5% um aumento significativo do teor de Zn, entretanto, nas doses 10% e 15% houve uma redução significativa do teor de Zn, quando comparado com a testemunha. Esses resultados indicam que no Planossolo Háplico enriquecido com Zn, a aplicação de resíduo URA a pH 6,0 favoreceu a precipitação e a adsorção deste elemento.

**Tabela 35.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação (mg kg<sup>-1</sup>). Contaminado 5x o valor de intervenção.

RESÍDUO URA				
0%	5%		10%	15%
		F1		
351,58 A	348,25 A		239,58 B	135,58 C
		F2		
122,92 B	227,25 A		64,92 C	113,58 B
		F3		
222,79 B	202,13 B		419,13 A	484,13 A
		F4		
616,31 A	100,98 B		123,31 B	63,65 B
		F5		
205,46 B	643,97 A		675,64 A	715,64 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 36 observa-se o teor de Zn nas frações químicas do Planossolo Háplico contaminado com Zn 10x o valor de intervenção, resultante da adição de resíduo URA a pH 6,0. Na F1 (fração solúvel em água) aplicação do resíduo URA a pH 6,0 nas doses de 10% 15% reduziram significativamente o teor de Zn. Na F2 (fração trocável), por outro lado à dose de 5% de resíduo URA a pH 6,0 apresentou o maior teor deste elemento, quando comparado com os demais tratamentos. Na F3 (fração provavelmente associada a carbonatos e óxidos de Fe e Mn amorfos) a aplicação do resíduo URA a pH 6,0 promoveu um aumento significativo quando comparado com a testemunha. Na F4 (fração provavelmente associada a óxidos de Fe e Mn cristalinos e a compostos orgânicos) houve uma redução significativa do teor de Zn quando comparado com a testemunha. Na F5 (fração residual) houve um aumento significativo do teor de Zn nas doses mais elevadas d resíduo URA. Esses resultados indicam que a adição do resíduo URA a pH 6,0 promoveu a associação do Zn as formas mais estáveis, reduzindo o teor deste elemento nas frações solúvel e trocável. Resultados semelhantes foram encontrados por McBride (1989).

**Tabela 36.** Teores de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Contaminado 10x o valor de intervenção.

	RESÍDUO URA			
	0%	5%	10%	15%
F1	1054,25 A	1006,58 A	948,58 B	767,58 B
F2	103,25 B	62,92 C	172,25 A	111,58 B
F3	401,46 D	1006,13 A	771,46 C	873,13 B
F4	713,65 A	271,31 C	390,31 B	66,31 D
F5	646,45 B	675,64 B	739,98 A	958,33 A

Valores seguidos pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

## 4.6 CONCLUSÕES

A aplicação de resíduo URA a pH 6,0, promoveu um aumento significativo nos valores de pH, porém o Planossolo Háptico apresentou maior percentual de aumento quando comparado com o Latossolo Amarelo em decorrência dos menores teores de argila apresentados por este solo.

O enriquecimento dos solos por metais pesados provocou uma redução significativa nos valores de pH devido à quebra do equilíbrio entre superfície adsorvedora/solução do solo, causando a liberação de íons  $H^+$ .

Nos dois solos estudados, o chumbo se manteve associado às frações químicas mais estáveis, mediante a aplicação do resíduo URA a pH 6,0. Independente do grau de contaminação do solo.

Os tratamentos 10% e 15% de resíduo URA a pH 6,0, foram mais eficientes para reduzir a solubilidade de Cd e Zn presentes nas frações lábeis (F1 e F2) nos solos enriquecidos.



## 5. CONCLUSÕES GERAIS

O resíduo URA a pH 6,0 funcionou como atenuante da poluição, causada por Cd, Pb e Zn contidos nos solos estudados, proporcionando a associação desses elementos à frações químicas mais estáveis.

A contenção química se mostrou uma alternativa promissora na minimização dos impactos causados por metais pesados em áreas contaminadas.

Dentre os metais pesados estudados, o Pb apresentou maior afinidade pelo resíduo URA, promovendo maior redução de sua solubilidade nos solos e no sedimento, mantendo-se associado a formas químicas mais estáveis mesmo em situações de poluição extrema.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Solubilização de resíduos. NBR 10006. Setembro de 1987.

ABNT ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Amostragem de resíduos sólidos. São Paulo, Projeto 1.63.02-004, 1987. 25p

ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. London, Blackie Academic & Professional, 2ed., 1995. p.107-108.

ALLOWAY, B.J.; TILLS, A.R.; MORGAN, H. The speciation and availability of cadmium and lead in polluted soils. In: Traces substances in Environmental Health, v.18, p.539 –547, 1985.

AMARAL SOBRINHO,N.M.B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. & OLIVEIRA, C. Mobilidade de metais pesados em solos tratados com resíduos siderúrgicos ácidos.R. Bras. Ci. Solo, v.22, p.345-353, n.2, 1998.

AMARAL SOBRINHO,N.M.B.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M. & OLIVEIRA, C. Lixiviação de Pb, Zn, Cd e Ni em solo Pdzóico Vermelho Amarelo tratado com resíduos siderúrgicos.Revista Floresta e Ambiente, Seropédica, v. 3, n.1, p. 65-75, 1999.

ANDREWS, R. D. et al. Using clinoptilolite for the removal of toxic heavy metals from contaminated mine drainage.Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales parte II, Zeolitas 91 g Rodríguez – Fuentes y J. A. Gonzáles Editores.p. 227 –232.1991.

ARAÚJO, W. S. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1998. 93p (Dissertação de mestrado).

ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Control. 2003 CERCLA priority list of hazardous substances. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html>. Acesso em 17 abr. 2005.

BASCOMB, C. L. Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbon in soils of various groups. J. Soil Sci., 52:19-26, 1968.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge treated soils. Advances in Soil Science, v.9, p. 143- 176, 1989.

BEST, M.G. Igneous and metamorphic petrology. New York, W. H. Freeman, 1982, 630p.

BIDDAPPA, C.C.; CHINO, M. & KUMAZAWA, K. Migration of heavy metals in two japanese soils. Plant Soil, v. 66, p. 299-316, 1982.

BOHN, H. L. ; McNeal, B. L. & O`CONNOR, G. A. Soil chemistry. New York, John Wiley,1979.

BOISSON, J.; RUTTENS, A.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, J. Evaluation of hydroxiapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Environmental Pollution, v. 104, p.225 –233, 1999.

BOURG, A. C. M. Speciation of heavy metals and implications for their mobility heavy metals. P.19- 32, 1995.

CALVET,R.; BOURGEOUS. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *J. Environ. Anal. Chem.*, vol 19,31-45, 1990.

CAMARGO, O. A.; ROVERS, H. & VALADARES, J. M. A. S. Adsorção de níquel em Latossolos paulistas. *R. Bras. Ci. Solo.*13: 125-129, 1989.

CAMARGO, O.A. Complexação de metais pesados com substâncias húmicas e matéria orgânica: Estabilidade das ligações. In: *Anais do 2-o Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas*. São Carlos. 1997.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO.; N.M.B. Reação da matéria orgânica do solo. In: SANTOS,G.A.; CAMARGO, F.A.O (Eds) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre: Gênese, p.27-40, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Resíduos sólidos – histórico. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/residuos/historico.asp>. 22 Abr 2004.

CHAO, T.T. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.36, p.764-768, 1972.

CHAO, T. T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochem. Explor.*, 20:101-135, 1984.

CHISTENSEN, T.H. Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air & Soil Pollution*. v.21, p.105-114. 1984.

CLEMENTZ, D. M.; PINNAVAIA, T. J. & MORTLAND, M. M. Stereochemistry of hydrated cooper ions on the interlamellar surfaces of layer silicates. An electron spin resonance study. *J. Phy. Chem.*, 77: 196-200, 1973.

COSTA, M.C.R. Avaliação da contaminação ambiental por metais pesados em áreas rurais próximas a indústrias de reciclagem de chumbo no vale do Paraíba- SP. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2002. 192p (Tese de Doutorado).

COTTENIE, A.; CAMERLYNCK, R.; VERLOO, M.; DHAESE, A. Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure Appl. Chem.*, v.52, p.45-53, 1979.

CUNHA, R. C. A.; CAMARGO, O. A. & KINJO, T. Retenção de zinco em solos paulistas. *Bragantia*, 53: 291-301, 1994a.

CUNNINGHAM, S., BERTI, W.R. The remediation of contaminated soils with green plants; an overview. In *in vitro cellular and development biology-plant*, v.29, p.207-212, 1993.

CUNNINGHAM, S.D.; BERTI, W.R. Phytoextraction and phytostabilization: technical, economic and regulatory considerations of the soil-lead. In: Terry, N.; Banuelos, g ; (Eds), *Phytoremediation of contaminated soil and water*. Lewis Publishers, Boca Ranton, p.359-376.2000.

DAVIES, S. H. R. Mn (II) oxidation in the presence of lepidocrecite: The influence of other ions. In: DAVIS, J. A. & HAYES, K. F., eds. *Geochemical processes at mineral surfaces*. Washington, ACS, 1986. p.487-502. (ACS Symposium Series, 343).

- DILLARD, J. G. & SCHENCK, C. V. Interaction of Co (II) and Co (III) complexes on synthetic birnessite: surface characterization. In: DAVIS, J. A. & HAYES, K. F., eds. *Geochemical processes at mineral surfaces*. Washington, ACS, 1986. p.503-522. (ACS Symposium Series, 343).
- FIGUEIREDO, M.G; SANTOS, M. S.; FERRARI, L. R. Estação de Tratamento de Efluentes das Indústrias Têxteis: otimização através da implantação de medidas de prevenção à poluição. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, 2000.
- FONTES, M. P. F. & ALLEONI, L. R. F. Propriedades eletroquímicas e disponibilidade de nutrientes, elementos tóxicos e metais pesados no sistema solo-planta. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 26., Lages, 2004. Anais. Lages, Udesc/ SBCS, 2004. CD-ROM.
- FONTES, M. P. F. & GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soil. *Appl. Geochem.*, 18: 795-804, 2003.
- FORBES, E. A.; POSNER, Q. M. & QUIRK, J. P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. *J. Soil Sci.*, 27: 154-166, 1976.
- FOX, T. R. & COMERFORD, N. B. Low molecular weight organic acids in selected forest soils of the Southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54: 1139-1144, 1990.
- GARCIA DELGADO, R. A.; GARCIA HERRUZO, F.; RODRIGUEZ MAROTO, J. M.; GONEZ LAHOZ, C. & CASTELLONN, C. Lead mobilization from a clayey soil in relation to carbonate content. *J. Environ. Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng. Toxic Hazardous Subst. Control*, 31:2087-2097, 1996.
- GARCÍA- SANCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *The Science of the Total Environment*. v.242, p.179- 188, 1999.
- GIBSON, M.J.; FARMER, J.G. Multi-Step Chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution*, v.11, p.117- 135,1986.
- HARTER, R. D.; NAIDU, R. Role of organic- metal complexation in metal sorption by soils. *Advances in Agronomy*, v.55, p.219-263,1995.
- HARRISON, R.M.; LAXE, D.P.H.; WILSON, S.J. Chemical association of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and road soils. *Environmental Science*, v. 15, p.1378- 1383, 1981.
- HELLFERICH, F. Ion exchange. New York, McGraw-Hill, 1962. 624p.
- HEM, J. D. Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chem. Geol.*, 21: 199-218, 1978.
- HINCHMAN, R.R.; NEGRI, M.C. Providing the baseline science and data for real-life phytoremediation applications: partnering for success. In: THIBEALT, C.<sup>a</sup>; SANAGE, L.M. *Phytoremediation*. Seattle: IBC, 1997.
- HUE, N. V. ; CRADDOCK, G. R. & ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 28-34, 1986.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KELLER, C.; VÉDY, J. C. Distribution of cadmium fractions in two forest soils. *Journal Environmental Quality*, 23:987-999, 1994.

KINNIBURGH, D.G.; JACKSON, M. L. ; SYERS, J.K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Science Society of America Journal*, v.40, p.796- 799,1976.

KITRICK, J. A. Control of  $Zn^{+2}$  in soil solution by sphalerita. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 314-317, 1976.

LATTERELL, J. J.; DOWDY, R. H. & LARSON, W. E. Correlations of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soil amended with sewage sludge *J. Environ. Qual.*, 7: 435-440, 1978.

LINDSAY, W.L., NORWELL, W. A. Development of a DTPA test zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.42, p.421-428, 1978.

LOIZIDOU, M.; HARALAMBOUS, K.; LOUKATOS, A.; DIMITRAKOPOLOU, D. Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium. *Journal Environmental Science Health*, v.27, p.1759-1769, 1992.

LOMBI, E.; GERZABEK, M. H. & HORAK, O. Mobility of heavy metals in soil and their uptake by sunflowers grown at different contamination levels. *Agronomie*, 18:361-371, 2002.

MA, Q.Y.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J.; RYAN, J.A. In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol*, v.27,p.1803 – 1810, 1993.

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

MCBRIDE, M. B.; PINNAVAIA, T.J. & MORTLAND, M. M. Electron spin relaxation and the mobility of manganese (II) exchange ions in smectites. *Am. Mineral.*, 60:66-72, 1975.

MCBRIDE, M. B. Mobility and reactions of  $VO^{+2}$  on hydrated smectite surfaces. *Clays Clay Miner.*, 27: 91-96, 1979.

MCBRIDE, M. B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Sci.*, v. 10, p. 1-56, 1989.

MCLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, 24:172-181, 1973.

MESQUITA, A.A. *Remediação de áreas contaminadas por metais pesados provenientes de lodo de esgoto*. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2002. 68p (Dissertação de mestrado).

MILLER, W. P. Sequential extraction of C from soil components and Cu amended soils. Ph.D. diss. Virginia Polytechnic Inst. And State Univ., Blacksburg (diss. Abst. 81-21504), 1981.

MILLER, W.P., MARTENS, D.C., ZELAZNY, L.W., KORNEGAY, E.T. Forms of solid phase copper enriched swine manure. *J. Environ. Qual.*, v.15, p.69-72, 1986a.

MILLER, W.P., MARTENS, D.C., ZELAZNY, L.W.; KORNEGAY, E. T. Forms of solid phase copper enriched swine manure. *Journal Environmental Quality* v.15, p.69-72, 1986b.

- MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N. ; GIBBS, B.F. Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, v. 60, p.193-207, 2001.
- MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B. F. Removal of heavy metals from contaminated soil and sediments using the biosurfactant surfactin. *Journal Soil Contamination*, v.8, p. 231-254, 1999a.
- MURAOKA, T.; NEPTUNE, A. M. L. & NASCIMENTO FILHO, V. F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para feijoeiro. I. Zinco. *R. Bras. Ci. Solo*, 7:167-176, 1983a.
- MURAOKA, T.; NEPTUNE, A. M. L. & NASCIMENTO FILHO, V. F. Avaliação da disponibilidade de zinco e manganês do solo para feijoeiro. II. Manganês. *R. Bras. Ci. Solo*, 7:177-182, 1983b.
- NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environ. Poll.*, 50: 139-161, 1988.
- OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, p.2003
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS. Guidelines for drinking-water quality. Recommendations, 2.ed., Geneva, WHO, 1993. v.1.
- ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ , Ni e Cd. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2000. 176p (Dissertação de doutorado).
- PAPADOPOULOS, P.; ROWELL, D.L. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science*. V.39, p.23-36, 1988.
- 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. *R. Bras. Ci. Solo*, 2005.
- PINHEIRO, R.S. Inertização de Resíduos perigoso através do uso de resíduos industriais alcalinos. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2003. 86p. (Dissertação de mestrado).
- REBEDEA et al., Potential applications of synthetic zeolites for in situ land reclamation. in: *World Congress of Soil Science-Montpellier, França (CD-ROM)*.1998.
- SCHINDLER, P. W. Surface complexas at oxide-water interfaces. In: ANDERSON, M. A. & RUBIN, A. J., eds. Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Harbor, Ann Harbor Sciences, 1981. p.1-47.
- SCHNITZER, M. Humic substances: Chemistry and reactions. *Soil organic matter*, p. 1-64, 1978.
- SCOTT, K. Cause and control of losses of chromium during nitric- perchloric acid oxidation of aquatic sediments. *Analyst, Cambridge (Grã- Bretanha)*, 103: 754- 758, 1978.
- SHEPPARD, M. I.; THIBAUT, D. H. Desorption and extraction of selected heavy metal from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 415- 423.1992.
- SHUMAN, L. M. Zn, Mn, and Cu in soil fraction. *Soil Science*, v. 127, p. 10 – 17, 1979.

SHUMAN, L. M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M. & WELCH, R. M. eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1991. p. 113-144.

SHUMAN, L. M. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:656-660, 1983.

SHUMAN, L. M. Separation soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:1099-1102, 1982.

SILVEIRA, D. J.; SOMMERS, L.E.; Extractability of Cu, Zn, Cd, and Pb in soils with sewage sludge. *J. Environ. Qual.*, v.6, p.47-54, 1977.

SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais pesados: Características, implicações e remediação. *Informe agropecuário*, v.22, n.210, p.18-26, 2001.

SINGH, A. K.; PANDEYA, S. B. Sorption and release of cadmium- fulvic acid complexes in sludge- treated soil. *Bioresouce Technology*, v.66, p.119-127, 1998.

SMITH, K. S. & HUYCK, H. L. O. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability and human toxicity of metals. In: PLUMLEE, G. S. & LOGDSON, M. J., eds. *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A. Process, techniques and health issues: Soc. Econ. Geol.*, 6A: 29-70, 1999.

SMITH, B.F.L. & MICHELL, B.D. Characterization of x-ray amorphous material in a Scottish soil by selective chemical techniques. *Clay Miner.*, v. 19, p. 737-744, 1984.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989. 234p.

Stevenson & Ardakani 1977, 23 ???

STEVENSON, F. J. & ARDAKANI, M. S. Organic matter reactions involving micronutrients in soil. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P.M. & LINDSAY, W. L., eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p. 79-114.

STEVENSON, F. J. *Humus chemistry*. New York, John Wiley, 1982. 443p.

STEVENSON, F.J. *Húmus chemistry: gênese, composição, reação*. 2ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.

STEVENSON, F.J. Nature of Divalent transition metal complex of humics acids as revealed by modified potentiometric titration method. *Soil Science*, v. 123 (1), p. 10 –17, 1977.

STUMM, W. & MOORGAN, J. J. *Aquatic chemistry*. 2, ed. New York, John Wiley, 1981. 529p.

TESSIER, A. ; CAMPBELL, P.G.C. ; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, v.51, p.844-851, 1979.

TOLEDO, M. C. M. ; OLIVEIRA, S. M. B. & MELFI, A. J. Intemperismo e formação do solo. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R. & TAIOLI, F., eds. *Decifrando a terra*. São Paulo, Oficina de Textos, 2000. p. 139-166.

URE, A., QUEVAUVILLER, P.H., MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v.51, p.135-151, 1993.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Timeline. Disponível em <http://www.epa.gov/history/timeline/index.htm>. Acesso em 17 abr. 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA, 1987. Teatability Studies Under CERCLA; An Overview. Osver Directive 9380.3- 02 FS

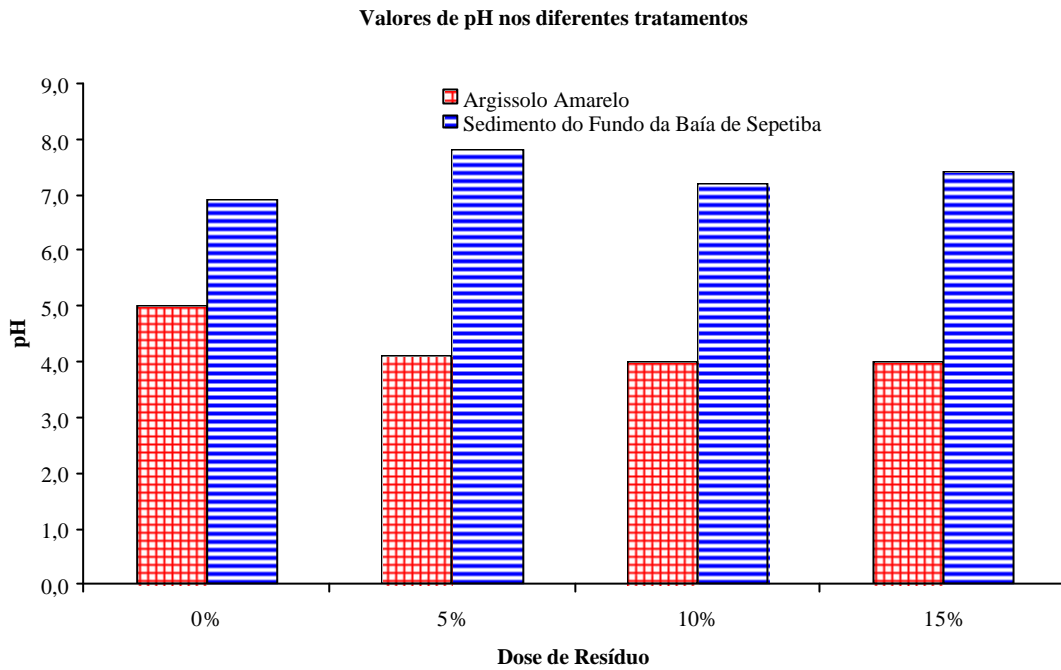
VALADARES, J. M. A. S. & CAMARGO, O.A. Manganês em solos do estado de São Paulo. R. Bras. Ci. Solo, 7: 123-130, 1983.0

WADA, K. & ABD ELFATTAH, A. Effects of cátion exchange material on zinc adsorption by soils. J. Soil Sci., 30: 281-290, 1979.

YAMADA, R.; IMAIUMI, M. & SANO, K. Behaviour of heavy metals in soil treated successively with sewage sludge (i). Res.Bull.Aichi. Ken Agric. Res. Centre, 16: 228-238. Field Crop ABSTR., 1984.

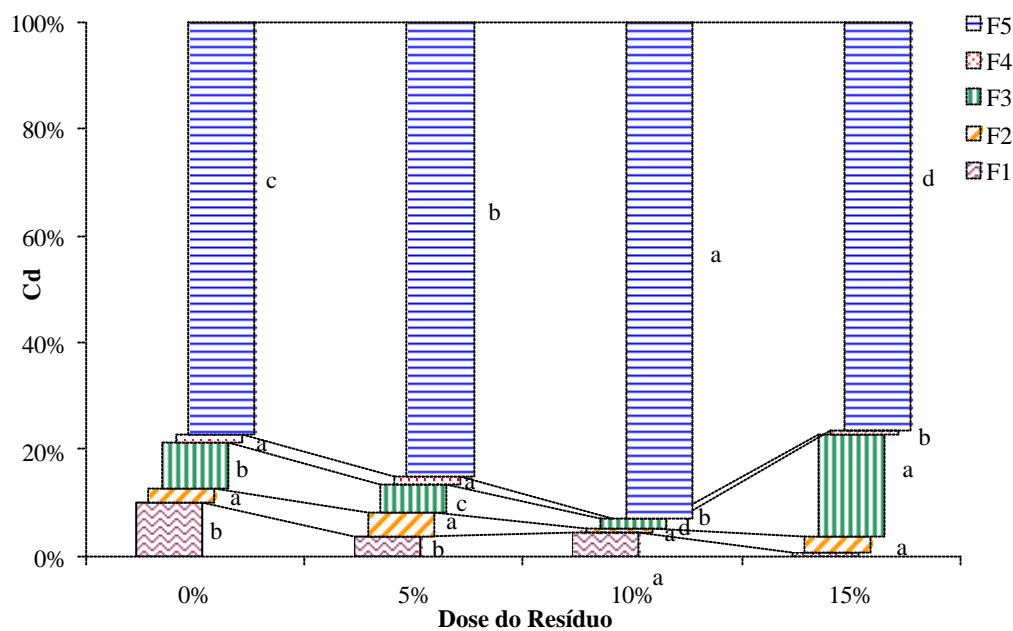


## 7. ANEXOS



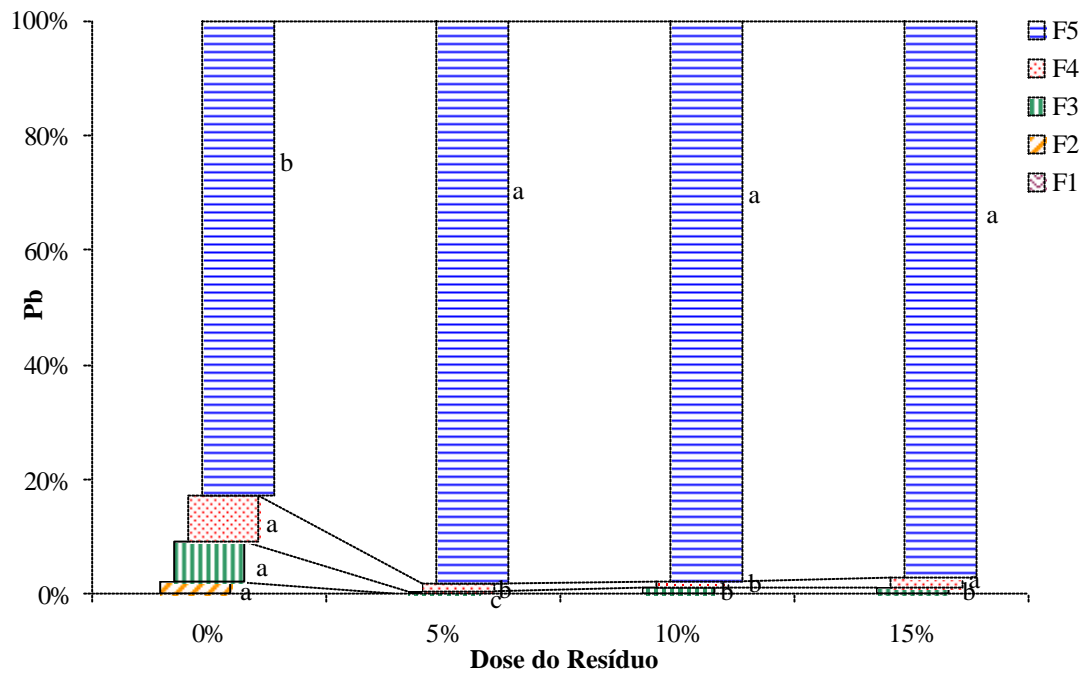
**Figura 8.** Valores de pH em solos contaminados por metais pesados que receberam doses crescentes de resíduo URA

### Argissolo Amarelo



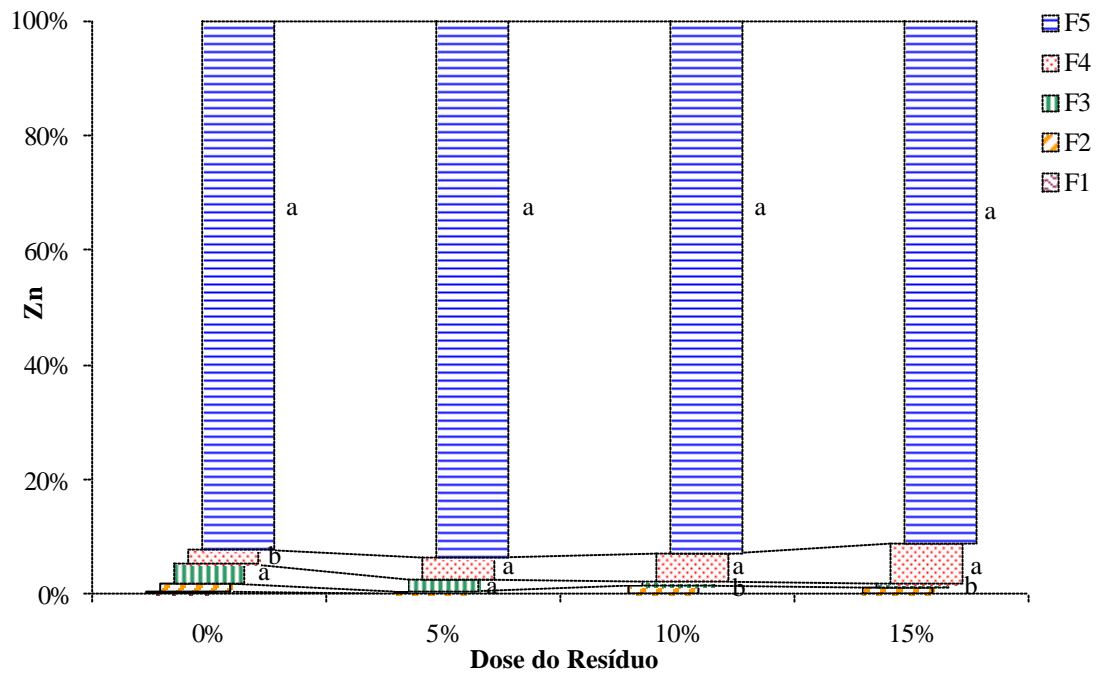
**Figura 9.** Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Argissolo Amarelo



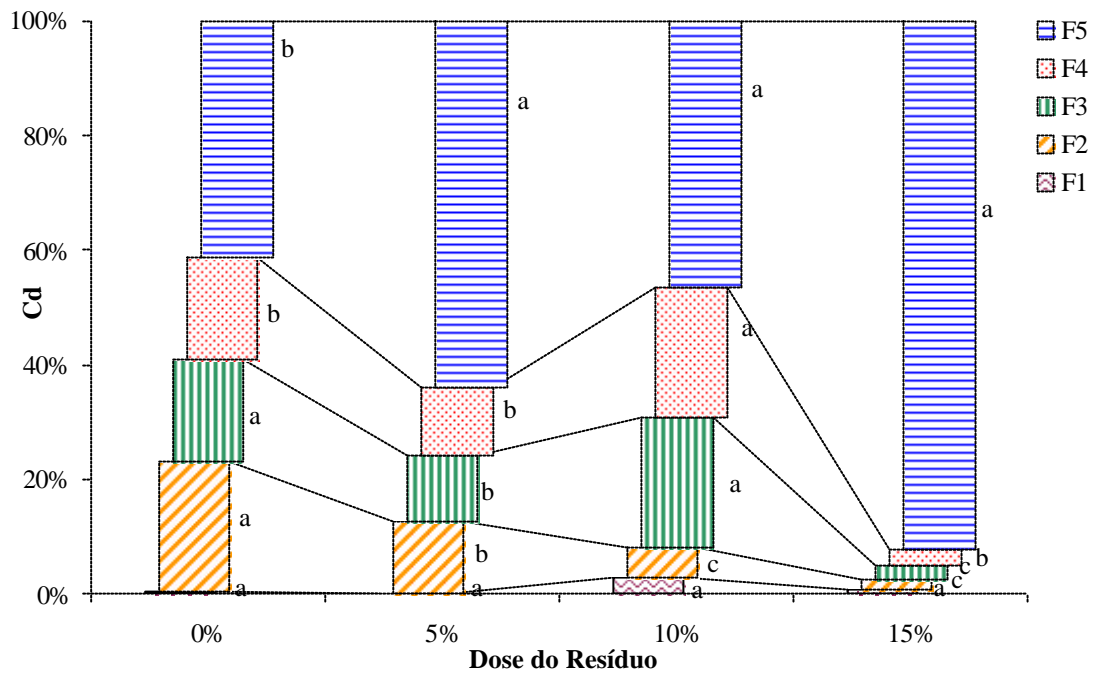
**Figura 10** Percentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Argissolo Amarelo



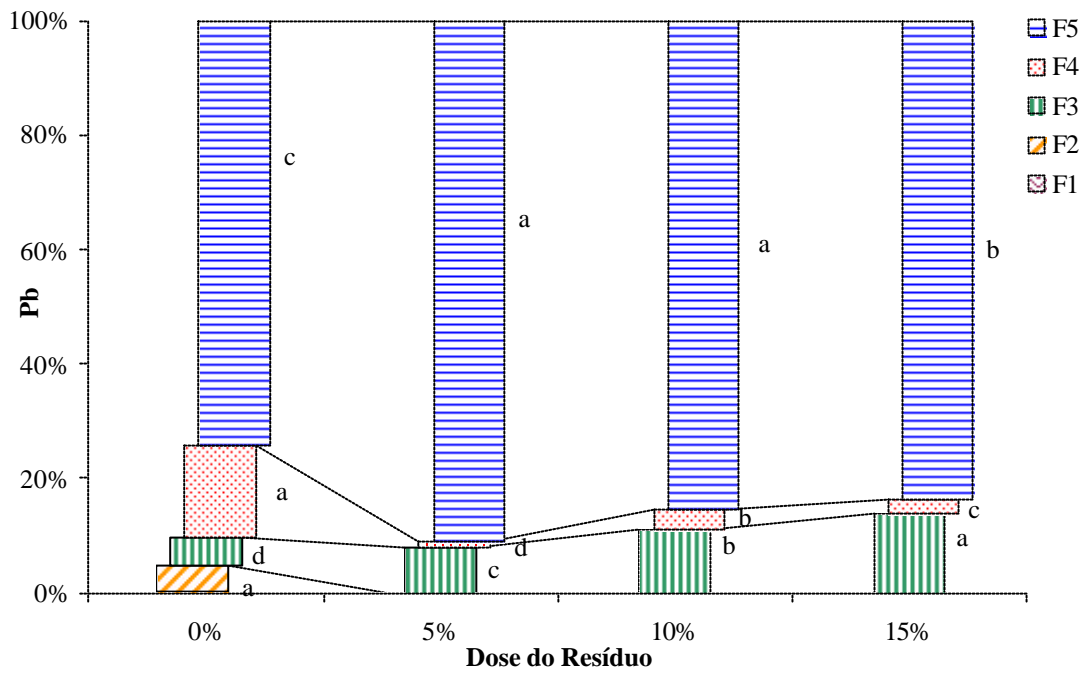
**Figura 11.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Argissolo Amarelo após 30 dias de incubação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba



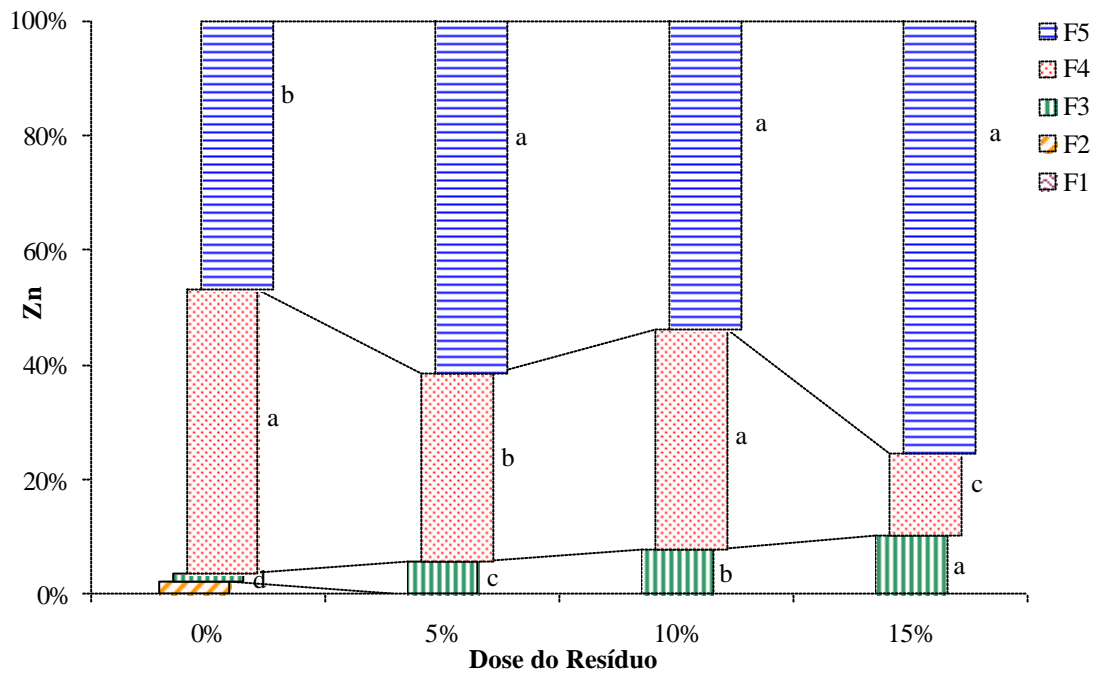
**Figura 12.** Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba

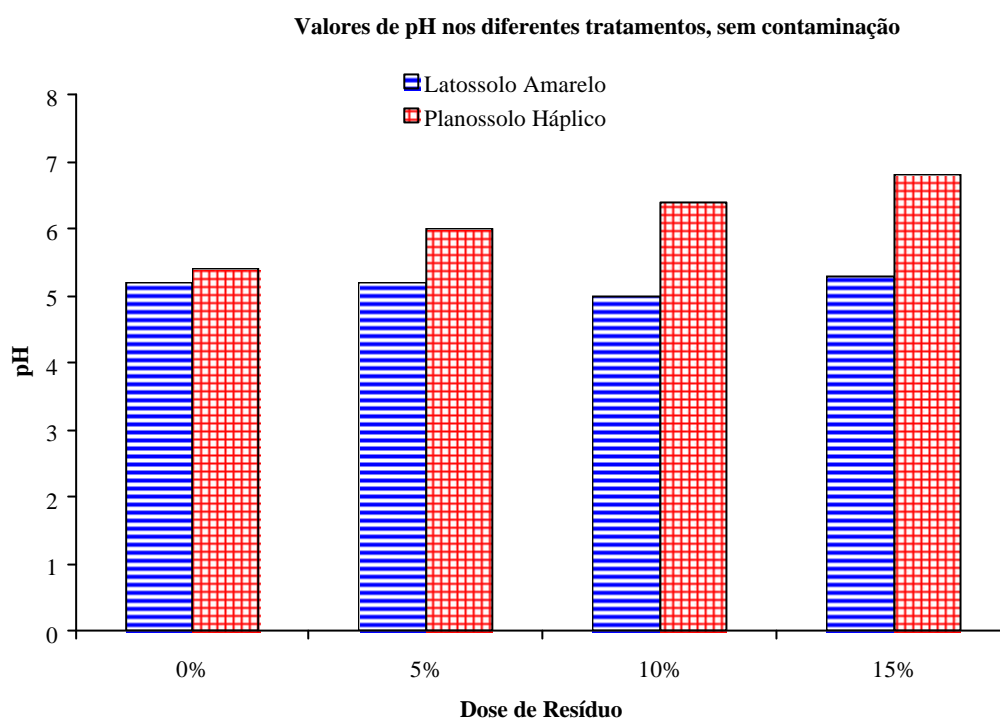


**Figura 13.** Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba após 30 dias de incubação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

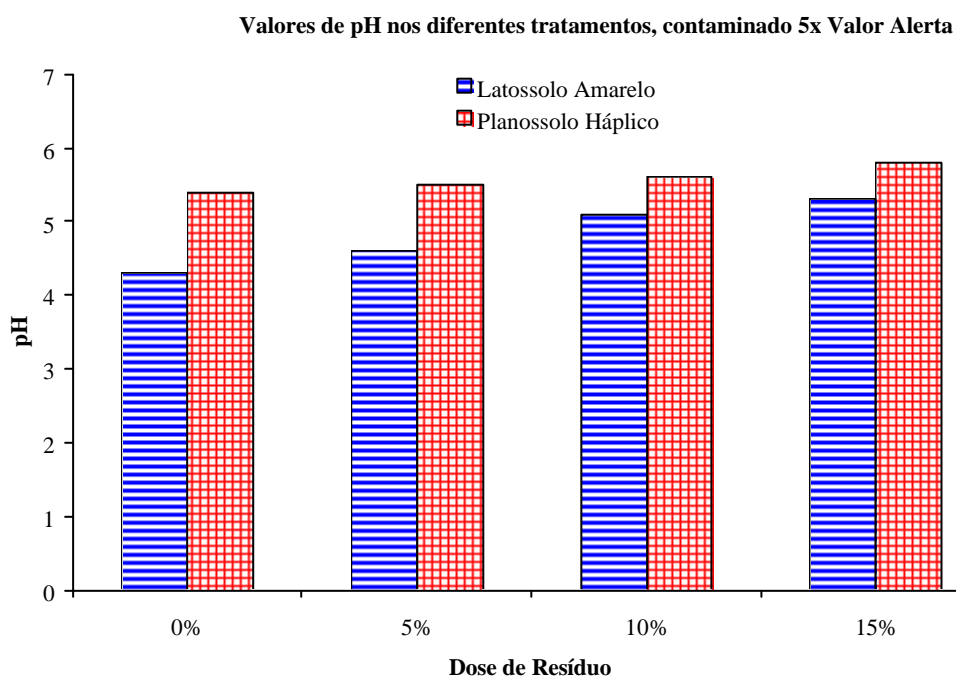
### Sedimento do Fundo da Baía de Sepetiba



**Figura 14.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Sedimento do Fundo da baía de Sepetiba após 30 dias de incubação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.



**Figura 15.** Valores de pH em solos que receberam doses crescentes de resíduo URA. Sem contaminação.



**Figura 16** Valores de pH em solos que receberam doses crescentes de resíduo URA. Contaminados 10x o valor alerta.



Valores de pH nos diferentes tratamentos, contaminado 10x Valor Alerta

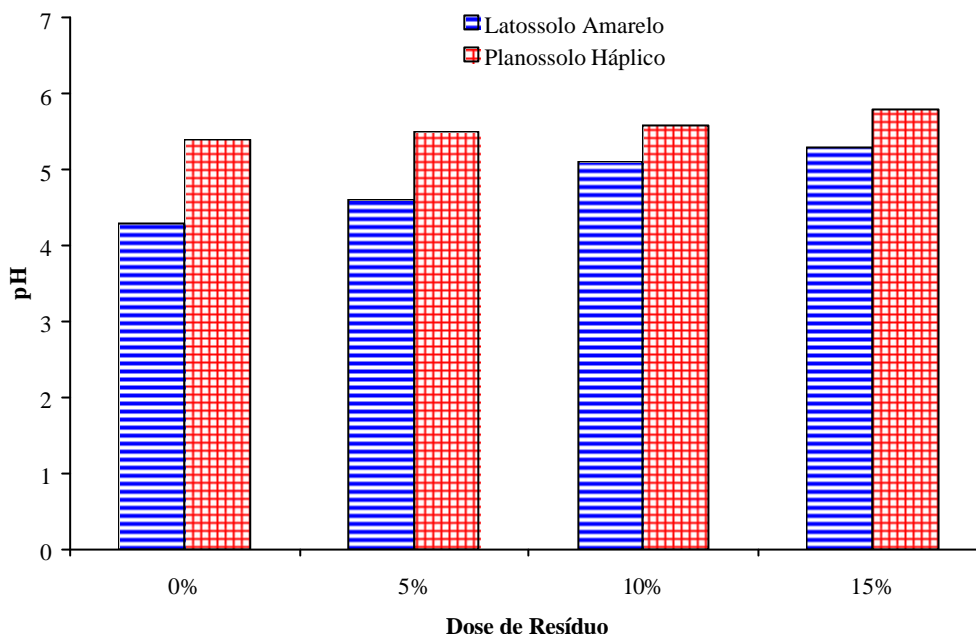


Figura 17. Valores de pH em solos que receberam doses crescentes de resíduo URA. Contaminados 10x o valor alerta.

Latossolo Amarelo - Sem contaminação

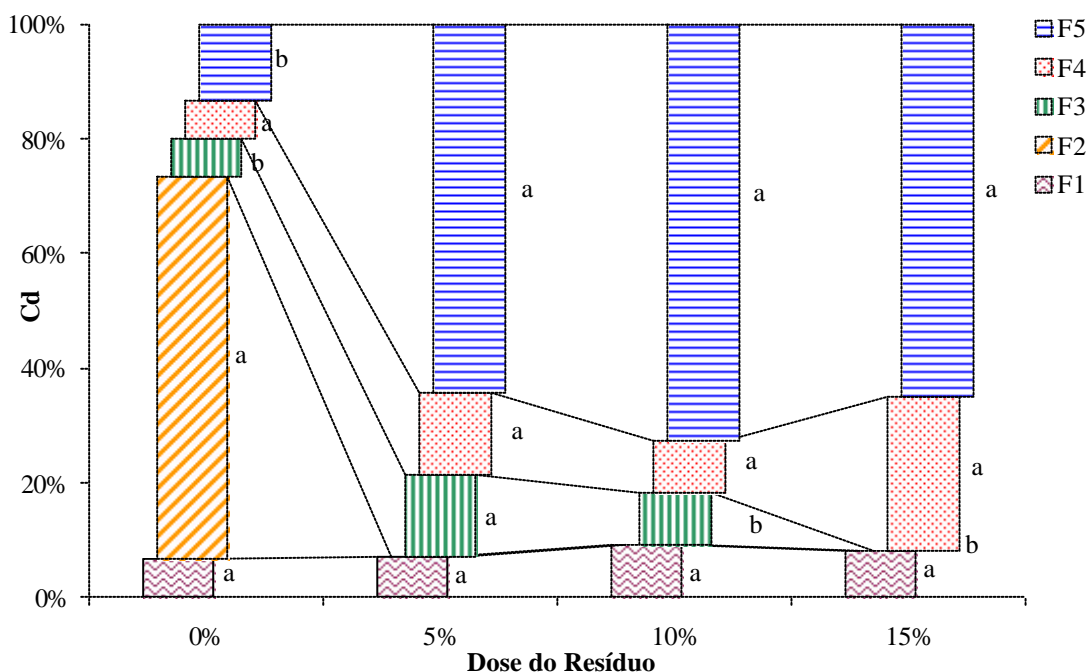
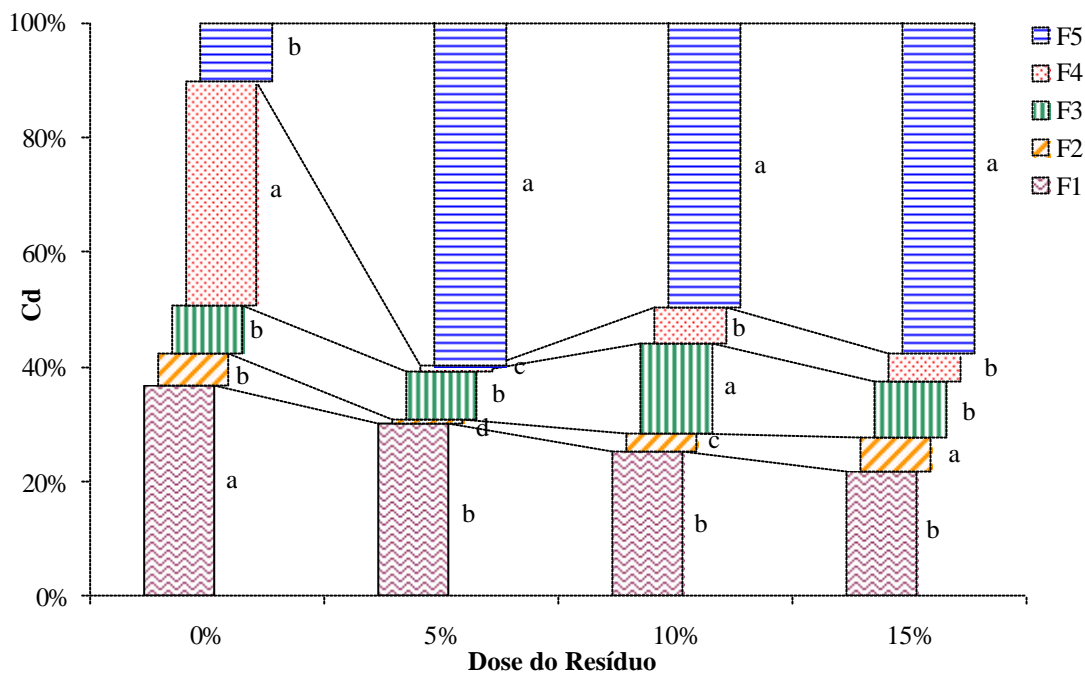


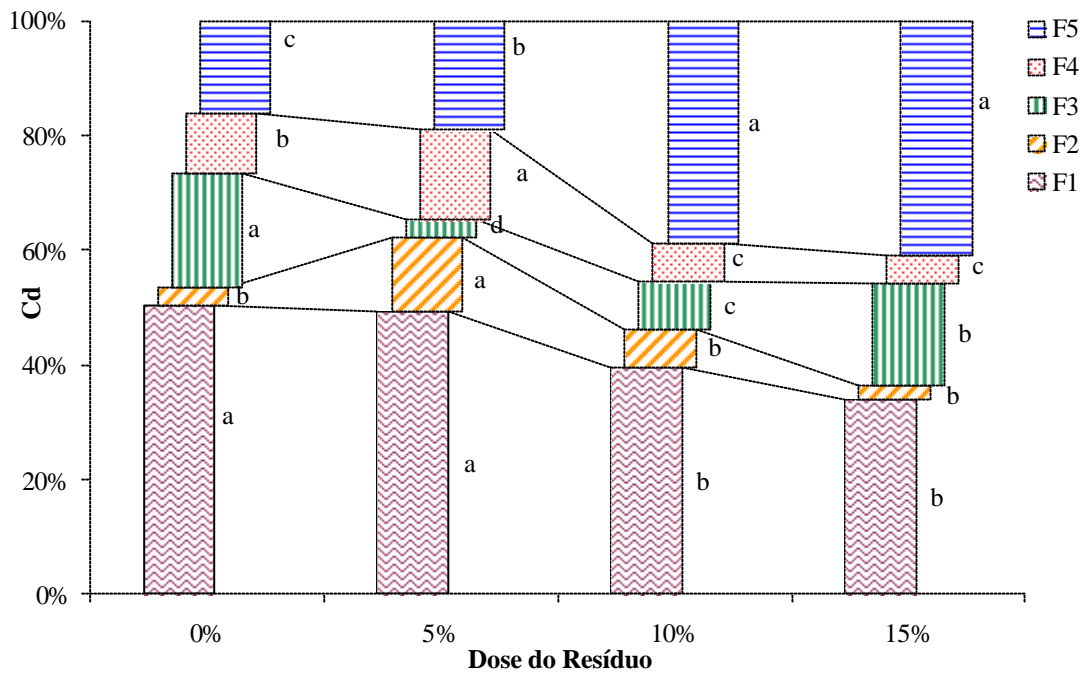
Figura 18. Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Sem contaminação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Latossolo Amarelo - Contaminado 5x valor alerta



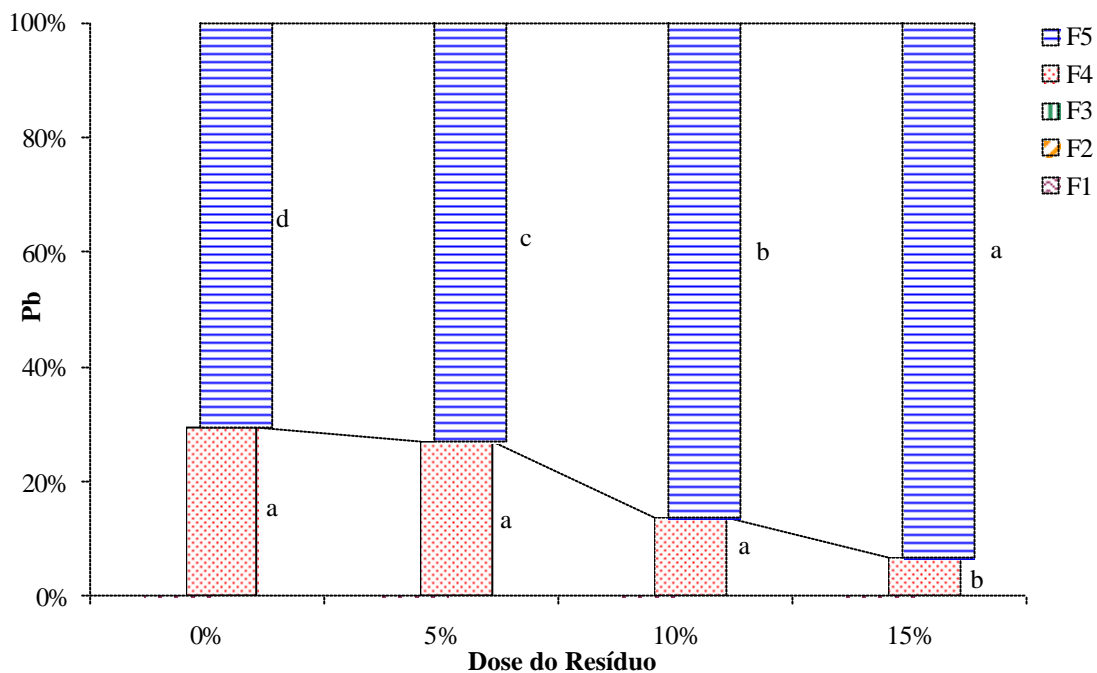
**Figura 19.** Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

**Latossolo Amarelo - Contaminado 10x valor alerta**



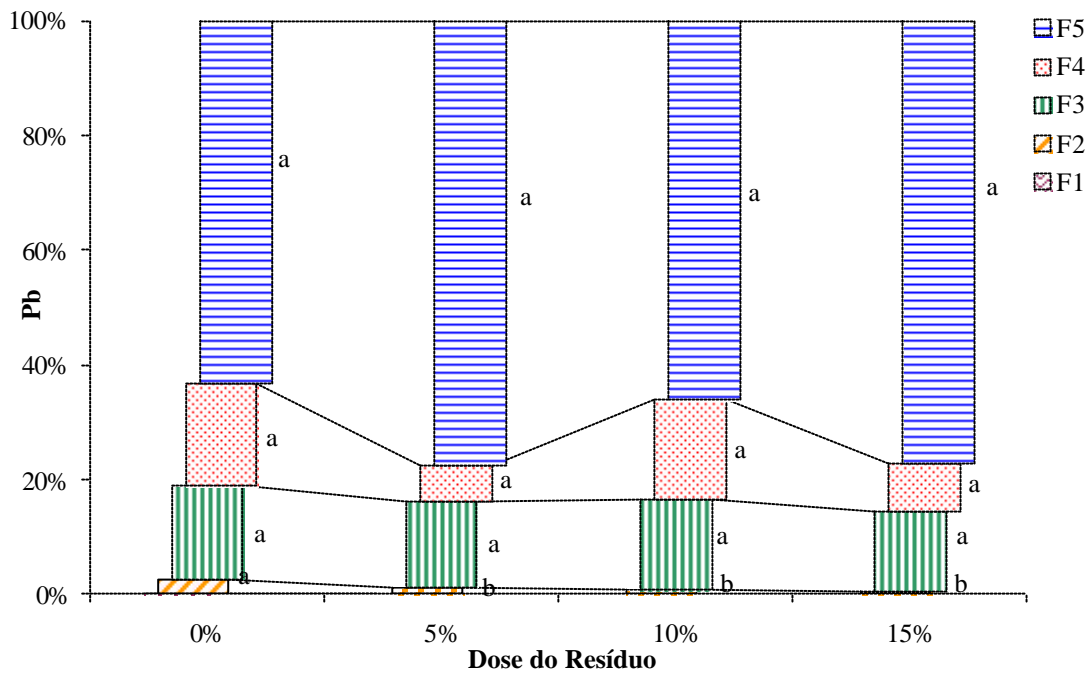
**Figura 20.** Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Latossolo Amarelo - Sem contaminação



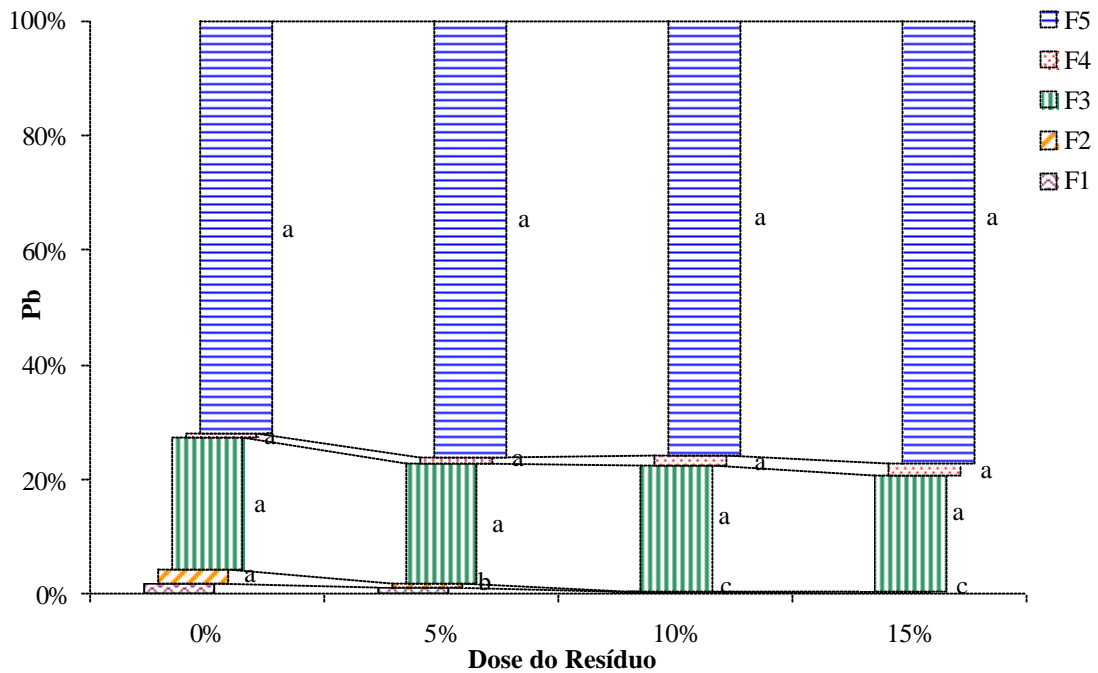
**Figura 21.** Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Sem contaminação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Latossolo Amarelo - Contaminado 5x valor alerta



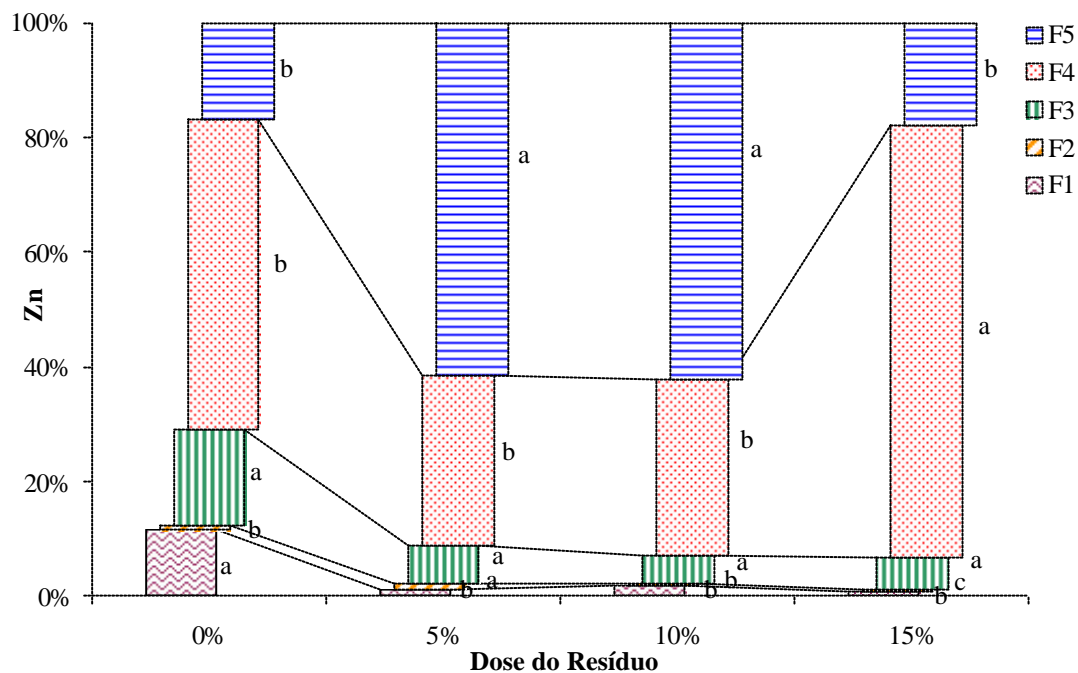
**Figura 22.** Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Latossolo Amarelo - Contaminado 10x valor alerta



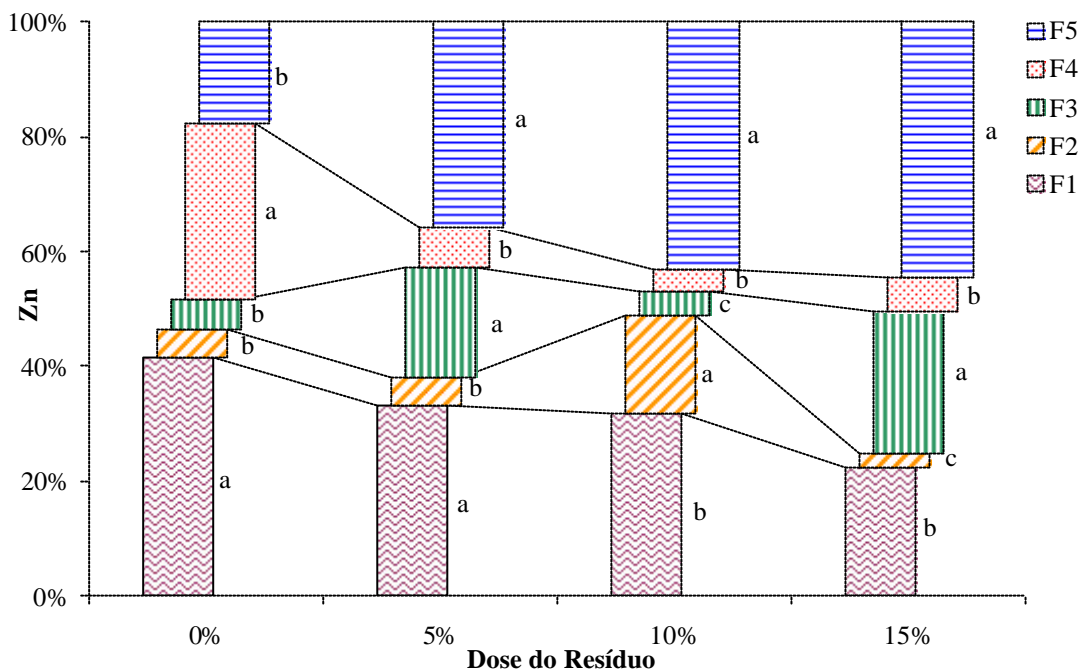
**Figura 23.** Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Latossolo Amarelo - Sem contaminação



**Figura 24.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Sem contaminação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

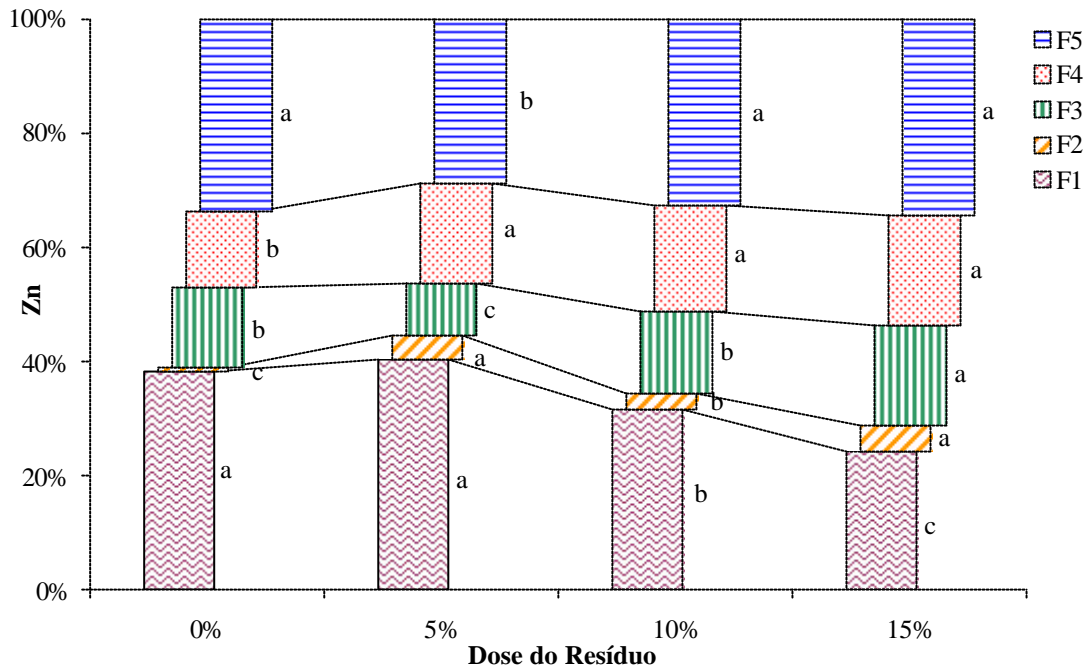
**Latossolo Amarelo - Contaminado 5x valor alerta**



**Figura 25.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

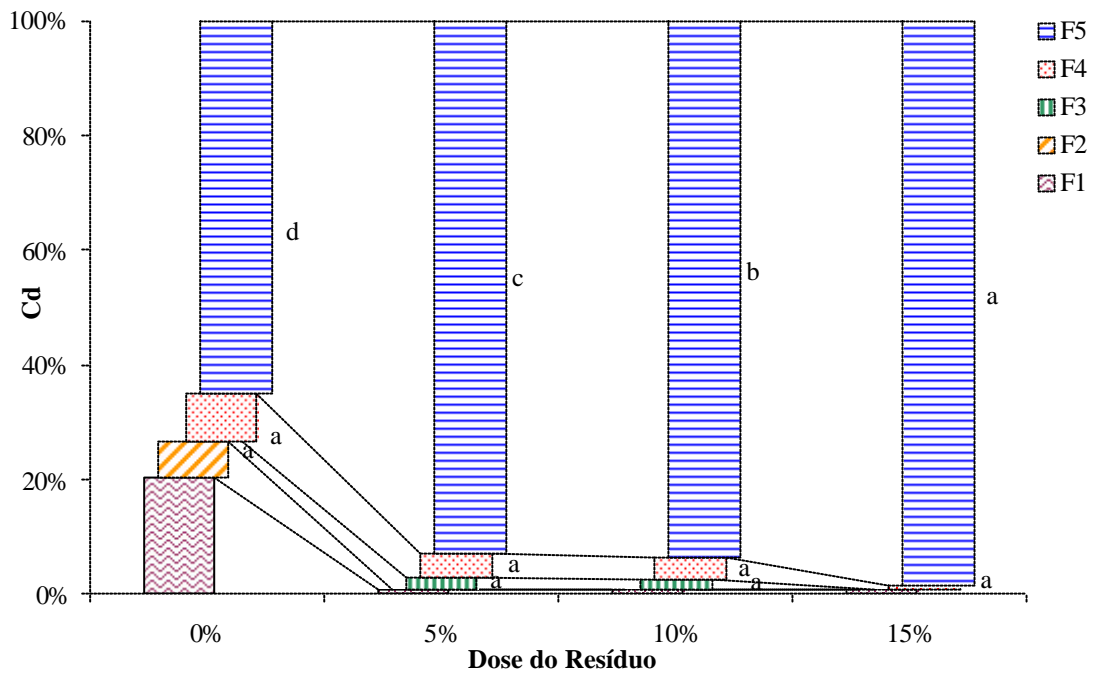


**Latossolo Amarelo - Contaminado 10x valor alerta**



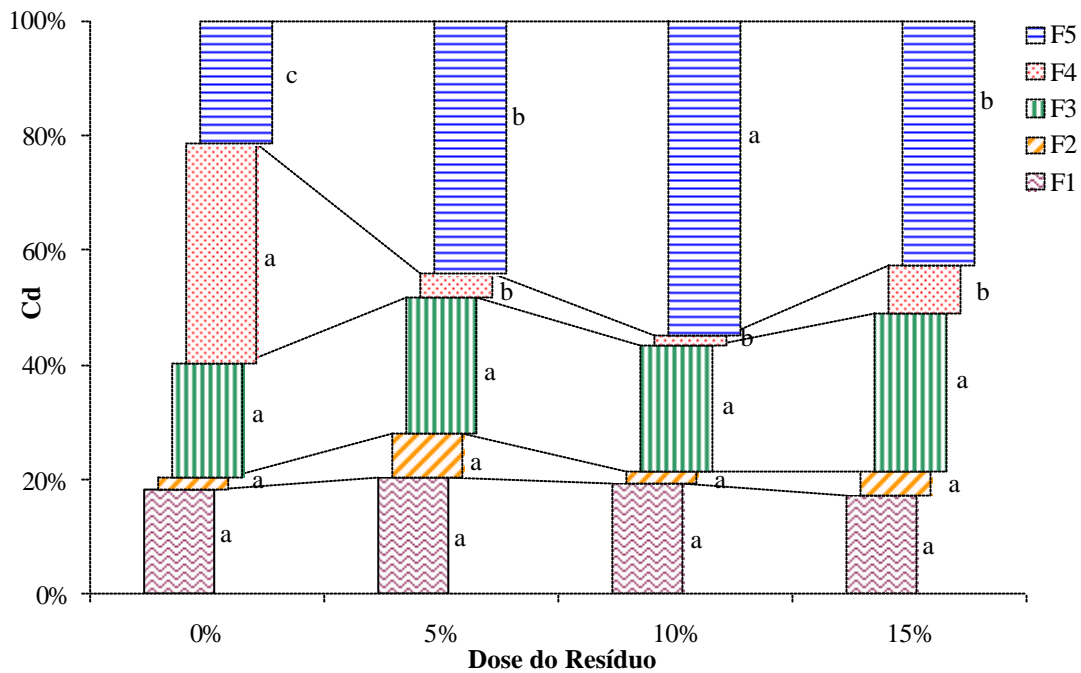
**Figura 26.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Latossolo Amarelo após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Planossolo Háplico - Sem contaminação



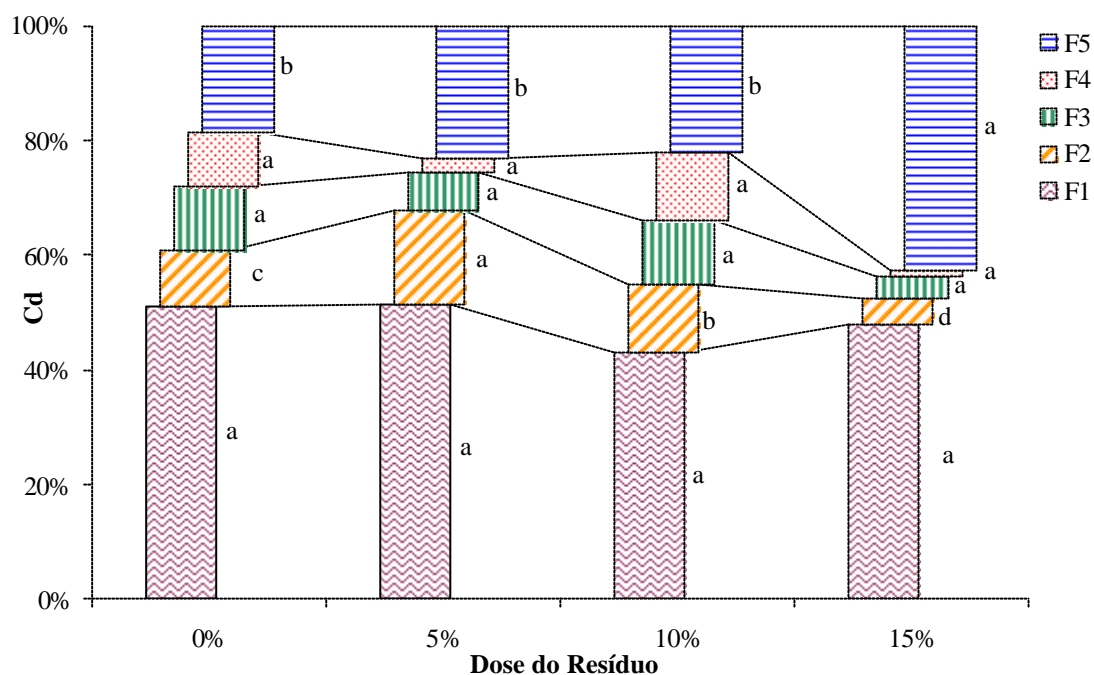
**Figura 27.** Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Sem contaminação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

**Planossolo Háplico - Contaminado 5x valor alerta**



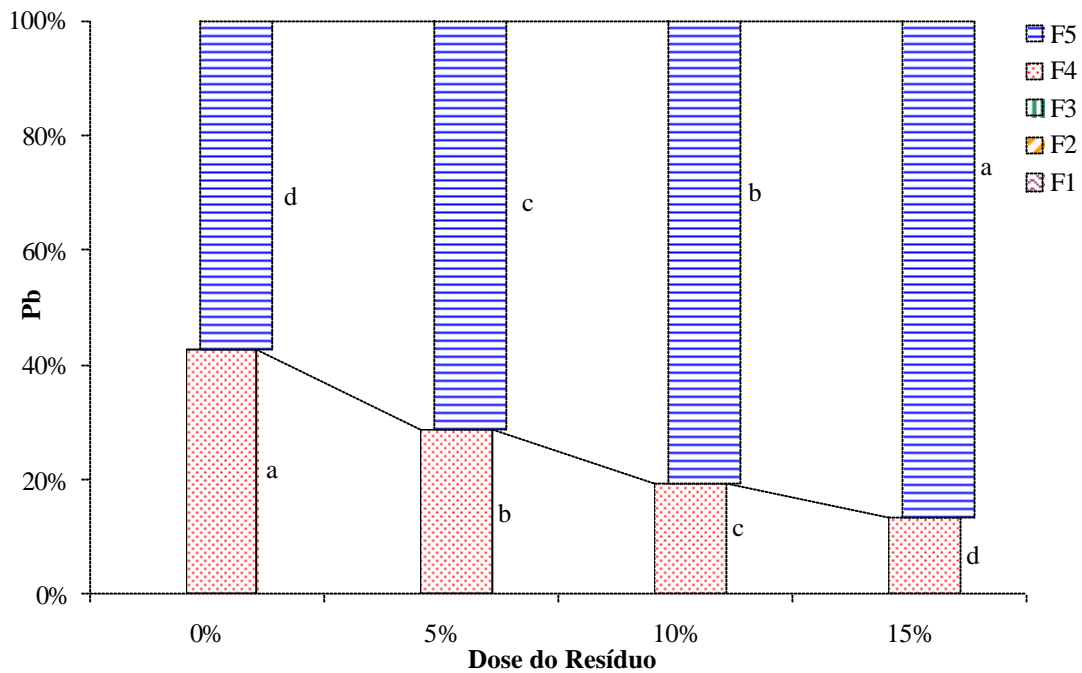
**Figura 28.** Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração troçável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Planossolo Háplico - Contaminado 10x valor alerta



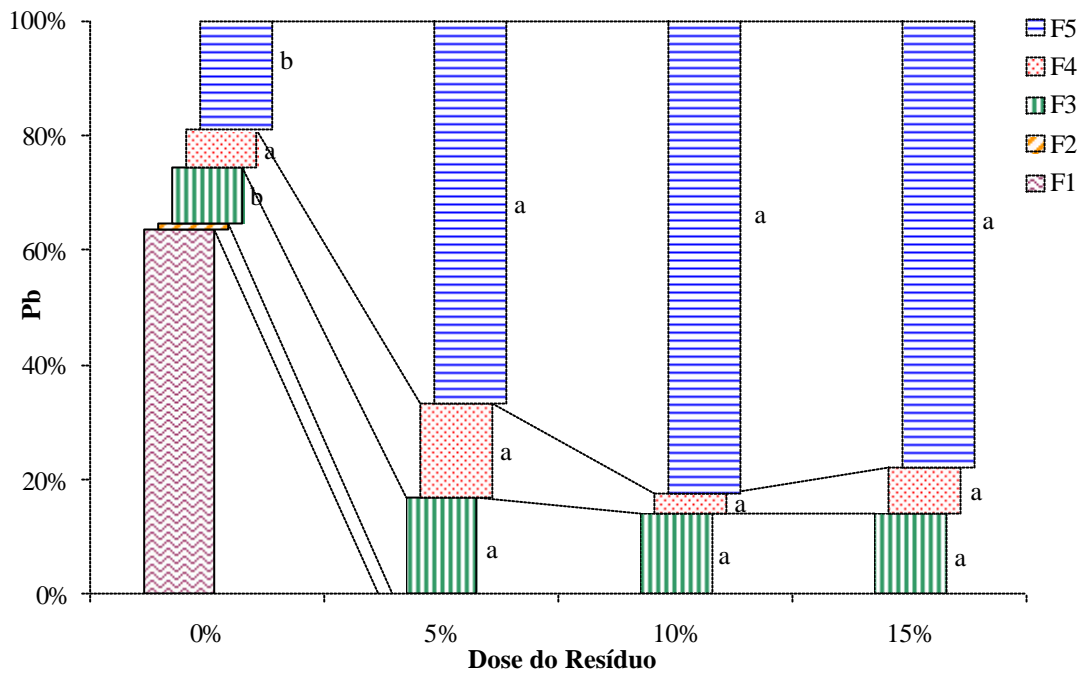
**Figura 29.** Porcentagens de Cd nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Planossolo Háplico - Sem contaminação



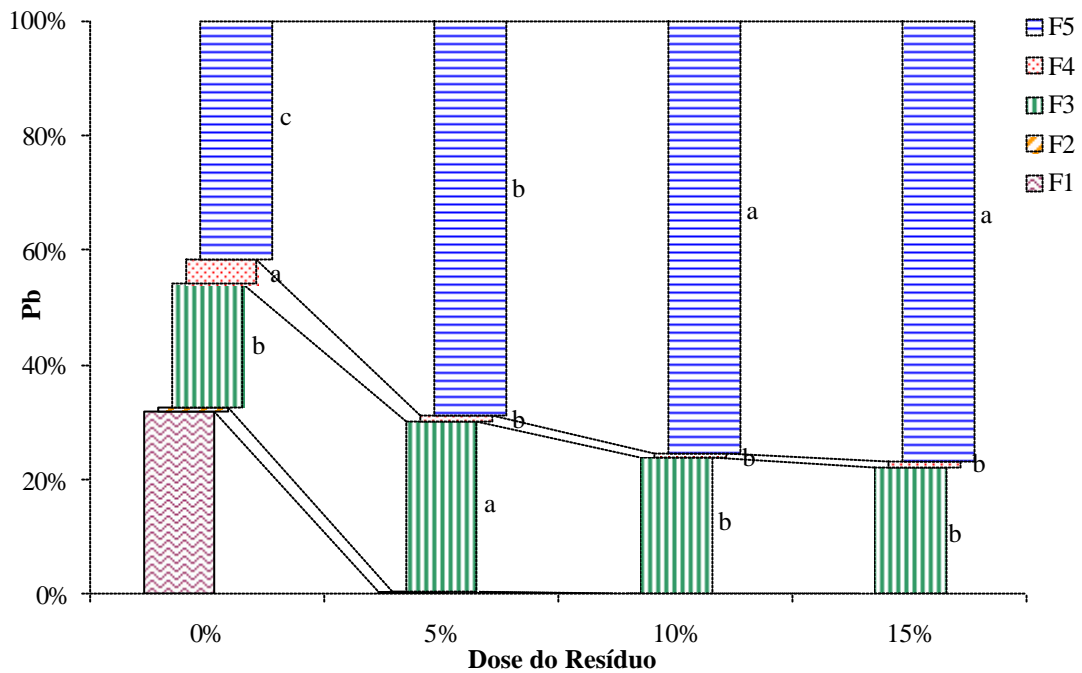
**Figura 30.** Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Sem contaminação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

### Planossolo Háplico - Contaminado 5x valor alerta



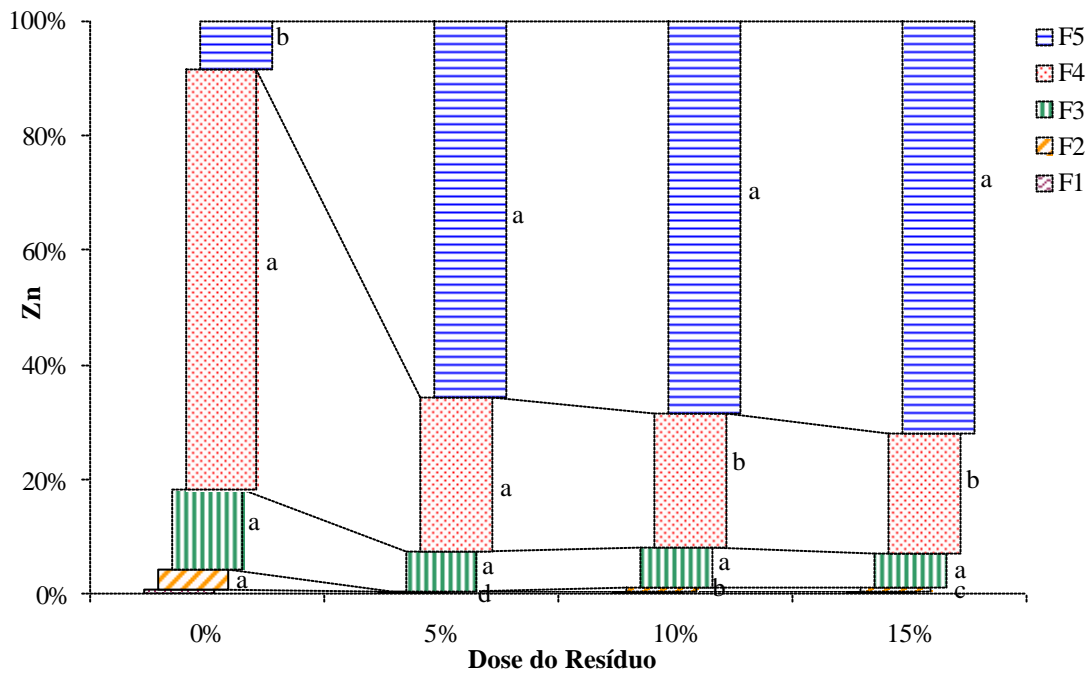
**Figura 31.** Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

**Planossolo Háplico - Contaminado 10x valor alerta**



**Figura 32.** Porcentagens de Pb nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

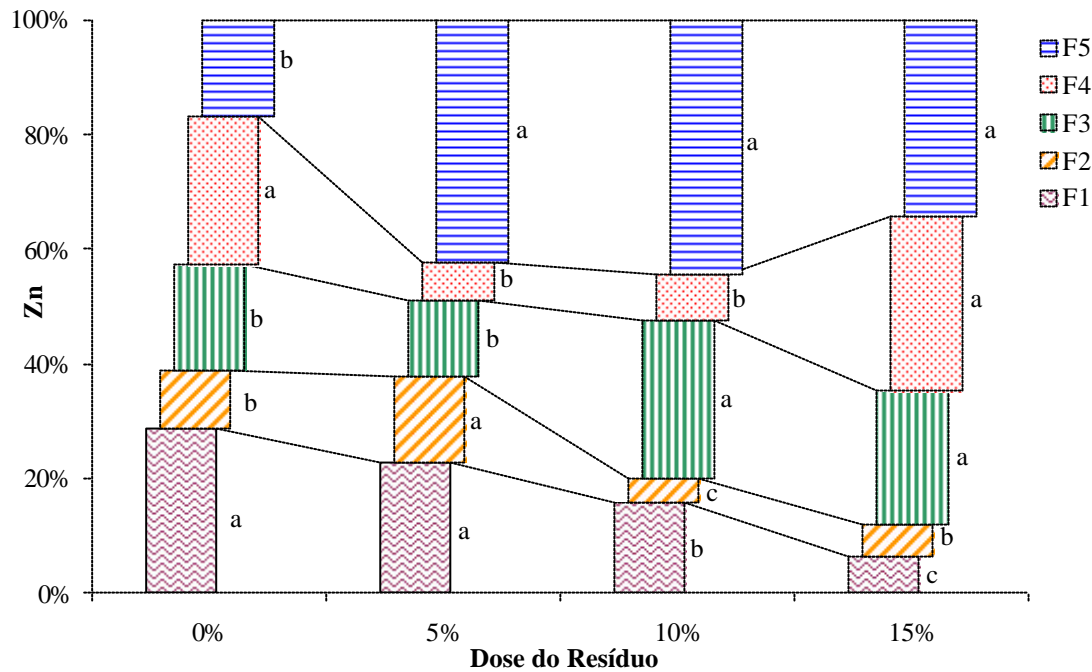
### Planossolo Háplico - Sem contaminação



**Figura 33.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Sem contaminação. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

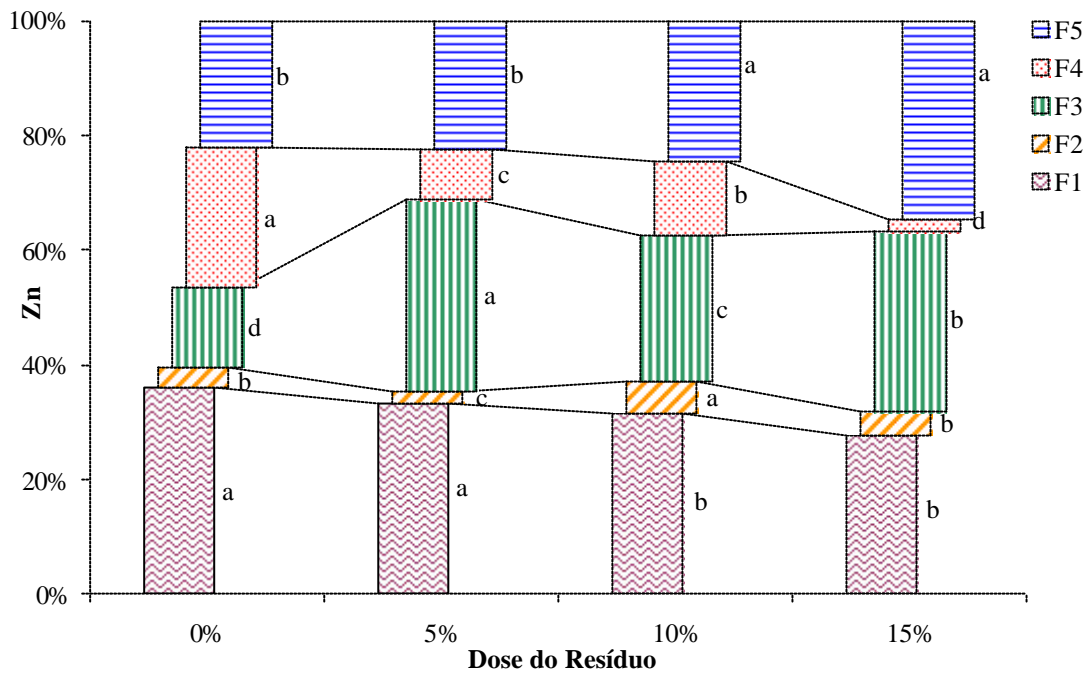


### Planossolo Háplico - Contaminado 5x valor alerta



**Figura 34.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 5x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração troçável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de manganês amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.

**Planossolo Háplico - Contaminado 10x valor alerta**



**Figura 35.** Porcentagens de Zn nas diferentes frações químicas do Planossolo Háplico após 30 dias de incubação. Contaminado 10x o valor alerta. F1 = Fração solúvel em água, F2 = Fração trocável, F3 = Fração associada predominantemente a carbonatos e a óxidos de Fe e Mn amorfos, F4 = Fração predominantemente associada a óxidos de Fe e Mn mais cristalinos e a compostos orgânicos, F5 = Fração residual.