

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
CAMPUS MONTE CARMELO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA E  
INFORMAÇÕES GEOESPACIAIS**

**PATRICIA CRISTINA RIBEIRO SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO E CAPACIDADE SORTIVA DE ELEMENTOS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS DE UM SUBPRODUTO DA  
INDÚSTRIA CERÂMICA**

**MONTE CARMELO, MG**

**2022**

**PATRICIA CRISTINA RIBEIRO SILVA**

**CARACTERIZAÇÃO E CAPACIDADE SORTIVA DE ELEMENTOS  
POTENCIALMENTE TÓXICOS DE UM SUBPRODUTO DA  
INDÚSTRIA CERÂMICA**

Dissertação apresentada à banca examinadora da Universidade Federal de Uberlândia campus Monte Carmelo, Programa de Pós-graduação em Agricultura e Informações Geoespaciais, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Agricultura e Informações Geoespaciais sob a orientação do professor Doutor Enio Tarso de Souza Costa.

**MONTE CARMELO, MG  
2022**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 2022	<p>Silva, Patricia Cristina Ribeiro, 1993- CARACTERIZAÇÃO E CAPACIDADE SORTIVA DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS DE UM SUBPRODUTO DA INDÚSTRIA CERÂMICA [recurso eletrônico] / Patricia Cristina Ribeiro Silva. - 2022.</p> <p>Orientador: Enio Tarso de Souza Costa. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Agricultura e Informações Geoespaciais. Modo de acesso: Internet. Disponível em: <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.78">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2022.78</a> Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Agronomia. I. Costa, Enio Tarso de Souza, 1975-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Agricultura e Informações Geoespaciais. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 631</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Informações Geoespaciais

Rodovia LMG 746, Km 01, s/nº, Bloco 1AMC, Sala 1A202, Monte Carmelo-MG, CEP 38.500-000  
Telefone: (34) 3810-1033 - ppgaig@iciag.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Agricultura e Informações Geoespaciais				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico				
Data:	26 de janeiro de 2022	Hora de início:	13:00	Hora de encerramento:	16:40
Matrícula do Discente:	31922AIG009				
Nome do Discente:	Patricia Cristina Ribeiro Silva				
Título do Trabalho:	Caracterização e capacidade sortiva de elementos potencialmente tóxicos de um subproduto da indústria cerâmica				
Área de concentração:	Informações geoespaciais e tecnologias aplicadas à produção agrícola				
Linha de pesquisa:	Sistemas integrados de produção vegetal				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Avaliação do uso do subproduto da indústria cerâmica para o tratamento de águas residuárias da cafeicultura				

Reuniu-se em ambiente virtual (<https://conferenciaweb.rnp.br/webconf/ncsol-nucleo-de-estudo-em-ciencia-do-solo>) a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Agricultura e Informações Geoespaciais, assim composta: Doutores Enio Tarso de Souza Costa (ICIAG/UFU), orientador da candidata; Bruno Teixeira Ribeiro (UFLA) e Guilherme Lopes (UFLA).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Enio Tarso de Souza Costa, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Enio Tarso de Souza Costa, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/01/2022, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Bruno Teixeira Ribeiro, Usuário Externo**, em 26/01/2022, às 16:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Guilherme Lopes, Usuário Externo**, em 26/01/2022, às 16:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3329764** e o código CRC **AC822C64**.

---

**Dedico este trabalho a minha família  
fonte de minhas forças a minha filha que  
mesmo ainda em meu ventre me enche de  
alegria a cada momento e a meu orientador  
Enio que formou e sonhou desde o princípio  
com esta ideia e sempre acreditou em mim**

## *AGRADECIMENTOS*

Agradeço:

Ao técnico responsável pelo Laboratório de Ciência do Solo (LCSOL), o servidor Paulo Magalhães Neto, pelo auxílio nas análises laboratoriais;

Aos professores Dr. Bruno Teixeira Ribeiro, Dr. Bruno Nery Fernandes Vasconcelos e Dr. Guilherme Lopes pelas sugestões no trabalho e participação com membros da banca de minha qualificação e defesa;

À Universidade Federal de Uberlândia, campus Monte Carmelo, e aos professores que contribuíram na construção do meu conhecimento;

Ao Programa de Pós-Graduação em Agricultura e Informações Geoespaciais (PPGAIG), Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG/UFU);

Agradeço às Instituições e colaboradores:

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – Projetos CAG - APQ-01882-12 e CAG - APQ-01850-16), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES);

Ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), da Escola de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Lavras pela colaboração nas análises; e

Aos proprietários da Cerâmica Carmelo e Cerâmica Carmelitana pela permissão na coleta dos materiais.

*“Não acredite nas pessoas que sonham  
alto, elas são mesmo inacreditáveis”  
(LUCÃO).*

## SUMÁRIO

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1. Elementos potencialmente tóxicos.....	7
2.2. Atributos relacionados a sorção de elementos potencialmente tóxicos.....	9
2.3. Utilização de subprodutos.....	11
2.4. Subproduto da Indústria Cerâmica.....	15
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1. Coleta.....	18
3.2. Caracterização.....	18
3.3. Ensaio de adsorção e dessorção .....	19
3.3.1. Curvas para ajuste de pH.....	19
3.3.2. Adsorção.....	20
3.3.4. Dessorção .....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	22
4.1. Caracterização.....	22
4.2. Adsorção .....	26
4.3. Dessorção.....	33
5. CONCLUSÕES .....	35
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	36
7. AGRADECIMENTO .....	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	37

# **Caracterização e capacidade sortiva de elementos potencialmente tóxicos de um subproduto da indústria cerâmica**

## **RESUMO**

Elementos potencialmente tóxicos às plantas, animais e humanos são encontrados naturalmente na natureza. No entanto, algumas atividades antropogênicas concentram esses elementos no ar, no solo e na água colocando em risco a vida de plantas, animais e humanos. Há algumas atividades antropogênicas que também geram materiais que apresentam potencial para serem reutilizados evitando o passivo ambiental decorrente do seu descarte no ambiente. Alguns desses materiais podem apresentar potencial para serem reutilizados como adsorventes de elementos tóxicos e possibilitar a descontaminação de efluentes. O subproduto da indústria cerâmica (SIC) formado pelos fragmentos/cacos de telhas e tijolo pode ser uma alternativa interessante para reduzir a concentração de zinco, cobre, cádmio e chumbo em soluções aquosas. Esse subproduto é encontrado em grandes quantidades nas indústrias cerâmicas de fabricação de telhas e tijolos e apresenta baixo custo. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo caracterizar o SIC e avaliar sua capacidade de adsorção e dessorção de zinco, cobre, cádmio e chumbo comparativamente a sua matéria-prima (MP) e a uma amostra de Latossolo Vermelho (LV). Para caracterização e testes de adsorção e dessorção, fragmentos/cacos de telhas e tijolos (SIC), bem como sua MP, constituída por uma mistura de argila, foram coletados em uma indústria cerâmica. Além da MP usada para comparação, coletou-se também uma amostra de LV. Essas amostras foram processadas e submetidas a análises químicas e físicas, tais como: análise granulométrica (método da pipeta), análise química (teores disponíveis de nutrientes de plantas), determinação dos teores semitonais dos elementos avaliados (digestão ácida em forno micro-ondas) e ponto de efeito salino nulo (curvas de titulação potenciométrica). A adsorção e dessorção foram realizadas a pH 5,75(±0,12) utilizando como solução de fundo o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol L<sup>-1</sup>. A relação adsorvente:solução foi de 0,3 g do adsorvente para 30 mL de solução (1:100) contendo zinco, cobre, cádmio e chumbo nas concentrações de 0 a 0,75 mmol L<sup>-1</sup> adicionados na forma de sais de nitrato. O SIC apresentou maior quantidade de partículas mais grosseiras (0,053 – 2,0 mm), maior valor de pH, de fósforo e potássio disponíveis, de fósforo remanescente e de ponto de efeito salino nulo comparado a MP e ao LV. O comportamento sortivo do zinco, cobre, cádmio e chumbo foi descrito pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, com exceção para o cádmio em relação ao modelo de Langmuir. Os parâmetros sortivos, de maneira geral, indicam menor capacidade sortiva do SIC comparado a MP e LV, sendo o chumbo, o elemento mais adsorvido e menos dessorvido seguido cobre, zinco e cádmio. De maneira geral, menores quantidades adsorvidas e porcentagens dessorvidas foram observadas para o SIC comparado à MP e ao LV.

Palavras-chave: cátions; adsorção; dessorção; reaproveitamento.

# Characterization and sorption capacity for potentially toxic elements from a ceramic industry by-product

## ABSTRACT

Elements potentially toxic to plants, animals and humans are found naturally in nature. However, some anthropogenic activities concentrate these elements in the air, soil, and water, endangering the lives of plants, animals, and humans. Additionally, there exist those anthropogenic activities that can also generate materials with the potential to be reused, and thus avoid environmental damage, which may result when disposing of such elements in the natural environment. Some of these materials may present the potential for reuse as adsorbents of toxic elements and enable the decontamination of effluents. Ceramic industry by-product (SIC) formed by the fragments/shards of tiles and bricks could, in this sense, be an interesting alternative for reducing zinc, copper, cadmium, and lead concentrations in aqueous solutions. This by-product is found in large amounts in the tile and brick ceramic industry and has the added benefit of low cost. In this context, the present study aimed to characterize the SIC and evaluate its zinc, copper, cadmium and lead adsorption and desorption capacity compared to its raw material (MP) used during the tile and brick manufacturing process, and a Typic Dystrustox sample (LV). Fragments/shards of tiles and bricks (SIC), as well as their PM, based on a mixture of clays used in their manufacturing, were collected from a ceramic industry for characterization and adsorption and desorption assays. An LV sample was also collected for comparison. The samples were processed, and chemical and physical analyses were performed for characterization, as follows: particle size (pipette method), chemical attributes (available concentrations of plant nutrients), trace element concentrations (microwave oven acid digestion) and point of zero salt effect (potentiometric titration curves). Adsorption and desorption assays were carried out at pH 5.75( $\pm$ 0.12), using 10 mmol L<sup>-1</sup> Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as the background solution. The adsorbent: solution ratio was of 1:100, with addition of 0.3 g of adsorbent and 30 mL of solution containing zinc, copper, cadmium, and lead concentrations varied from 0 to 0.75 mmol L<sup>-1</sup> added as nitrate salts. SIC presented the highest percentage of coarser particles (0.053 - 2.0 mm), higher pH value, phosphorus and potassium available, remaining phosphorus and point of zero salt effect compared to MP and LV. Zinc, copper, cadmium, and lead sorption were described through the Langmuir and Freundlich models, except for cadmium with respect to Langmuir model. In general, sorption parameters indicated lower adsorption capacity for SIC compared to MP and LV, with lead being the most adsorbed and least desorbed element, followed by copper, zinc, and cadmium. In general, lower adsorbed amounts and desorbed percentages were observed for the SIC, when compared to MP and LV.

Key Words: cations; adsorption; desorption; recycling.

## 1. INTRODUÇÃO

Algumas atividades antropogênicas podem acumular zinco, cobre, cádmio e chumbo no solo e em corpos d'água, poluir o ambiente e colocar em risco os seres vivos (LI, ACHAL, 2020). Zinco e cobre são conhecidos por suas essencialidades para a vida das plantas, animais e humanos, enquanto cádmio e chumbo por seus efeitos tóxicos, sobretudo na saúde humana (KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007). Independentemente de serem essenciais ou tóxicos, todos esses elementos podem causar efeitos adversos e maléficos para os seres vivos dependendo da concentração e das condições em que se encontram no meio (KABATA-PENDIAS, 2011). Por esse motivo, especial atenção tem sido dada ao acúmulo e transferência desses elementos potencialmente tóxicos, os quais compõem a lista prioritária de substâncias com potencial de comprometer a saúde humana (ATSDR, 2019).

As concentrações de zinco, cobre, cádmio e chumbo nos minerais e rochas advém do material de origem, mas elevadas concentrações no solo, na água e no ar são comumente decorrentes de ações antropogênicas (HE, YANG, STOFFELLA, 2005; TAHMASEBI, TAHERIET, GHARAIE, 2020). Essas ações envolvem o descarte inadequado de resíduos urbanos, industriais e agrícolas; as emissões de gases provenientes da queima de combustíveis; as atividades de mineração, processamento e beneficiamento de diversos elementos; a utilização de insumos agrícolas e outras (SU, JIANG, ZHANG, 2014; ATAFAR *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2018). Os efeitos causados no ambiente são os mais adversos e podem resultar na morte de plantas e animais. Em humanos também podem causar uma série de sintomas e desencadear vários tipos de doenças (KABATA-PENDIAS, MUKHERJEE, 2007; LI, ACHAL, 2020). Assim, estratégias para a redução da disponibilidade desses contaminantes no meio são requeridas e benéficas para propiciar a remediação e revegetação de áreas contaminadas (GUILHERME *et al.*, 2005, LOPES *et al.*, 2015).

Devido a elevada persistência desses elementos potencialmente tóxicos no ambiente (KHAN *et al.*, 2015) e pelo fato de serem cumulativos (KHALID *et al.*, 2017), tem sido crescente a busca por materiais alternativos e de baixo custo capazes de reter e/ou amenizar esses elementos em soluções e solos poluídos (CAROLIN *et al.*, 2017). Alguns resíduos ou subprodutos gerados por diversas atividades agrícolas, urbanas, industriais e de mineração podem trazer grandes benefícios se forem reutilizados de forma adequada (PICHINELLI *et al.*, 2017). Dentro de uma perspectiva de reutilização de subprodutos como forma de tornar as

atividades de mineração e produção mais sustentáveis, têm-se possibilidades de uso do subproduto da indústria cerâmica (SIC).

Conhecido popularmente como “caco de telhas e tijolos”, o SIC possui como matéria-prima (MP) uma mistura de argilas laminadas, prensadas e tratadas termicamente. Esse subproduto possui um baixo custo visto que não tem ainda um fim específico de uso, sendo atualmente empregado na pavimentação de estradas urbanas e rurais, no recobrimento de quadras de tênis e, uma pequena parte, pode ser moída e reincorporada no máximo 20% no processo produtivo de telhas, recebendo de acordo com essa finalidade de uso o nome de “chamote” (VIEIRA, SOUZA, MONTEIRO, 2004). Entretanto, todas essas alternativas de uso do SIC não consomem todo o material gerado, sendo comum o acúmulo em áreas em torno das indústrias cerâmicas e o descarte desse subproduto em pilhas ou beiras de estradas, gerando passivos ambientais.

Minerais presentes no SIC são oriundas da MP e resultantes de suas transformações devido ao tratamento térmico em torno de 600 a 1400 °C, o qual é responsável por diversas alterações mineralógicas na sua composição. A elevação da temperatura até 600 °C provoca a transformação de goethita em hematita pelo processo desidroxilação (KÄMPF, CURI, 2000). Costa *et al.* (2009) observaram o desaparecimento das difrações de gibbsita e de goethita em um subproduto da indústria de alumínio rico em óxidos, tratado termicamente a 600 °C. Também foi constatado nesse mesmo material um aumento na cristalinidade de hematita com o aquecimento até 900 °C e a transformação de uma pequena quantidade de hematita em magnetita a 827 °C (YANG *et al.*, 2020). Temperatura entre 400 e 600 °C também provoca uma perda de massa associada ao processo de desidroxilação da caulinita (KÄMPF, CURI, 2003). Tratamento térmico de argilas envolvendo temperaturas acima de 650 até 950 °C promove a transformação da caulinita em metacaulinita e entre 1050 a 1150 °C a transformação da illita em mulita (ESCALERA, ANTTI, ODÉN, 2012).

A transformação mineralógica decorrente do tratamento térmico promove alteração dos minerais quanto a sua capacidade de adsorção e dessorção de elementos potencialmente tóxicos. O tratamento térmico realizado entre 200 a 900 °C em um subproduto da indústria de alumínio rico em óxido de ferro contribuiu para elevar a retenção de cádmio com substancial aumento na área superficial específica e na quantidade adsorvida a 500 °C (YANG *et al.*, 2020). A alteração no subproduto da indústria de alumínio também foi comprovada para a adsorção de cádmio e chumbo, cujo tratamento térmico até 600 °C não elevou as porcentagens adsorvidas desses elementos, mas contribuiu para reduzir as suas porcentagens dessorvidas (COSTA *et*

*al.*, 2009). Porém, de acordo com esses autores, o tratamento térmico pode inviabilizar as operações e os custos envolvidos na preparação do material para ser usado como adsorvente e amenizante. No caso do SIC, embora o tratamento térmico também envolva um grande consumo de energia, sua realização não é específica para alteração do subproduto, mas sim, convencionalmente utilizada na própria etapa do processo de produção de telhas e tijolos. Portanto, reutilizar o SIC como adsorvente pode ser uma alternativa de uso sustentável para melhor aproveitar a energia envolvida no processo de produção e agregar valor a esse produto.

Dessa forma, comprovado o potencial de uso do SIC como adsorvente, a sua reutilização contribui para agregar valor ao subproduto e possibilitar mais uma viabilidade de uso, além de também reduzir a contaminação ambiental por elementos-traço causada por outras atividades distintas. Assim, o objetivo do trabalho foi caracterizar o SIC e avaliar sua capacidade de adsorção e dessorção de zinco, cobre, cádmio e chumbo comparativamente a sua matéria-prima (MP) e a uma amostra de Latossolo Vermelho (LV).

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

A destinação inadequada de rejeitos pode contaminar os recursos hídricos, o solo e o ar e, conseqüentemente, causar efeitos adversos aos ecossistemas (LI, ACHAL, 2020). Há rejeitos que contêm elevadas concentrações de diversos elementos potencialmente tóxicos, entre eles o arsênio, zinco, cobre, cádmio e chumbo. Quando esses materiais são dispostos na superfície do solo, sobretudo inadequadamente, podem se tornar focos de contaminação ambiental (HE, YANG, STOFFELLA, 2005). Não somente o descarte incorreto de rejeitos, mas também as atividades antropogênicas e a própria utilização de produtos contendo elementos potencialmente tóxicos (e.g., combustível, pesticidas, fertilizantes e outros), podem contribuir para elevar a concentração desses elementos no ambiente (ATAFAR *et al.*, 2010; KHAN *et al.*, 2018).

Elementos potencialmente tóxicos, como o arsênio, zinco, cobre, cádmio, chumbo e outros são naturalmente encontrados no ambiente, sem causar dano algum aos seres vivos (KABATA-PENDIAS, 2011; BRADL, 2004). Em razão da demanda desses elementos pelo homem, muitas técnicas foram desenvolvidas para minerá-los, concentrando-os em corpos d'água e na superfície do solo. Uma atividade de mineração pode concentrar e contaminar o ambiente com mais de um elemento potencialmente tóxico (LOPES *et al.*, 2015). Isso decorre da própria composição dos minérios, os quais são constituídos por assembleias de minerais

contendo uma diversidade de elementos. Assim, essas atividades de mineração possuem riscos de contaminar os corpos d'água, o solo e o ar, não somente com o elemento alvo de uma planta de beneficiamento, mas também com outros elementos que se encontram associados à matriz mineral processada (WANG *et al.*, 2019a; TAHMASEBI, TAHERIET, GHARAIE, 2020).

Entre as atividades antropogênicas com potencial de geração de rejeitos e/ou de causar a concentração de elementos tóxicos no ambiente, têm-se: i) as atividades de extração de petróleo e carvão mineral; ii) as atividades de mineração de alumínio, cádmio, chumbo, cobre, ferro, ouro, zinco e outros; iii) as indústrias de ligas, chapas metálicas, tintas, pilhas, baterias, automóveis, equipamentos eletroeletrônicos, plásticos, borrachas, fertilizantes, pesticidas e outras; iv) as atividades urbanas com a geração de lodos de esgoto, compostos de lixo urbano e os aterros sanitários; vi) as indústrias sucroalcooleiras e de processamento de alimentos como os laticínios e frigoríficos com grande capacidade de geração de subprodutos e geração de efluentes; vii) as atividades agrícolas com a geração de esterco, chorumes, águas residuárias da cafeicultura e outras águas residuárias; além de diversas outras atividades. Essas atividades geram produtos e subprodutos (por exemplo as baterias, pilhas, tintas, aditivos, combustíveis, fertilizantes, fungicidas, inseticidas, chorumes, águas residuárias, lodos de esgoto, compostos de lixos) que, ao serem utilizados indiscriminadamente pelo homem e descartados inadequadamente, podem contribuir para a contaminação do solo e da água. Alguns desses materiais podem conter contaminantes e contribuir para concentrar os elementos potencialmente tóxicos no ambiente (SU, JIANG, ZHANG, 2014).

Conforme já mencionado, embora o zinco, cobre, cádmio e chumbo tenham potencial poluente, o zinco e o cobre são essenciais para a vida das plantas, animais e humanos (KABATA-PENDIAS, 2011; BRADL, 2004). Já o cádmio e o chumbo são tóxicos e não são reconhecidos como essenciais para os seres vivos, pelo contrário, são mais conhecidos por causarem efeitos maléficos às plantas, animais e humanos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Independentemente de serem essenciais ou tóxicos, todos eles possuem potencial de causar danos ao ambiente, dependendo de sua concentração no meio (HE, YANG, STOFFELLA, 2005). O homem pode se contaminar com esses elementos por meio do contato dermal, inalação e ingestão. Entre os efeitos adversos da exposição e contaminação do homem a esses elementos, citam-se: irritação dos olhos, dor de cabeça, náusea, vômito, tontura, diarreia, anemia, dor no estômago, anormalidades neurológicas (retardamento mental), renais, gastrointestinal (gastroenterite), hepática (encefalopatia), ósseas (osteomalácia e osteoporose) e respiratória (enfisema pulmonar), danos reprodutivos, câncer, entre outras (KABATA-

PENDIAS, MUKHERJEE, 2007; LI, ACHAL, 2020). Tais elementos possuem um agravante devido à elevada persistência no ambiente (KHAN *et al.*, 2015). Ao invés de serem decompostos, como ocorre com compostos orgânicos, são acumulativos no solo e, principalmente, biomagnificados pela cadeia trófica (KHALID *et al.*, 2017).

A relevância dos elementos potencialmente tóxicos decorre de suas múltiplas finalidades de uso, do risco associado à contaminação ambiental, bem como dos efeitos adversos aos ecossistemas, principalmente envolvendo os animais e humanos. Por esse motivo, é necessário avaliar formas para evitar a contaminação da água e do solo, além de encontrar alternativas para conter, descontaminar e minimizar seus efeitos deletérios em ambientes contaminados. Esse estudo envolverá especificamente o zinco, cobre, cádmio e chumbo por estarem algumas vezes associados geoquimicamente em áreas de mineração (LOPES *et al.*, 2015; ZULIANE *et al.*, 2017), por comporem os dejetos e chorumes da suinocultura (GIROTTO *et al.*, 2010) e por terem suas concentrações controladas nos fertilizantes e insumos utilizados na agricultura (MAPA, 2006). Além disso, esses elementos apresentam potencial de causar toxidez, motivo pelo qual compõem a lista prioritária de substâncias tóxicas (ATSDR, 2019).

Uma das formas de reduzir a toxidez de zinco, cobre, cádmio e chumbo em ambientes contaminados é por meio da adição de materiais adsorventes (CAROLIN *et al.*, 2017). Os adsorventes possuem a capacidade de reduzir a concentração dos contaminantes de soluções aquosas pelo processo de sorção (BARROW, 1989). Esse termo tem sido utilizado para se referir as reações de adsorção, precipitação e complexação que ocorrem na interface entre o adsorvente e o adsorbato, sendo este último, neste estudo, representado pelos elementos potencialmente tóxicos, já citados.

Além da possibilidade de usar materiais adsorventes para descontaminação de corpos d'água contaminados, esses materiais, quando adicionados aos solos, também podem remediar a toxidez desses elementos por meio da adsorção e estabilização. Essa técnica favorece a revegetação de áreas poluídas e a redução do foco de contaminação pela redução dos elementos na solução do solo, sobretudo com relação à absorção pelas plantas, a lixiviação para o lençol freático e a transferência do contaminante para a cadeia trófica (KUMPIENE, LAGERKVIST, MAURICE, 2008). Além da utilização de adsorventes e amenizantes da toxidez para estabilização dos contaminantes (SU *et al.*, 2019), é possível utilizar outras técnicas de remediação, como a fitorremediação, que envolve plantas que são capazes de estabilizar e inclusive descontaminar o ambiente (NEDJIMI, 2021). A técnica de fitoextração utiliza plantas

capazes de absorverem os contaminantes da solução do solo e os transportarem da raiz para a parte aérea (LI *et al.*, 2019). Posteriormente, a retirada desses contaminantes ocorre por meio da coleta de partes dessas plantas, as quais poderão receber um fim específico como a incineração dependendo do contaminante (YANG *et al.*, 2020). A adição de materiais adsorventes, bem como a prática da fitorremediação, são mais aceitas e apregoadas como economicamente e ambientalmente corretas quando comparadas às intervenções mais drásticas realizada em corpos d'água, tais como bombeamento e tratamento químico da água envolvendo adição de produtos químicos e, em solos, tais como a escavação/remoção do solo, lixiviação, vitrificação, entre outras (KHALID *et al.*, 2017).

O sucesso das técnicas de descontaminação de corpos d'água e remediação de solos poluídos relaciona-se ao tipo de contaminante e a eficiência da técnica, a qual pode requerer o uso de bons materiais adsorventes (CAROLIN *et al.*, 2017). Muitos insumos convencionalmente comercializados na agricultura têm sido utilizados como amenizantes, tais como os calcários e adubos fosfatados (CAO *et al.*, 2004). No entanto, há um grande esforço na busca de subprodutos como materiais alternativos, tais como a lama vermelha, fly ash, zeólitas e outros (CICCU *et al.*, 2003). Esses materiais alternativos são considerados promissores por suas características adsorventes. Além disso, tem-se a vantagem de envolver a reutilização de rejeitos que vem sendo descartados possibilitando, inclusive, agregação de valor a esses subprodutos (PICHINELLI *et al.*, 2017). A reutilização certamente contribui para a valorização de rejeitos a subprodutos tornando as atividades mais sustentáveis e fomentando a economia circular (VELENTURF *et al.*, 2019). Dentro desse contexto tem-se o subproduto da indústria cerâmica (SIC), o qual pode apresentar potencial para ser usado como adsorvente de cátions potencialmente tóxicos, o que necessita ser devidamente testado.

As indústrias cerâmicas utilizam uma mistura de argilas como matéria-prima (MP) para a fabricação de telhas e tijolos. Durante as etapas de fabricação, essa MP é laminada, prensada, moldada e tratada termicamente originando as telhas e tijolos como produto. Durante o processo produtivo ocorrem perdas devido a quebras, trincas, além das peças que não atendem ao padrão de qualidade, podendo todo esse material constituir o SIC. Essas perdas acarretam prejuízos e as pilhas de cacos se acumulam nos pátios das indústrias e se transformam em passivos ambientais. Como tentativa de reaproveitamento, o SIC pode ser reincorporado no próprio processo de produção de cerâmicas, mas essa incorporação não excede a 20% (VIEIRA *et al.*, 2004). Além disso, o material também pode ser empregado no revestimento de quadras de tênis, na pavimentação de estradas e no recobrimento de aterros sanitários. Constata-se que essas

formas de reutilização não consomem todo o material gerado, conforme percebido pelas pilhas de cacos que se acumulam nas áreas em torno das indústrias cerâmicas. Diante desse cenário, cabe considerar que o SIC constitui um subproduto que passou por um tratamento térmico e pode constituir uma alternativa interessante como adsorvente de contaminantes. Avaliada sua possibilidade de uso como adsorvente, ter-se-á uma interessante alternativa de reutilização, a qual, inclusive, pode agregar valor ao subproduto e contribuir para reduzir o passivo ambiental das indústrias produtoras de telhas e tijolos. Além disso, a finalidade de uso para o SIC proposta neste trabalho contribuirá com outras atividades para descontaminar ou remediar corpos d'água contaminados com elementos potencialmente tóxicos como o zinco, cobre, cádmio e chumbo.

## 2.1. Elementos potencialmente tóxicos

O zinco e o cobre são considerados essenciais para as plantas, animais e humanos, enquanto o cádmio e o chumbo não possuem essencialidade comprovada sendo considerados tóxicos (KABATA-PENDIAS, 2011; BRADL, 2004). Independentemente de serem essenciais ou não do ponto de vista fisiológico, esses elementos são demandados e utilizados pelo homem na fabricação de diversos produtos, tais como ligas metálicas, baterias, tintas, borrachas, fertilizantes, pesticidas e outros (SU, JIANG, ZHANG, 2014).

Zinco, cobre, cádmio e chumbo podem ser disponibilizados tanto por fontes naturais quanto antropogênicas. A emissão mundial desses elementos para a atmosfera, através de fontes naturais e antropogênicas, corresponde em média a 45 kt ano<sup>-1</sup> de zinco, 28 kt ano<sup>-1</sup> de cobre, 1,3 kt ano<sup>-1</sup> de cádmio e 12 kt ano<sup>-1</sup> de chumbo (KABATA-PENDIAS, 2011). As concentrações médias desses elementos na crosta, no solo e na água variam conforme os valores apresentados na Tabela 1. As concentrações naturais desses elementos no ambiente não são consideradas malélicas. Comparando as concentrações de zinco, cobre, cádmio e chumbo apresentadas pela crosta continental em relação aos solos, observa-se aumento nas concentrações de cádmio e chumbo. Esse aumento decorrente de processos naturais e não coloca em risco os seres vivos, ao contrário dos acúmulos provocados pelas atividades humanas.

**Tabela 1.** Concentrações médias mundiais de zinco, cobre, cádmio e chumbo na crosta, solo e água

Elementos	Crosta continental	Solo	Água
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----		µg L <sup>-1</sup>
Zn	70,0	70,0	0,27 - 27
Cu	55,0	38,9	0,23 - 2,59
Cd	0,10	0,41	0,0006 - 0,42
Pb	15,0	27,0	0,007 - 3,8

\* Kabata-Pendias (2011).

A resolução N° 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre critérios e valores orientadores para corpos d'água subterrâneos e para qualidade do solo e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por esses elementos em virtude das atividades antropogênicas. Com relação especificamente aos valores de referência para qualidade do solo, a resolução preconiza que a definição das concentrações para cada elemento fique sob a responsabilidade de cada estado (CONAMA, 2009). Assim, o estado de Minas Gerais, por meio do Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e do Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERH), estabeleceu valores orientadores de referência de qualidade para os diversos elementos, incluindo o zinco, cobre, cádmio e chumbo. Esses valores foram especificados para água subterrânea e solo, sendo o solo referenciado e categorizado em três classes distintas: referência de qualidade, prevenção e investigação (COPAM, CERH, 2010). Para a classe de investigação, têm-se valores específicos para três categorias de uso do solo: agrícola, residencial e industrial. Já para águas subterrâneas o valor de qualidade nesta resolução é único (Tabela 2).

**Tabela 2.** Valores orientadores de zinco, cobre, cádmio e chumbo para solo e água subterrânea

Elemento	----- Solo -----					Água subterrânea
	Referência de qualidade	Prevenção	Investigação			
			Agrícola	Residencial	Industrial	
----- mg kg <sup>-1</sup> -----						µg L <sup>-1</sup>
Zn	46,5	300,0	450	1000	2000	1050
Cu	49,0	60,0	200	400	600	2000
Cd	<0,4	1,3	3	8	20	5
Pb	19,5	72,0	180	300	900	10

\* COPAM; CERH, (2010).

O estado de Minas Gerais é reconhecido pelas grandes reservas minerais. A lavra dessas reservas tende a intensificar o acúmulo desses elementos em locais específicos e,

consequentemente, aumentar o risco de contaminação e poluição ambiental. Estudo realizado em solos da planície de inundação da bacia do Rio das Mortes quantificou valores naturais de zinco, cobre, cádmio e chumbo iguais a  $24(\pm 28)$ ,  $17(\pm 14)$ ,  $0,1(\pm 0,1)$  e  $15(\pm 8)$  mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (ZULIANE *et al.*, 2017). Esses autores verificaram que nesta bacia a agricultura não constitui um fator de destaque no aumento desses elementos-traços, mas verifica-se grande influência de centros urbanos, industrializados ou não, e com alta densidade demográfica na dispersão desses elementos para o ambiente, os quais podem chegar a níveis considerados contaminantes. O maior fator de impacto constatado foi atribuído a mineração, seguida do curtimento e da industrialização de couros.

Conforme já mencionado, entre os diversos elementos potencialmente tóxicos, o zinco, cobre, cádmio e chumbo são persistentes e acumulativos no ambiente, contribuindo para aumentar o risco de causar toxidez para as plantas e animais. Sabe-se que a concentração desses elementos se eleva no solo em parte devido às sucessivas aplicações e ao uso de insumos agrícolas. Foi comprovado através de sucessivas aplicações de dejetos líquidos de suíno no solo, durante 78 meses, que as concentrações de cobre e zinco no solo aumentaram nas camadas superficiais com a migração do cobre até 12 cm e do zinco até 10 cm de profundidade (GIROTTI *et al.*, 2010). Esses autores também observaram que, mediante o uso desse subproduto, o cobre pode atingir os valores considerados críticos mais rapidamente comparado ao zinco. Não somente os insumos agrícolas contribuem para aportar esses elementos no solo, mas principalmente as atividades urbanas, industriais e de mineração, conforme já verificado por Zuliane *et al.* (2017). Essas atividades, na maioria das vezes, contribuem de forma marcante para a contaminação e poluição ambiental (LOPES *et al.*, 2015; SU, JIANG, ZHANG, 2014; WANG *et al.*, 2019a; TAHMASEBI, TAHERIET, GHARAIE, 2020).

## 2.2. Atributos relacionados a sorção de elementos potencialmente tóxicos

O impacto e a dispersão dos focos de contaminação dependem de vários fatores relacionados ao meio, ao contaminante e ligados à interação entre ambos. Dessa forma, a solubilidade, disponibilidade e mobilidade dos elementos como zinco, cobre, cádmio e chumbo dependem das características próprias dos elementos e de suas interações com o solo/adsorvente. Essas interações são governadas por diversos atributos, entre os quais se destacam: pH, matéria orgânica, tamanho de partículas e composição mineralógica (MARTÍNEZ, MOTTO, 2000). Com relação às características intrínsecas de cada elemento, o

pH desses elementos podem formar precipitados, o raio iônico e raio de hidratação são algumas das propriedades que podem influenciar na dinâmica e no comportamento desses elementos no ambiente (Tabela 3).

**Tabela 3.** Propriedades geoquímicas de zinco, cobre, cádmio e chumbo

Elemento	pH de precipitação óxido hidratado	Raio iônico	Raio de hidratação
		----- nm -----	
Zn	5,2 – 8,3	0,07 – 0,09	0,6
Cu	5,4 – 6,9	0,08	0,6
Cd	8,0 – 9,5	0,103	--
Pb	7,2 – 8,7	0,14 – 0,16	0,45

\* Kabata-Pendias (2011).

Com relação ao pH, foi comprovado para diferentes tipos de solo que o aumento da solubilidade de zinco, cobre e chumbo aumentou com a redução do pH (MARTÍNEZ, MOTTO, 2000). Esses autores verificaram ainda que valores de pH menores que 6,2 para o zinco, 5,5 para o cobre e 5,2 para o chumbo podem aumentar a mobilidade, a disponibilidade e toxidez em solo. A mobilidade, disponibilidade e toxicidade desses elementos no solo, sobretudo em solos oxidicos, também pode ser muito influenciada pelas reações de adsorção e dessorção. Estudo realizado em diferentes Latossolos de várias regiões do Brasil comprovaram que o aumento do pH elevou a adsorção desses elementos e que reduções no pH podem favorecer a dessorção desses cátions (PIERANGELI *et al.*, 2001a, 2005). O favorecimento da adsorção de cátions com relação à elevação do pH ocorre em função do aumento do balanço líquido de carga negativa na superfície dos minerais e da matéria orgânica presente nos adsorventes. Os grupos funcionais de superfícies desses coloides apresentam cargas variáveis ou dependentes de pH, os quais aumentam a geração e densidade de cargas negativas em função da elevação do pH para valores acima e mais distantes do ponto de carga zero do adsorvente. O contrário também ocorre, quando o pH reduz, há uma redução no balanço líquido de carga negativa até atingir o equilíbrio ou o balanço líquido de cargas se igualar a zero. Essa condição ocorre quando o pH assume o mesmo valor do ponto de carga zero. Caso a redução do pH ocorra para valores abaixo do ponto de carga zero, há uma inversão de cargas nas superfícies dos minerais, as quais passam a expressar o predomínio de carga positiva ou balanço líquido de carga positiva. A geração e a densidade de carga positiva irão aumentar à medida que o pH assume valores menores e mais distantes do ponto de carga zero. Neste caso há um desfavorecimento na retenção de cátions e um favorecimento na retenção de ânions (SPARKS, 1995).

Além do pH, a força iônica é outro fator que pode alterar a quantidade adsorvida, com efeito mais pronunciado para os elementos retidos mais fracamente, como cádmio, comparado com elementos retidos mais fortemente, como o chumbo (PIERANGELI *et al.*, 2001b, 2003). Estudo realizado no Brasil comprovou que a afinidade dos elementos com fase sólida de solos com diferentes características químicas e mineralógicas reduziu na seguinte sequência: chumbo > cobre > cádmio > zinco (GOMES *et al.*, 2001). Os autores comprovaram, através de análise de correlação, que os atributos que mais se relacionaram com a adsorção desses cátions foram o pH e a capacidade de troca de cátions para o cádmio e chumbo e, para o cobre, o carbono orgânico, o teor de argila e a concentração de gibbsita. Constataram ainda que a ordem de adsorção para esses elementos divalentes não seguiu a mesma ordem de eletronegatividade: 1,9 para cobre, 1,8 para o chumbo, 1,7 para o cádmio e 1,6 para o zinco.

### 2.3. Utilização de subprodutos

As atividades urbanas, industriais, agrícolas e de mineração geram subprodutos que necessitam ser avaliados quanto ao potencial de uso, como adsorventes de contaminantes, o que pode contribuir para reduzir o acúmulo dos subprodutos em barragens de rejeitos. Além disso, pode atuar vantajosamente para a redução da mobilidade de contaminantes no meio. O gerenciamento de resíduos é muito complexo, mas constitui um desafio que requer esforços de equipes interdisciplinares e o envolvimento de diferentes esferas da sociedade, tais como governo, órgão de controle, órgãos de fiscalização, empresas, comunidades e academias com expertise sobre o assunto (CARMO, LANCHOTTI, KAMINO, 2020). De acordo com esses autores, o Brasil carece de uma base de conhecimento integrada, especialmente com relação aos resíduos de mineração, no sentido de possibilitar maior transparência para a sociedade. Essa iniciativa deveria contemplar um banco de dados público federal contendo informações sobre localização georreferenciada, volume de armazenamento, tipos de resíduos, substâncias perigosas, risco geotécnico e classificação do potencial de dano ambiental (CARMO, LANCHOTTI, KAMINO, 2020).

Atualmente, há muitos materiais depositados em aterros, pilhas e barragens que vão se acumulando no ambiente sem uma finalidade específica de uso. Por esse motivo, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na tentativa de encontrar formas alternativas de uso benéfico desses materiais em outro setor/finalidade e venham contribuir para a redução desses passivos ambientais. Além disso, as empresas também deveriam repensar quanto à possibilidade desses

materiais serem reprocessados ou reutilizados, principalmente por meio do investimento no desenvolvimento de novos processos que viabilizem esse reprocessamento. Os aterros, pilhas e barragens de rejeitos constituem grandes passivos por inutilizarem enormes áreas destinadas a essa forma de deposição e por constituírem focos de contaminação com potencial de causar grandes impactos ambientais. O risco associado à contaminação não decorre somente pela presença de elementos e compostos tóxicos, mas relaciona-se principalmente ao grande volume de material armazenado. Dependendo do posicionamento em que se encontram as barragens, o seu rompimento pode ter grande alcance e atingir as populações que vivem em áreas de influência desses reservatórios causando enormes tragédias (SALVADOR *et al.*, 2020).

Nos últimos anos foram reportados vários desastres causados pela ruptura de barragens de rejeitos no Brasil provocando muitas mortes e deixando grandes marcas de devastação ambiental (CARMO *et al.*, 2017). Com a finalidade de reduzir os riscos, as barragens e áreas do entorno necessitam ser cuidadosamente monitoradas pelas empresas que causaram esses passivos. Além do monitoramento e manutenção contínua desses enormes passivos, as empresas deveriam contemplar um planejamento de ações que efetivamente busquem formas e alternativas para reutilização desses materiais. Geralmente, por não possuírem uma finalidade específica de uso e devido ao grande volume gerado, esses materiais são considerados de baixo custo e podem ser inseridos e até substituídos por materiais comercializados que vem sendo convencionalmente utilizados como adsorventes, fertilizantes, corretivos e condicionadores (BABEL, KURNIAWAN, 2003; YAACOUBI *et al.*, 2014).

Observa-se que para alguns subprodutos produzidos em abundância no mundo, há vários estudos vislumbrando alguns potenciais de uso. Um subproduto que pode ser exemplificado é o fosfogesso. Esse material é gerado em excesso pela indústria de fertilizantes fosfatados no mundo, cuja produção pode ultrapassar 200 milhões de toneladas por ano. Esse material é geralmente estocado em pilhas, lançado no mar e em corpos d'água e pode ser utilizado na agricultura como condicionador do solo, na fabricação de cimentos e na construção civil (SAADAOUI *et al.*, 2017). No Brasil, a utilização desse subproduto como condicionador do solo tem apresentado diversas vantagens para o desenvolvimento de plantas, principalmente em solos muito intemperizados (CAIRES, GUIMARÃES, 2018; MARCHI *et al.*, 2020).

A vinhaça é um produto gerado na fabricação do álcool que vem sendo reutilizado pelo próprio setor canavieiro como fonte de potássio, reduzindo os gastos com fertilizantes potássicos convencionais (PRADO, CAIONE, CAMPOS, 2013). Como todo material, seu uso indiscriminado pode comprometer a qualidade ambiental por meio da alteração indesejável dos

atributos químicos, físicos e biológicos do solo (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013). É um subproduto que possui potencial de salinização do solo devido à concentração de nutrientes ( $\text{Mg} > 145,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{Ca} > 458,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) e outros elementos ( $\text{Na} < 66 \text{ mg L}^{-1}$ ), elevada condutividade eletrolítica ( $> 6,7 \text{ dS m}^{-1}$ ), elevada concentração de sólidos totais dissolvidos ( $> 4.000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e alta carga de material orgânico biodegradável ( $> 14 \text{ g L}^{-1}$ ) que podem desencadear condições de anaerobiose (FUESS, RODRIGUES, GARCIA, 2017). Devido a essas características, a aplicação desse material requer critérios adequados para quantificar a dose correta e segura, os locais apropriados, a época mais adequada e a forma correta de aplicação (PRADO, CAIONE, CAMPOS, 2013). Atualmente, o armazenamento, transporte e aplicação de vinhaça no solo tem sido regulamentada no estado de São Paulo (CETESB, 2015). Ainda de acordo com as diretrizes de uso, deve-se fazer o monitoramento e a avaliação durante e após aplicação para corrigir eventuais problemas e aperfeiçoar as metodologias no sentido de maximizar o potencial benéfico de uso do subproduto e minimizar os efeitos maléficos.

Qualquer adição de insumos no solo e, principalmente, de subprodutos deve ser realizada de forma segura. Para alcançar esse objetivo, a aplicação deve seguir as orientações práticas recomendadas que foram desenvolvidas objetivando o máximo benefício e redução dos riscos de efeitos adversos para um determinado produto. Observa-se que um subproduto pode apresentar riscos se utilizado de forma indiscriminada, como descrito para vinhaça, mas, por outro lado, pode apresentar benefícios se utilizado de forma eficiente. Nesse sentido, foram comprovadas vantagens relacionadas ao uso da vinhaça na redução da adsorção de fósforo devido aos seus compostos orgânicos, os quais também contribuíram para redução do ponto de carga zero do solo favorecendo o aumento na geração de carga líquida negativa pela fração argila (RIBEIRO *et al.*, 2011).

Outro subproduto que pode ser exemplificado é denominado lama vermelha, oriunda da atividade de mineração e refino do alumínio. Esse material é gerado em excesso durante a extração do alumínio da bauxita, pelo processo Bayer, e possui composição oxídica e alcalina (SILVA FILHO *et al.*, 2007). Por esse motivo, a lama vermelha tem sido muito avaliada como adsorvente (WANG *et al.*, 2019b) e amenizante de solos contaminados (HUA, HEAL, FRIESL-HANL, 2017). Trabalhos envolvendo seu uso como adsorvente contemplam avaliações realizadas na forma como foi descartada nas barragens de rejeitos, “*in natura*” (WANG, PAN, XU, 2020), e após receber pré-tratamentos para minimizar seus compostos indesejáveis (e.g., sódio), reduzir sua alcalinidade e aumentar seu potencial adsorvente (PICHINELLI *et al.*, 2017; NARAYANAN, VENKATESAN, POTHEHER, 2018; YANG *et al.*, 2020). Sua aplicação em

solos contaminados com elementos potencialmente tóxicos envolve avaliações para fins de uso na revegetação, remediação e redução do foco de poluição das áreas contaminadas (LOPES *et al.*, 2016; GAUTAN, AGRAWAL, 2017; MISHRA *et al.*, 2017; TANEEZ, HUREL, 2019).

Conforme mencionado, observa-se que o subproduto pode ser utilizado na forma *in natura* ou pode requerer algum tipo de pré-tratamento para agregar vantagens ao material em função da sua finalidade de uso. Um pré-tratamento sempre é avaliado em relação à viabilidade técnica e aos aspectos econômico e ambiental. Alguns pré-tratamentos que vem sendo utilizados em subprodutos contemplam procedimentos bastante viáveis, como a simples mistura de um subproduto com outro. Como exemplo tem-se a mistura da lama vermelha com água do mar e/ou fosfogesso para redução de sua alcalinidade (CUSACK *et al.*, 2018; XUE *et al.*, 2019) e aumento da capacidade sortiva (LOPES *et al.*, 2013). Como vantagem adicional, sua mistura com fosfogesso também agrega vantagens quanto ao aporte de nutrientes pensando no desenvolvimento de plantas mediante a sua utilização para revegetação ou fitorremediação de áreas contaminadas (LOPES *et al.*, 2016). Já outros tratamentos são mais elaborados pois necessitam de condições mais controladas por envolver reações, como a neutralização com ácido clorídrico (HUANG *et al.*, 2008) e até mesmo gasto energético como o tratamento térmico (YANG *et al.*, 2020). Há possibilidade também de combinar mais de um tratamento, como o tratamento ácido combinado com aquecimento (LI *et al.*, 2006). No entanto, o tratamento térmico pode ser questionado e inviabilizado dependendo da finalidade de uso do subproduto devido ao elevado custo com gasto energético.

É importante ter em mente que, assim como ocorre com o fosfogesso e a lama vermelha, um subproduto pode ser utilizado para fins distintos e um pré-tratamento pode ampliar ainda mais as possibilidades de reaproveitamento. Isso torna estratégico quando se pensa no consumo, sobretudo quando o material é produzido em grandes quantidades. Adicionalmente, tem-se ainda a possibilidade de agregação de valor ao material decorrente de uma maior procura. Independente de vislumbrar a possibilidade de comercialização, todas as formas de reutilização de subprodutos (e.g., adsorvente de contaminantes, condicionador do solo, amenizante de áreas contaminadas e outras) constituem uma excelente alternativa, desde que ambientalmente correta e tecnicamente viável. Deve-se ponderar que o consumo de subprodutos reduz o passivo ambiental das indústrias geradoras e isso constitui uma vantagem. Essa vantagem deve ser encarada de forma mais holística, sobretudo por parte das empresas e órgãos de controle, visto que possui como efeito a desoneração da empresa com relação aos custos de imobilização de

áreas, construção e manutenção de barragens, além dos riscos associados aos desastres que venham porventura a ocorrer.

Além da reutilização desses subprodutos descritos, há relatos de outros materiais na literatura contemplando distintas possibilidades de uso. Um material pouco avaliado que carece de estudos é o subproduto das indústrias cerâmicas (SIC), composto por cacos de telhas e tijolos. Parte desse material já é reutilizado pela própria indústria cerâmica (VIEIRA, SOUZA, MONTEIRO, 2004), mas apresenta potencial para outras formas de reutilização conforme será abordado.

#### 2.4. Subproduto da Indústria Cerâmica

A operacionalização de uma indústria cerâmica envolve a extração, o transporte, o preparo e a transformação da MP para obtenção do produto (FEAM, 2012). A indústria utiliza como MP diferentes proporções de argilas e outros materiais que devidamente combinados imprimem características desejáveis às telhas e tijolos.

O município de Monte Carmelo e cidades vizinhas, como Abadia dos Dourados, possuem significativa produção de telhas e tijolos, os quais são destinados à construção civil. Essas cidades estão localizadas na região do Triângulo Mineiro e Alto Paranaíba. A cidade de Monte Carmelo é considerada um importante polo de produção de cerâmicas no país e já foi reconhecida como a capital da telha. Em Monte Carmelo, a MP atualmente utilizada na produção de telhas e tijolos é constituída por quatro materiais distintos: i) cacos de telhas e tijolos moídos (chamote); ii) argila retirada da várzea, denominada popularmente como Santo Inácio Preto ou “barro forte”; iii) argila retirada da várzea denominada popularmente de Santo Inácio Amarelo ou “barro mais fraco” e; iv) material da subsuperfície do solo retirado em posições mais elevadas no relevo, denominado popularmente de Barro Vermelho ou Taguá. As diferentes proporções desses três tipos de argila combinadas é o que confere à telha suas características desejáveis, tais como, maior resistência, menor porosidade, menor permeabilidade etc. Essas proporções variam de uma indústria cerâmica para outra, sendo definida por uma série de testes realizados nas misturas das argilas retiradas das jazidas em diferentes proporções. As proporções dessas misturas se alteram em função das variações das argilas que ocorrem na jazida ou de uma jazida para outra. Tais variações estão relacionadas a composição mineralógica e suas características físicas e químicas. Definida a proporção das

argilas, a MP é laminada, prensada e moldada, para posteriormente ser tratada termicamente a uma temperatura que pode variar de 600 até 1400 °C, com média de 900 °C.

Conhecido popularmente como “caco de telha e tijolos”, o SIC é um subproduto gerado em grande quantidade pela indústria cerâmica. A quantidade produzida pode chegar a 10% da produção final, sendo 5% referentes a produtos fora de especificação e 5% de cacos decorrentes das perdas durante o processo de produção (FEAM, 2012). Segundo o anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos (MME, 2021), a produção brasileira do setor de cerâmica vermelha foi de 63,6 bilhões de peças de cerâmicas no ano de 2019. Considerando a massa média de cada peça igual a 2 kg, estima-se a utilização aproximada de 140 Mt de argila. De acordo com a Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER, 2021) e com os dados de produção e vendas dos produtos e serviços industriais do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2020), as produções de telhas (2,55 bilhões) e de blocos (5,70 bilhões) foram iguais a 8,26 bilhões por mês no ano de 2018. É um subproduto composto por diferentes tipos de argilas tratadas termicamente, o que pode constituir uma vantagem quanto à avaliação de seu uso como adsorvente e amenizante de solos contaminados.

Atualmente, uma pequena parte do SIC vem sendo moída para ser reutilizada no próprio processo de fabricação de telhas (VIEIRA, SOUZA, MONTEIRO, 2004). De acordo com esses autores, esse material reaproveitado é denominado “chamote” e sua incorporação na mistura para fabricação de telhas, em até 20% em peso, possibilita uma melhoria nos parâmetros de pré-queima. Com relação às outras finalidades de uso, o produto tem sido empregado na pavimentação de estradas rurais e urbanas, revestimento de piso de quadras de tênis e no recobrimento dos rejeitos em aterros sanitários.

Constata-se que o subproduto possui diversas finalidades de uso, mas essas demandas não consomem todo o material gerado, resultando em problema para as indústrias. Essas sobras se acumulam nos pátios ocupando grandes áreas que poderiam ser destinadas para outros fins. Dessa forma, sua avaliação como adsorvente de elementos potencialmente tóxicos pode ser uma alternativa interessante. Considerando que o material é constituído por uma mistura de argilas que sofreram um pré-tratamento térmico, sua matriz mineral pode apresentar uma elevada capacidade adsorvente e baixa capacidade desorvente. O tratamento térmico provoca diversas transformações na mineralogia. Entre algumas transformações observadas tem-se a redução ou, até mesmo, o desaparecimento nas difrações referentes à goethita e gibbsita com o aquecimento até 600 °C (COSTA *et al.*, 2009). O desaparecimento dos picos da goethita é atribuído a sua transformação em hematita pela desidroxilação e substituição das ligações

hidroxilas pelo oxigênio, provocando o compartilhamento de faces entre os octaedros (KÄMPF, CURI, 2000). Através do tratamento térmico em material oxídico, foi constatado aumento na cristalinidade de hematita com o aquecimento até 900 °C e a transformação de uma pequena quantidade de hematita em magnetita a 827 °C (YANG *et al.*, 2020). Mediante o tratamento térmico em argilas do tipo 2:1, foi possível verificar a transformação de esmectita em mulita cuja concentração estava relacionada à composição da argila e da temperatura utilizada. A esmectita é utilizada nas massas cerâmicas tradicionais para conferir plasticidade necessária para a conformação das peças antes da queima, por promover o desenvolvimento de cristais de mulita durante a queima (800 a 1250 °C) e, conseqüentemente, conferir maior resistência mecânica ao produto (GONÇALVES *et al.*, 2014). Com relação à caulinita, na temperatura entre 400 e 600 °C ocorre uma perda de massa devido a remoção de moléculas de água e impurezas que ficaram retidas na superfície do material, com um pico endotérmico em torno de 500 °C associado ao processo de desidroxilação da caulinita (KÄMPF, CURI, 2003). Conforme verificado pelo tratamento térmico de argila extraída de solo, a partir do tratamento a 650 °C, a caulinita foi transformada em metacaulinita, a ilita permanece inalterada até 950 °C, com formação de mulita a temperatura entre 1050 a 1150°C (ESCALERA, ANTTI, ODÉN, 2012).

Se comprovado o potencial de uso do SIC como adsorvente resolver-se-á dois problemas distintos: i) valorização do SIC por meio de uma alternativa sustentável de reutilização com redução dos passivos ambientais e ii) tratamento de águas residuárias com foco na redução de contaminação de corpos d'água, evitando a degradação ambiental. Cabe ainda elencar como vantagem o aproveitamento da elevada energia acumulada no SIC decorrente do tratamento térmico. Conforme já descrito, o tratamento térmico constitui uma alternativa de pré-tratamento para aumentar a capacidade adsortiva de alguns subprodutos. Assim, o uso do SIC como adsorvente é uma forma de otimizar a produção cerâmica visto que essa energia seria reaproveitada para uma finalidade mais específica de uso. Além disso, é uma alternativa ambientalmente correta e economicamente viável. Após ser reutilizado como adsorvente de elementos potencialmente tóxicos, dependendo do volume de material, o subproduto poderá passar por um processamento para remoção dos elementos e regeneração do adsorvente através de uma lavagem ácida ou até mesmo ser reutilizado em outros processos nos quais os elementos ficariam imobilizados ou diluídos de forma a não causar danos ambientais.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Coleta

O experimento envolveu a avaliação de três materiais: a matéria-prima utilizada na fabricação de telhas e tijolos (MP), um subproduto da indústria cerâmica, composto por cacos de telhas e tijolos (SIC) e um Latossolo Vermelho, textura argilosa e oxídica (LV). A MP e o SIC foram coletados em uma indústria cerâmica no município de Monte Carmelo. A MP é composta por uma mistura de três tipos de argila conforme já descrito e foi utilizada para comparação e para contribuir na caracterização e na avaliação da composição e comportamento do SIC. A amostra do LV foi coletada em um perfil dentro de uma área de mata. Esse solo também foi utilizado para comparação por apresentar elevada capacidade de retenção devido a sua composição rica em argila e óxidos. A coleta da MP e do SIC foi realizada nos quatro quadrantes da pilha. A amostra de solo foi coletada em uma trincheira, na camada entre 0 a 20 cm de profundidade. Após a coleta de amostras representativas, esses materiais foram secos ao ar, macerados, passado em uma peneira com abertura de 2 mm e armazenados para posterior caracterização e avaliação quanto à sua capacidade adsortiva e dessortiva de zinco, cobre, cádmio e chumbo.

#### 3.2. Caracterização

Para a caracterização, esses materiais foram submetidos a análises física e química. A análise física consistiu na quantificação das partículas quanto ao diâmetro médio equivalente (análise granulométrica ou textural). Para isso, utilizaram-se para a dispersão química, 10 g de amostra e 100 mL de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (relação sólido:solução de 1:10). A dispersão física foi realizada através de agitação lenta rotacionando 360 graus por 16 horas em agitador do tipo Wagner. A quantificação da fração menor que 0,002 mm (partículas no tamanho fração argila) foi realizada pelo método da pipeta, segundo a metodologia proposta pela Embrapa (1997).

Na possibilidade de avaliar alguns atributos relativos à disponibilidade de alguns elementos e calcular a sua capacidade de troca de cátions, procedeu-se a análise química (EMBRAPA, 2009). Os atributos analisados foram: pH em água (relação 1:2,5); matéria orgânica - oxidação por  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,67 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \text{ mol L}^{-1}$ ; fósforo remanescente; fósforo disponível e potássio – extrator Mehlich 1; cálcio, magnésio, alumínio – extrator KCl 1

mol L<sup>-1</sup>; hidrogênio + alumínio – método SMP; soma de bases trocáveis; capacidade de troca catiônica efetiva; capacidade de troca catiônica a pH 7,0; índice de saturação de bases; índice de saturação de alumínio; ferro, manganês, zinco e cobre – extrator Mehlich 1.

Para quantificação dos teores semitotais de zinco, cobre, cádmio e chumbo, foi realizada a extração segundo o método 3051A (USEPA, 1998). Para abertura das amostras foi utilizado 1,000±0,001 g do material com 10 mL de ácido nítrico concentrado destilado. Após a etapa de digestão em forno de micro-ondas, o extrato foi filtrado, sendo o volume final completado para 20 mL com água bidestilada. Para garantir o controle de qualidade dos resultados analíticos, utilizou-se uma amostra padrão, certificada pelo “National Institute of Standards and Technology” (NIST): Montana Soil 2710a. Todos estes procedimentos foram realizados em triplicata. As quantificações foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com atomizador do tipo chama (concentração em mg L<sup>-1</sup>) e forno de grafite (concentração em µg L<sup>-1</sup>).

Para estimar o balanço líquido de carga na superfície dos materiais foi determinado o ponto de efeito salino nulo (PESN). Para isso, foram pesados 2 g dos materiais e adicionados 20 mL da solução de NaCl com pH próximo de 2; 3; 5; 6; 7; 8 e 10 para as forças iônicas 30 e 300 mmol L<sup>-1</sup>. As amostras permaneceram por 24 horas em reação, alternando em 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Após o repouso foi realizada a leitura do pH usado na construção das curvas de titulação. O PESN foi determinado pelo ponto de interseção das curvas de titulação com suas respectivas forças iônicas representadas no gráfico em função da densidade aparente de cargas superficiais de prótons ( $\Delta H - \Delta OH$ ) e pH da suspensão (RAIJ, 1973; ZELAZNY *et al.*, 1996).

### 3.3. Ensaio de adsorção e dessorção

#### 3.3.1. Curvas para ajuste de pH

Sabendo que o pH é uma variável que interfere consideravelmente na adsorção, neste trabalho essa variável foi fixada em 5,75(±0,12) visando evitar variações na adsorção decorrentes de variações no pH. Para o controle dessa variável, foi realizado um experimento prévio para ajuste de pH, em que foram pesados 0,3 g dos adsorventes na fração terra fina seca ao ar e colocados em suspensão com 20 mL de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup>. Em seguida, foi adicionado HNO<sub>3</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> ou solução saturada de Ca(OH)<sub>2</sub> (~12 mmol L<sup>-1</sup>) às suspensões de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> nas seguintes quantidades: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL. As

amostras permaneceram durante 72 horas em reação, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso para determinação da quantidade de ácido ou base necessária para ajustar o pH da suspensão ao valor fixado para adsorção. O pH das amostras foi medido a cada 12 horas, considerado estável quando as variações entre eles foram menores que 0,2 unidades. Após a estabilização, foram determinadas equações de regressão para o cálculo das quantidades necessárias de ácido ou base para o ajuste do pH ao valor desejado para realização do experimento de adsorção.

As equações de regressão geradas para o ajuste de pH das amostras estão apresentadas na Tabela 4 e utilizadas para calcular a quantidade de ácido ou base adicionada em cada amostra para ajustar o pH da solução de equilíbrio para o valor de 5,75(±0,12) antes da adição do adsorbato.

**TABELA 4** - Equações de regressão para ajuste de pH da solução de equilíbrio na matéria-prima da indústria cerâmica (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV)

Adsorventes	Adição de solução saturada de Ca(OH) <sub>2</sub> de 0 a 2 ml	Adição de HNO <sub>3</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup> de 0 a 1,2 ml
MP	$y = -0,91x^2 + 3,78x + 4,52$ R <sup>2</sup> = 99%	$y = 0,18x^2 - 0,82x + 4,46$ R <sup>2</sup> = 99%
SIC	$y = -0,87x^2 + 3,15x + 7,30$ R <sup>2</sup> = 99%	$y = 0,08x^2 - 0,82x + 6,96$ R <sup>2</sup> = 99%
LV	$y = -0,46x^2 + 2,21x + 4,37$ R <sup>2</sup> = 99%	$y = 0,26x^2 - 0,77x + 4,47$ R <sup>2</sup> = 99%

### 3.3.2. Adsorção

Para a realização do ensaio de adsorção, foram pesados, em triplicata, 0,3 g de cada adsorvente e adicionados em recipientes (tubos tipo falcon) com capacidade para 50 mL e colocados em suspensão com 20 mL de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 10 mmol L<sup>-1</sup> (relação adsorvente:solução 1:67). Em seguida foram adicionadas quantidades pré-estabelecidas de ácido ou base para ajustar o pH em 5,75(±0,12). As amostras assim permaneceram por 72 horas, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação para que atingisse o pH de equilíbrio. Após esse período foi feita a medição do pH e adicionados, individualmente, 10 mL das soluções de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O, de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O, de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O e de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nas concentrações de 0 a 4,5 mmol L<sup>-1</sup> (relação adsorvente:solução final de 1:100). Considerando a diluição de, aproximadamente, três vezes e a valência dos elementos Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, esse intervalo compreende uma concentração entre 0 e 0,75 mmol L<sup>-1</sup>. As amostras permaneceram por mais

72 horas alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação para que acontecesse a adsorção dos cátions. Após esse período elas foram centrifugadas, o sobrenadante foi coletado para determinação do teor dos elementos e o tubo com o remanescente da adsorção foi pesado para determinação da massa de solução retida. O quantitativo do adsorvido foi calculado pela diferença entre a quantidade de cada elemento adicionado e aquele remanescente no sobrenadante após a centrifugação.

Após realizado o cálculo da quantidade adsorvida, os modelos de Langmuir e de Freundlich foram avaliados quanto a sua adequação para descrição do comportamento sortivo dos cátions para cada adsorvente. As equações de Langmuir (Equação 1) e de Freundlich (Equação 2) foram formuladas como (SPARKS, 1995):

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

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

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

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

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

$$\log q = \left( \frac{1}{n} \right) \log C_e + \log K_F \quad (4)$$

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

### 3.3.4. Dessorção

Ao resíduo remanescente da adsorção foram adicionados 30 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10 mmol  $\text{L}^{-1}$  para a avaliação da dessorção dos cátions retidos nos adsorventes. Seguiu o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e de repouso realizado durante a adsorção. Após 72 horas as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi coletado para a quantificação dos elementos. As quantidades dessorvidas de zinco, cobre, cádmio e chumbo foram calculadas descontando aquela retida na solução, após a adsorção. A quantificação dos cátions foi realizada por espectrometria de absorção atômica com atomizador do tipo chama (concentração em  $\text{mg L}^{-1}$ ) e forno de grafite (concentração em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Os dados foram ajustados a equações de regressão geradas a partir da porcentagem dessorvida (quantidade dessorvida em relação a quantidade adsorvida).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização

A distribuição das partículas dos materiais quanto ao tamanho indica que a MP possui maior quantidade de partículas menores que 0,002 mm (tamanho argila) comparada ao SIC e menor quantidade comparada ao LV (Tabela 5). A diminuição da quantidade de partículas no tamanho argila no SIC em relação a MP deve-se provavelmente à cimentação dessas partículas da fração menor que 0,02 mm promovida pelo tratamento térmico durante o processo de produção de telhas e tijolos. Maior tamanho de partícula do SIC (fração compreendida entre 2,0 e 0,053 mm) é uma característica importante que pode reduzir a área superficial específica e,

consequentemente, sua capacidade de adsorção quando comparado a MP e LV. Estudos de adsorção comprovaram que a redução da área superficial específica influenciou negativamente na retenção pelos adsorventes (NARAYANAN, VEKATESAN E POTHEHER, 2018). Dessa forma, deve-se considerar que a redução do tamanho de partículas do SIC pode contribuir para elevar sua capacidade de adsorção, visto que parte das partículas no tamanho areia não foi decorrente da MP, mas de partículas de argila que foram fortemente cimentadas pelo tratamento térmico e que resistiram ao tratamento químico e físico utilizado para dispersão da partícula primárias em solo. Embora o SIC não constitua um solo propriamente dito, cabe ressaltar que a análise textural foi empregada para possibilitar a comparação com a sua própria MP, muito semelhante ao solo, e com o LV. Trabalhos futuros poderão avaliar o produto considerando diferentes granulometrias, sobretudo com ênfase em granulometrias menores obtidas através da moagem e separação por peneiras.

**TABELA 5.** Análise granulométrica da matéria-prima (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV)

Adsorvente	Areia*	Silte*	Argila*
	----- g kg <sup>-1</sup> -----		
MP	97 (± 3)	391 (± 9)	512 (± 10)
SIC	660 (± 3)	200 (± 0)	140 (± 1)
LV	266 (± 4)	85 (± 14)	649 (± 14)

\* Fração tamanho areia de 2-0,053mm, tamanho silte de 0,053-0,002 mm e tamanho argila menor que 0,002 mm. Valor representa a média de duas repetições e o valor entre parênteses representa o desvio padrão da média.

Os atributos químicos diferiram para MP, do SIC e do LV (Tabela 6). Ao comparar a MP e o SIC, observa-se que o tratamento térmico (600 a 1400 °C) aplicado durante o processo de produção das telhas e tijolo pela indústria cerâmica contribuiu para remover a matéria orgânica e elevar os valores de pH, fósforo, potássio e P rem. O aumento do pH e da disponibilidade de fósforo e potássio decorrente do tratamento térmico (600 a 1400 °C) é conhecido na literatura. A temperatura média (900 °C) utilizada pela indústria cerâmica é similar ao processo de calcinação de rochas (1000 °C) para produção de óxidos de cálcio e magnésio em rochas calcáreas utilizadas como corretivos da acidez e para aumentar a solubilidade de fósforo e potássio em rochas fosfáticas e potássica pensando no uso como fertilizantes. Estudos envolvendo o tratamento térmico e químico de rochas utilizadas com fertilizantes potássicos, constituídas por feldspatos potássicos, micas, caulinitas, glauconitas e outros minerais, promove aumento na solubilidade e disponibilidade desse nutriente (SILVA *et*

al., 2012; MARTINS *et al.*, 2015). O aumento no valor de Prem decorrente do tratamento térmico está em parte relacionado às mudanças mineralógicas, mas sobretudo relacionado ao aumento das proporções das partículas mais grosseiras (tamanho fração areia) e redução das partículas menores (tamanho fração argila) presentes no SIC. Como parte dessas frações foram resultantes da maceração do SIC, uma moagem para aumentar a proporção das partículas menores do SIC poderá contribuir para elevar sua capacidade sortiva, aumentar, conseqüentemente, o fósforo adsorvido e reduzir o Prem.

Menores valores de pH, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, soma de bases, capacidade de troca de cátions efetiva ou a pH atual, saturação por bases, Prem, zinco e manganês foram apresentados pelo LV comparado a MP e ao SIC. Por outro lado, o LV apresentou os menores valores de acidez potencial ou de hidrogênio mais alumínio e saturação por alumínio.

**TABELA 6.** Atributos químicos da matéria-prima (MP), do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV)

Determinação <sup>(1)</sup>	Unidade	MP	SIC	LV
pH em água (1:2,5)	-	5,60	6,60	4,20
MO	dag kg <sup>-1</sup>	0,65	--	2,80
P (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	4,16	44,06	1,60
K (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	151,32	926,64	36,67
Ca <sup>+2</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	4,10	0,90	0,23
Mg <sup>+2</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	5,7	1,80	0,10
Al <sup>+3</sup> (KCl 1 mol L <sup>-1</sup> )	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	1,30	0,0	1,20
Acidez potencial (H + Al)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	5,64	1,33	8,20
Soma de bases (SB)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	10,19	5,08	0,43
CTC efetiva (t)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	11,49	5,08	1,60
CTC a pH 7,0 (T)	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	15,83	6,41	8,63
Saturação por bases (V)	%	64,36	79,19	5,13
Saturação por Al (m)	%	11,31	0,0	72,63
P remanescente	mg L <sup>-1</sup>	12,53	34,07	9,20
Zn (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	5,15	3,62	0,80
Fe (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	205,6	93,6	--
Mn (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	42,17	14,94	1,80
Cu (Mehlich-1)	mg dm <sup>-3</sup>	3,61	2,31	--

<sup>(1)</sup>Atributos químicos: pH – pH em água (relação 1: 2,5); P-rem (fósforo remanescente); P (fósforo), K (potássio) – extrator Mehlich 1; Ca (cálcio), Mg (magnésio), Al (alumínio) – extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; H + Al (hidrogênio + alumínio) – extrator SMP; SB (soma de bases trocáveis); t (capacidade de troca catiônica efetiva); T (capacidade de troca catiônica a pH 7,0); V (índice de saturação de bases); m (índice de saturação de alumínio); ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) - extrator Mehlich 1. Atributos tais como: pH, P, K, Ca, Mg, Al e H + Al, Fe, Mn, Cu e Zn foram realizados conforme EMBRAPA (2009).

Com relação aos teores semitotais de zinco, cobre, cádmio e chumbo, constata-se que a MP apresentou maiores concentrações de zinco, cobre e chumbo quando comparada ao SIC e ao LV (Tabela 7). Com relação ao cádmio, maior valor foi apresentado pelo LV. Observa-se que houve uma redução nas concentrações semitotais de zinco, cobre, cádmio e chumbo presentes no SIC quando comparadas à MP. Essa redução se deve provavelmente a menor eficiência do processo de abertura da amostra do SIC devido à forte cimentação das partículas decorrente do tratamento térmico.

Conforme a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010, os valores de referência de qualidade estabelecidos para a presença de zinco, cobre, cádmio e chumbo em solos são: 46,5; 49,0; <0,4 e 19,50 mg.kg<sup>-1</sup> respectivamente. Constata-se que a MP, o SIC e o LV não possuem quantidades de zinco, cobre, cádmio e chumbo superiores aos valores de referência de qualidade adotados para solo (COPAM/CERH, 2010). Pensando na possibilidade de uso do SIC no solo, seus valores de cádmio e chumbo também são inferiores aos limites máximos admitidos em corretivos de acidez e condicionadores (BRASIL, 2006). Embora o SIC não seja solo e nem corretivo, tornando a comparação um tanto quanto subjetiva, essa comparação permite inferir que o adsorvente não possui concentrações de zinco, cobre, cádmio e chumbo que tragam algum problema quanto ao seu uso como adsorvente.

**TABELA 7.** Concentração semitotal de zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) na matéria-prima (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV)

Adsorvente	Zn	Cu	Cd <sup>(1)</sup>	Pb <sup>(1)</sup>
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----		----- µg kg <sup>-1</sup> -----	
MP <sup>(2)</sup>	35,45 (±2,15)	21,58 (±1,54)	20,3 (±6,7)	16973 (±879)
SIC <sup>(2)</sup>	14,32 (±1,90)	6,38 (±1,65)	6,73 (±1,65)	5926 (±307)
LV <sup>(2)</sup>	10,36 (±1,23)	18,57 (±2,70)	22,5 (±6,0)	9458 (±564)
NIST 2710a	3453	3804	12479	4901861
Valor certificado <sup>(3)</sup>	4180	3420	12300	5520000
Recuperação (%)	83	111	101	89

<sup>(1)</sup> Os limites máximos de Cd e Pb admitidos em corretivos de acidez para carbonato de cálcio e magnésio são iguais a 20 e 1000 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Brasil, 2006). <sup>(2)</sup> Os resultados representam a média das concentrações de três repetições das amostras; <sup>(3)</sup> Material de referência certificado: NIST 2710a - Montana Soil 2710a certificado pelo “National Institute of Standards and Technology”.

As equações de regressão obtidas nos diferentes valores de força iônica utilizadas para cálculo do PESN encontram-se descritas na Tabela 8. Todas as equações apresentaram valor de coeficiente de determinação acima de 99,6% e o valor de pH correspondente ao ponto de

interseção representou o PESN. O valor do PESN do SIC foi igual a 4,4 apresentando maior valor comparado ao da MP (3,5) e do LV (4,2). Esse maior valor é atribuído a remoção da matéria orgânica e transformações mineralógicas decorrentes do tratamento térmico. A matéria orgânica tende a elevar a densidade de cargas negativas no solo contribuindo para reduzir o ponto de carga zero, representado pelo ponto de efeito salino nulo (RAMOS *et al.*, 2018). O pH do PCZ do solo pode reduzir até 1 unidade para cada um por cento (1%) de carbono orgânico no solo (ANDA *et al.*, 2008). Cabe aqui ressaltar que ao realizar a adsorção em pH 5,75(±0,12), valor superior ao PESN de todos os adsorventes, estes apresentarão balanço líquido de carga negativa com capacidade para retenção de cátions. Como o SIC apresenta maior valor de PESN e, conseqüentemente, este valor está mais próximo do valor de pH de equilíbrio em que ocorrerá a adsorção, menor será a sua densidade de cargas negativas em relação à MP e ao LV.

**TABELA 8.** Força iônica (FI), equações de regressão, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e ponto de efeito salino nulo (PESN) da matéria-prima (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV)

Adsorvente	FI (mmol L <sup>-1</sup> )	Equações <sup>(1)</sup>	R <sup>2</sup> (%)	PESN <sup>(2)</sup>
MP	30	$y = 10,7x^2 - 108,7x + 274,2$	99,6	3,5
	300	$y = 10,5x^2 - 115,8x + 302,2$	99,9	
SIC	30	$y = 6,2x^2 - 88,9x + 319,2$	99,6	4,4
	300	$y = 12,5x^2 - 160,0x + 509,4$	99,8	
LV	30	$y = 20,5x^2 - 196,5x + 467,9$	99,9	4,2
	300	$y = 21,5x^2 - 227,6x + 581,2$	99,9	

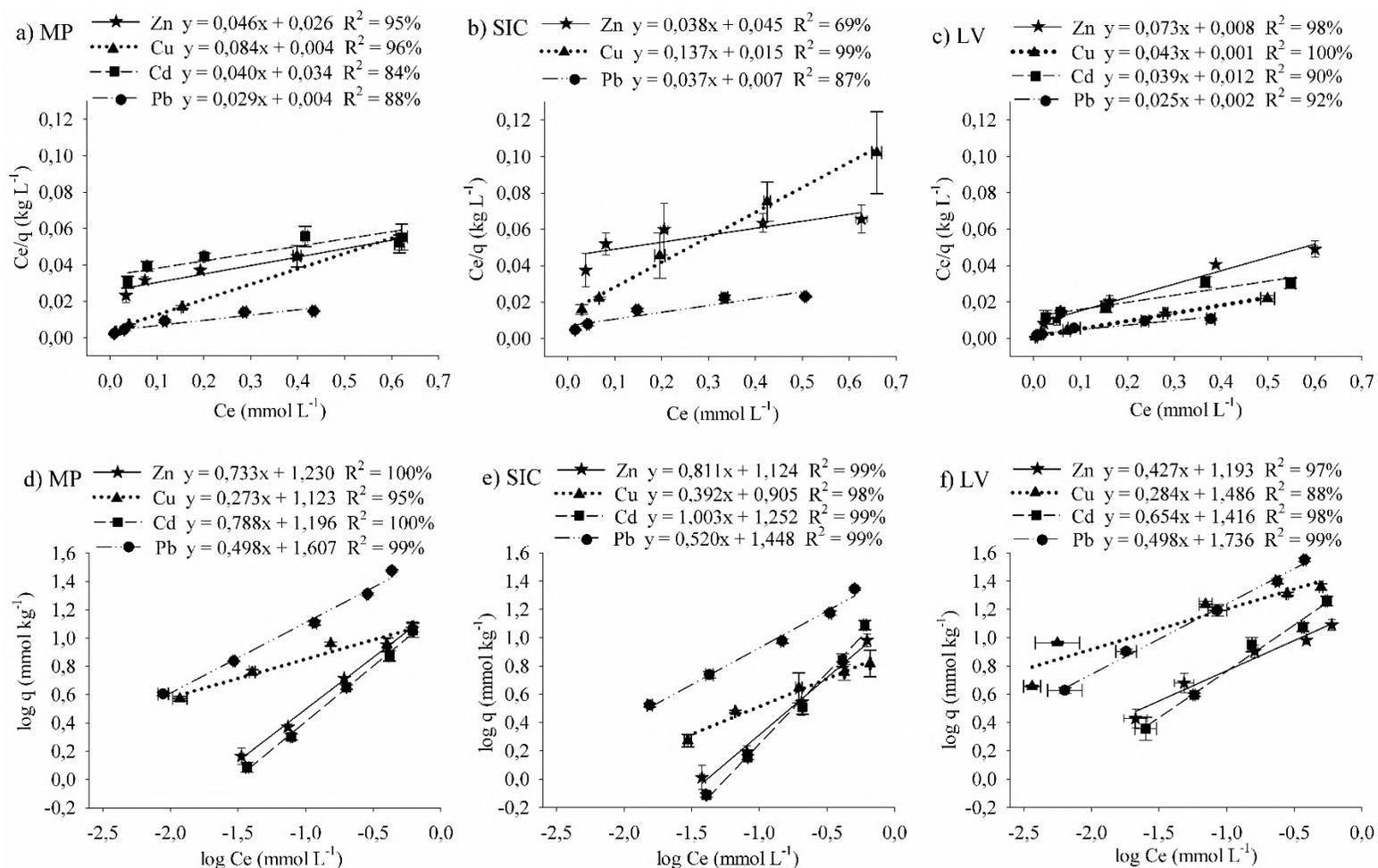
\* Equações de regressão determinadas pela densidade aparente de cargas superficiais de prótons ( $\Delta H - \Delta OH$ ) em função do pH da solução de equilíbrio.

#### 4.2. Adsorção

Os dados de adsorção de zinco, cobre, cádmio e chumbo nos adsorventes MP, SIC e LV ajustaram as formas linearizadas dos modelos de Langmuir (Figuras 1a, 1b e 1c) e de Freundlich (Figuras 1d, 1e e 1f), com exceção para o cádmio no SIC referente ao modelo de Langmuir. O comportamento sortivo de cádmio no SIC expresso pela quantidade adsorvida (y) em função de sua concentração de equilíbrio (x) foi linear, sendo descrito pela seguinte equação da reta,  $y = 20,05x - 0,45$ , com  $R^2$  de 98%.

De modo geral, constata-se uma maior adequação na descrição dos dados pelo modelo de Freundlich, representado pelos maiores valores de  $R^2$ , comparado ao modelo de Langmuir.

Esses resultados corroboram com o trabalho de Pichinelli *et al.* (2017), que concluíram que o modelo de Freundlich foi mais adequado para a descrição da adsorção de níquel, chumbo e zinco na lama vermelha. Em contrapartida, outros autores, estudando a adsorção de cádmio e chumbo em óxido de nióbio, concluíram que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu a adsorção desses elementos para esse adsorvente (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).



**FIGURA 1.** Equações linearizadas de Langmuir (a, b, c) e de Freundlich (d, e, f) na matéria-prima usada na fabricação de telhas e de tijolos (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV) de zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) a pH 5,75 ( $\pm 0,12$ ). Quantidade inicial de 0 – 0,75 mmol L<sup>-1</sup> de Zn, Cu, Cd e de Pb, equivalente a 0 – 1,5 mmol<sub>c</sub> L<sup>-1</sup>. Forma padrão  $y = ax + b$  equivalente a forma linearizada de Langmuir:  $y = Ce/q$ ,  $a = 1/b(CMA)$ ,  $x = Ce$  e  $b = 1/kLb(CMA)$ ; e de Freundlich:  $y = \log q$ ,  $a = 1/n$ ,  $x = \log Ce$  e  $b = \log k_F$ .

No modelo de Langmuir (Figuras 1a, 1b, 1c), ao contrário do modelo de Freundlich (Figuras 1d, 1e, 1f), observa-se que um menor valor da variável  $y$ ,  $C_e/q$ , indica maior afinidade do adsorbato pelo adsorvente. Com relação a sua variação em função da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) dos elementos em solução, constata-se que seu valor se eleva com o aumento nas quantidades dos elementos em solução, sendo esse incremento variável em função do adsorbato e do adsorvente. Jimenez, Bosco e Carvalho (2004), estudando a adsorção de metais pesados em efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita, verificaram comportamentos semelhantes. Com maiores adições e aumento das concentrações dos elementos na solução de equilíbrio tem-se a saturação dos sítios específicos de adsorção do elemento reduzindo consequentemente sua afinidade pelo adsorvente.

Com base nas equações linearizadas de Langmuir (Figuras 1a, 1b, 1c) e de Freundlich (Figuras 1d, 1e, 1f) foram calculados seus respectivos parâmetros sortivos (Tabela 9). Analisando os parâmetros de Langmuir para o elemento zinco, constata-se que a  $b(\text{CMA})$  foi maior para o adsorvente SIC, seguido da MP e do LV. Para o cobre e chumbo, a maior  $b(\text{CMA})$  foi para o adsorvente LV, seguido da MP e do SIC. Quanto à adsorção de cádmio, a  $b(\text{CMA})$  do adsorvente LV foi maior comparado a MP. Para o cádmio não foi possível a estimativa desse parâmetro para o adsorvente SIC pelo fato do comportamento desse elemento ter sido linear e, consequentemente, não ter se adequadado a descrição dos dados pelo modelo de Langmuir, conforme já mencionado.

Com relação à constante  $k_L$ , que representa pelo modelo de Langmuir a força com que o adsorbato fica retido na superfície do adsorvente, verifica-se que para a adsorção de zinco, cobre e chumbo, seus maiores valores foram obtidos para o adsorvente LV, seguido da MP e do SIC. Para a adsorção de cádmio, o maior valor de  $k_L$  foi para o adsorvente LV, seguido da MP.

Quanto aos parâmetros de Freundlich (Tabela 9), os adsorventes apresentaram para o zinco os valores de capacidade de adsorção, representados pelo  $k_F$ , na seguinte ordem decrescente:  $MP > LV > SIC$ . Para o cobre e o chumbo, os valores de  $k_F$  dos adsorventes decresceram na seguinte ordem:  $LV > MP > SIC$ . Para a adsorção do cádmio, o maior valor de  $k_F$  foi verificado para o adsorvente LV, seguido do SIC e da MP.

Com relação ao parâmetro  $n$ , que representa pelo modelo de Freundlich a intensidade com que um elemento é retido pelo adsorvente, pode-se observar que os valores para o zinco e cádmio reduziram na seguinte ordem:  $LV > MP > SIC$ . O valor de  $n$  referente ao cádmio, para o adsorvente SIC, foi igual a 1,0, confirmando a linearidade do comportamento sortivo, motivo

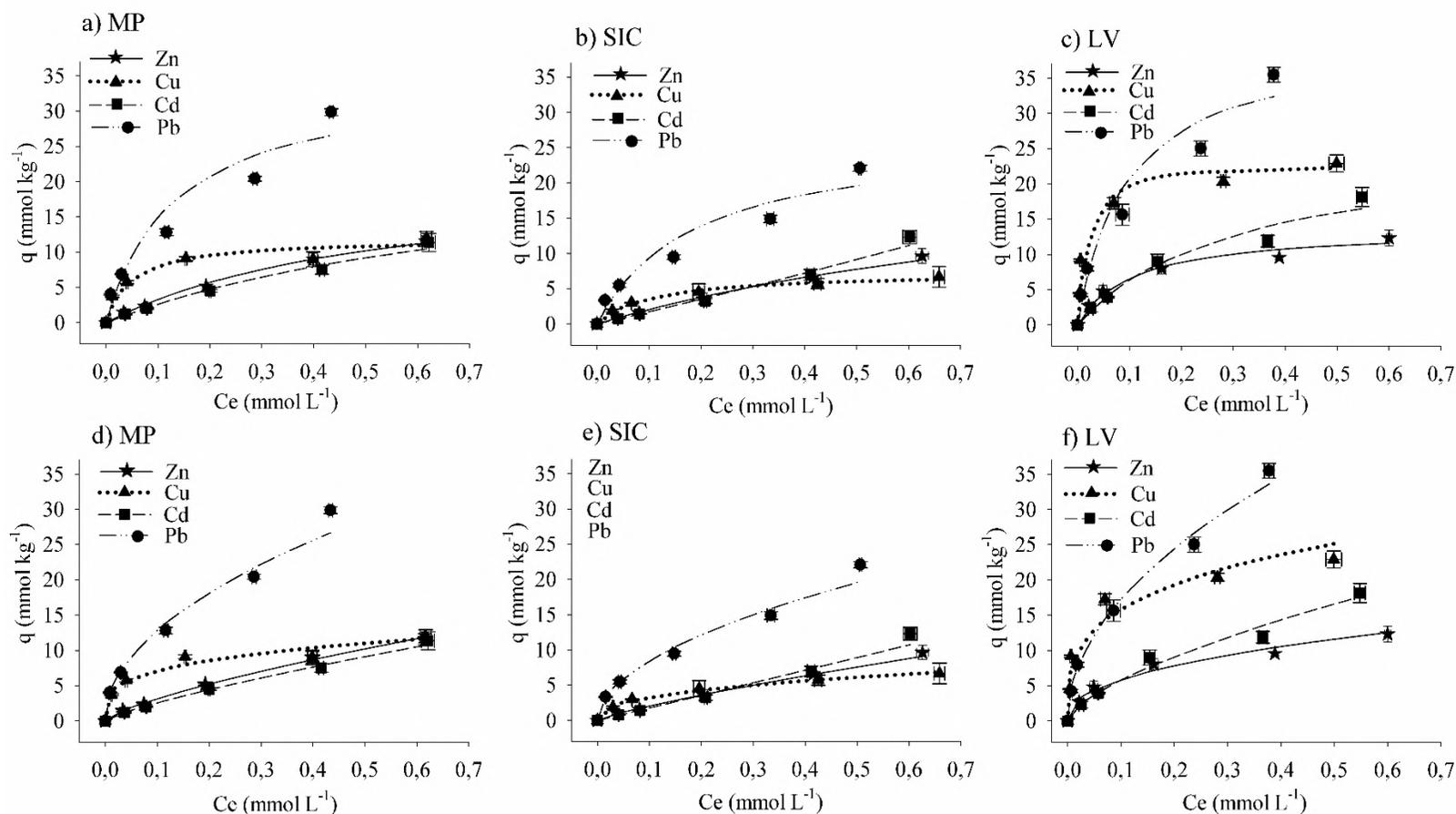
pelo qual não pode ser representado pelo modelo de Langmuir. Para o cobre, os valores de  $n$  foram maiores para o adsorvente MP, seguido do LV e do SIC. Na adsorção de chumbo, os valores de  $n$  foram iguais para os adsorventes MP e LV e superiores ao do SIC. Isso demonstra que o chumbo fica retido com a mesma intensidade na MP e no LV.

**TABELA 9.** Parâmetros da equação de sorção de Langmuir e de Freundlich obtidos por meio das equações linearizadas dos resultados de adsorção de zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) na matéria-prima usada na fabricação de telhas e de tijolos (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV)

Elemento	Adsorvente	Parâmetros de Langmuir <sup>(1)</sup>		Parâmetros de Freundlich <sup>(2)</sup>	
		$b_{(CMA)}$ mmol kg <sup>-1</sup>	$k_L$ L mmol <sup>-1</sup>	$k_F$ mmol <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> kg <sup>-1</sup>	$n$ --
Zn	MP	22	1,8	17	1,4
	SIC	26	0,8	13	1,2
	LV	14	9,4	16	2,3
Cu	MP	12	21	13	3,7
	SIC	7	9,4	8	2,6
	LV	23	54	31	3,5
Cd	MP	25	1,2	16	1,3
	SIC	--	--	18	1,0
	LV	26	3,2	26	1,5
Pb	MP	35	7,6	40	2,0
	SIC	27	5,4	28	1,9
	LV	40	11	55	2,0

<sup>(1)</sup>  $b_{(CMA)}$  – capacidade máxima de adsorção,  $k_L$  – constante relacionada a força de ligação ou energia de adsorção; <sup>(2)</sup>  $k_F$  – parâmetro de Freundlich,  $n$  – constante de Freundlich. Relação adsorvente:solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L<sup>-1</sup> [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>] para a adsorção de Zn, Cu, Cd e Pb.

Utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 9, foram gerados os modelos de Langmuir (Figura 2a, 2b, 2c) e de Freundlich (Figura 2d, 2e, 2f) para cada adsorvente com seus respectivos elementos. O modelo gerado, representado no gráfico pelas linhas, acompanha a tendência expressa pelo valor médio das medidas obtidas, representado pelos pontos com suas respectivas barras referentes ao desvio padrão da média.



**FIGURA 2.** Quantidade adsorvida ( $q$ ,  $\text{mmol kg}^{-1}$ ) pela concentração de equilíbrio ( $C_e$ ,  $\text{mmol L}^{-1}$ ) para diferentes concentrações de zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) na matéria-prima usada na fabricação de telhas e de tijolos (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV) (relação adsorvente:solução 1:100; pH inicial  $5,75 \pm 0,12$ ; força iônica  $30 \text{ mmol L}^{-1}$ ). Os pontos indicam dados experimentais observados em triplicata e as barras horizontais e verticais o desvio padrão. As linhas foram obtidas a partir das equações de Langmuir (a, b, c) e de Freundlich (d, e, f), cujos parâmetros se encontram na tabela 9. O comportamento sortivo de Cd no SIC (2 b) está representado pela equação da reta,  $y = 20,05x - 0,45$  com  $R^2 = 98\%$ .

O comportamento dos adsorventes para cada elemento foi semelhante em ambos os modelos (Figura 3a, b, c, d, e, f). Pôde-se observar que à medida que se aumentou a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ), aumentou-se a quantidade adsorvida ( $q$ ) para todos os elementos. Para o modelo de Langmuir esse aumento tendeu a atingir um ponto máximo em todos os adsorventes. Esse ponto de máxima quantidade adsorvida é bem visualizado nos modelos de Langmuir pelo platô da curva de adsorção, formado em função da redução dos incrementos na adsorção dos elementos à medida que se aumenta a  $C_e$ .

De maneira geral, comprova-se que o elemento que foi mais adsorvido pelos adsorventes MP, pelo SIC e LV foi o chumbo. Na sequência tem-se o cobre, zinco e cádmio para a MP e o SIC. Costa *et al.* (2020) também verificaram uma elevada quantidade adsorvida de chumbo e cobre comparado ao zinco e cádmio no subproduto da indústria de alumínio. No adsorvente SIC, o cobre foi mais adsorvido que o zinco até determinado valor de  $C_e$  (0,3 mmol L<sup>-1</sup>), a partir do qual houve inversão na afinidade desses elementos (cádmio > zinco > cobre). No LV, o elemento inicialmente mais adsorvido foi o cobre, seguido pelo chumbo, zinco e cádmio. À medida que a  $C_e$  aumenta, o chumbo passa a ocupar o lugar do cobre e o cádmio do zinco, assumindo a seguinte ordem decrescente: chumbo > cobre > cádmio > zinco.

Estudando a adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados, Pierangeli *et al.* (2001c) comprovaram alta capacidade de retenção de chumbo por Latossolos e Linhares *et al.* (2009) atribuíram a maior afinidade desse elemento pelos adsorventes que possuíam maiores teores de óxido de ferro e de alumínio. Tagliaferro *et al.* (2011) também constataram alta afinidade de chumbo pelo óxido de nióbio e atribuíram sua maior afinidade pela similaridade cristalográfica do chumbo com o adsorvente. Esses mesmos autores constataram que o valor do raio iônico teve grande influência sobre a troca iônica. Comparando o tamanho do raio atômico com relação ao número de coordenação igual a seis e potencial iônico, observa-se que essa grandeza não explica a sequência dos elementos com relação a afinidade e quantidade adsorvida. O raio atômico dos elementos divalentes aumenta na seguinte ordem: cobre = 0.073 nm < zinco = 0.074 nm < cádmio = 0.095 nm < chumbo = 0.119 nm. Enquanto o potencial iônico, que corresponde a valência +2 dividida pelo respectivo raio atômico de cada elemento, tem-se a seguinte ordem crescente: chumbo < cádmio < cobre < zinco (LIDE, 2000).

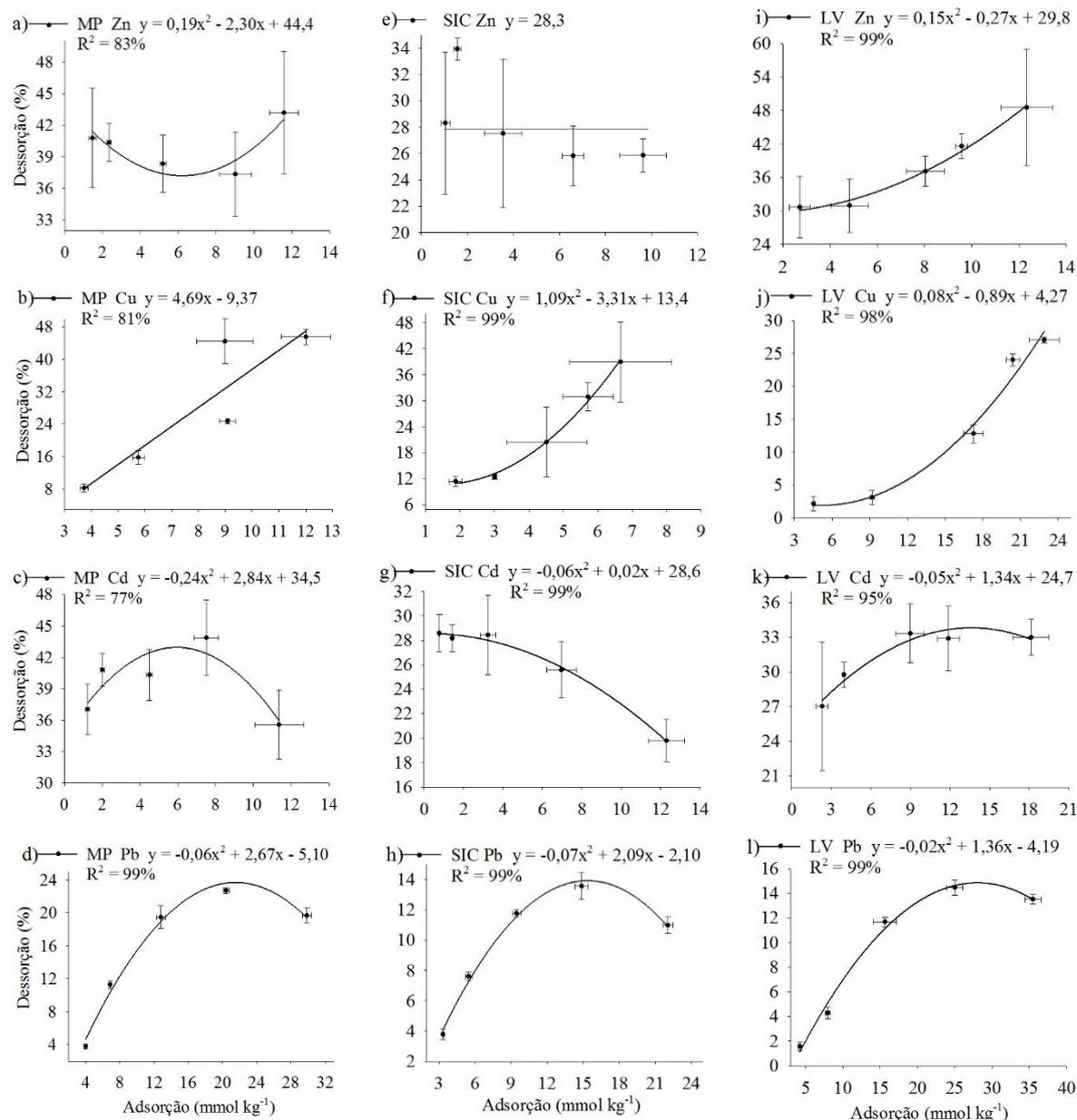
Quando se relaciona a adsorção à distribuição de partículas quanto ao tamanho, verifica-se que o LV apresenta maior quantidade de argila seguido da MP e do SIC. Essa maior proporção de partículas de menor tamanho tende a conferir ao adsorvente LV maior capacidade

sortiva, devido a maior área superficial específica. Além disso, também deve-se considerar o predomínio e a densidade de cargas do adsorvente. Nesse sentido, constata-se que os adsorventes apresentaram balanço líquido de cargas predominantemente negativo devido ao valor do pH da solução de equilíbrio da adsorção (5,75) ter sido superior ao ponto de efeito salino nulo dos adsorventes. Assim, a maior densidade de carga negativa foi para o adsorvente MP, seguido do LV e do SIC. Com base nessas verificações, constata-se a superioridade da capacidade sortiva do LV e da MP comparada a do SIC, uma vez que o balanço líquido de cargas negativas favorece a atração devido a interação eletrostática e, conseqüentemente, contribui para a adsorção de cátions (COSTA *et al.*, 2021). Pichinelli e colaboradores (2017) também destacaram a influência do pH na adsorção em um experimento onde analisaram a adsorção de níquel, chumbo e zinco na lama vermelha neutralizada com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

#### 4.3. Dessorção

Os dados da dessorção de zinco, cobre, cádmio e chumbo foram ajustados às equações lineares e quadráticas (Figura 3), as quais apresentaram valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores a 77%. Esses valores indicam o quanto os dados foram descritos pelas equações. A dessorção de zinco na MP (Figura 3a) teve um comportamento quadrático chegando a um ponto mínimo e voltando a aumentar à medida que aumentou a quantidade adsorvida. Já a dessorção de cobre nesse mesmo adsorvente (Figura 3b) teve um comportamento linear, com aumento da porcentagem dessorvida diretamente proporcional a elevação da quantidade adsorvida. Os elementos cádmio e chumbo (Figura 3c, 3d) apresentaram comportamentos quadráticos atingindo um ponto máximo de dessorção, a partir do qual a porcentagem dessorvida diminuiu.

Com relação ao SIC, a porcentagem dessorvida de zinco (Figura 3e) manteve-se constante com o aumento da quantidade adsorvida. Para o cobre (Figura 3f), a porcentagem dessorvida se elevou à medida que aumentou a adsorção e, para o cádmio (Figura 3g), o comportamento foi contrário, a porcentagem dessorvida diminuiu com o aumento da quantidade adsorvida. O comportamento dessorutivo do chumbo (Figura 3h) obedeceu a um modelo quadrático, no qual a porcentagem dessorvida aumentou com o aumento da quantidade adsorvida até atingir um ponto máximo, a partir do qual essa porcentagem dessorvida decresceu.



**Figura 3** – Porcentagem dessorvida (%) pela quantidade adsorvida ( $\text{mmol kg}^{-1}$ ) para diferentes concentrações de zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) na matéria-prima usada na fabricação de telhas e de tijolos (MP), no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV).

As porcentagens dessorvidas de zinco e cobre pelo LV (Figura 3i, 3j) aumentaram à medida que se elevaram as quantidades adsorvidas. Já para o cádmio e o chumbo (Figura 3k, 3l) as porcentagens dessorvidas aumentaram até atingir um ponto máximo a partir do qual diminuiu. Outros autores verificaram comportamento linear para a dessorção de zinco e cobre e quadrático para cádmio em um subproduto da mineração de alumínio (COSTA *et al.*, 2020).

A porcentagem dessorvida em relação à quantidade adsorvida pela MP variou de  $37(\pm 4)$  a  $43(\pm 6)\%$  para o zinco, de  $8(\pm 1)$  a  $46(\pm 2)\%$  para o cobre, de  $35(\pm 3)$  a  $44(\pm 4)\%$  para o cádmio

e de 4( $\pm$ 0,3) a 23( $\pm$ 0,3)% para o chumbo. Essas porcentagens desorvidas pela MP correspondem de 0,59( $\pm$ 0,01) a 4,98( $\pm$ 0,32) mmol kg<sup>-1</sup> para o zinco, de 0,31( $\pm$ 0,03) a 5,46( $\pm$ 0,20) mmol kg<sup>-1</sup> para o cobre, de 0,45( $\pm$ 0,01) a 4,01( $\pm$ 0,13) mmol kg<sup>-1</sup> para o cádmio e de 0,15( $\pm$ 0,01) a 5,88( $\pm$ 0,31) mmol kg<sup>-1</sup> para o chumbo.

Para o SIC, as porcentagens desorvidas variaram de 26( $\pm$ 1) a 34( $\pm$ 1)% para o zinco, de 11( $\pm$ 1) a 39( $\pm$ 9)% para o cobre, de 20( $\pm$ 2) a 29( $\pm$ 2)% para o cádmio e de 4( $\pm$ 0,3) a 14( $\pm$ 0,9)% para o chumbo. Essas porcentagens correspondem de 0,29( $\pm$ 0,03) a 2,48( $\pm$ 0,19) mmol kg<sup>-1</sup> para o zinco, de 0,21( $\pm$ 0,02) a 2,50( $\pm$ 1,33) mmol kg<sup>-1</sup> para o cobre, de 0,22( $\pm$ 0,01) a 2,42( $\pm$ 0,05) mmol kg<sup>-1</sup> para o cádmio e de 0,13( $\pm$ 0,01) a 2,42( $\pm$ 0,08) mmol kg<sup>-1</sup> para o chumbo.

Para o LV, as porcentagens desorvidas variaram de 31( $\pm$ 5) a 49( $\pm$ 10)% para o zinco, de 2( $\pm$ 1) a 27( $\pm$ 0,5)% para o cobre, de 27( $\pm$ 6) a 33( $\pm$ 3)% para o cádmio e de 2( $\pm$ 0,3) a 14( $\pm$ 0,6)% para o chumbo. Essas porcentagens correspondem de 0,81( $\pm$ 0,03) a 5,92( $\pm$ 0,91) mmol kg<sup>-1</sup> para o zinco, de 0,10( $\pm$ 0,05) a 6,20( $\pm$ 0,43) mmol kg<sup>-1</sup> para o cobre, de 0,61( $\pm$ 0,02) a 5,98( $\pm$ 0,32) mmol kg<sup>-1</sup> para o cádmio e de 0,07( $\pm$ 0,01) a 4,79( $\pm$ 0,13) mmol kg<sup>-1</sup> para o chumbo.

Observa-se que as porcentagens desorvidas de zinco e cádmio para ambos os adsorventes foram mais elevadas nas menores quantidades adsorvidas quando comparadas ao cobre e chumbo, indicando menor afinidade na manutenção desses elementos retidos, até mesmo em menores quantidades. A desorção de zinco e cádmio também foi mais elevada quando comparada ao cobre e chumbo no subproduto da indústria de alumínio (COSTA *et al.*, 2012). De acordo os mesmos autores uma maior desorção eleva a disponibilidade dos elementos na solução aumentando os riscos de contaminação. Entre os elementos, o chumbo se destacou apresentando as menores porcentagens desorvidas ocorridas nos adsorventes SIC e LV. Quando se compara as quantidades, observa-se que os valores desorvidos para o SIC foram menores comparados a MP e LV.

## 5. CONCLUSÕES

O subproduto da indústria cerâmica possui características químicas e físicas diferentes da matéria-prima utilizada para fabricação de telhas e tijolo devido ao processamento utilizado para produção, principalmente relacionado ao tratamento térmico.

O subproduto da indústria cerâmica possui partículas resistentes à dispersão química e física, maior valor de pH, de fósforo e potássio disponíveis, de fósforo remanescente e de ponto de efeito salino nulo comparado à matéria-prima e ao Latossolo Vermelho.

O comportamento sortivo do zinco, cobre, cádmio ou chumbo foi descrito pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, com exceção para o Cd em relação ao modelo de Langmuir.

A afinidade e quantidade adsorvida dos elementos variaram entre os adsorventes. De acordo com os parâmetros de Langmuir, o SIC apresentou maior capacidade máxima de adsorção do zinco e o LV de cobre, cádmio e chumbo. A maior energia de ligação para todos os elementos ocorreu para o adsorvente LV. De acordo como os parâmetros de Freundlich, maior capacidade sortiva de zinco ocorreu na MP e de cobre, cádmio e chumbo no LV. A intensidade com que o elemento é retido pelo adsorvente foi maior para o zinco e cádmio no adsorvente LV, para o cobre na MP e para o chumbo na MP e LV.

De maneira geral, os parâmetros sortivos indicam menor capacidade sortiva do subproduto da indústria cerâmica comparado a matéria-prima e ao Latossolo Vermelho, sendo o chumbo o elemento mais adsorvido e menos dessorvido, seguido de cobre, zinco e cádmio.

Menores quantidades adsorvidas e porcentagens dessorvidas foram observadas de maneira geral para o SIC quando comparado à MP e ao LV.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo foi importante para a caracterização do subproduto da indústria cerâmica e para buscar alternativas sobre o destino deste subproduto. A possibilidade de uso deste subproduto como adsorvente de contaminantes proporciona às indústrias geradoras maior sustentabilidade da atividade, visto que reduz o passivo ambiental e não inutiliza áreas, as quais podem melhor ser aproveitadas. De maneira geral, o subproduto da indústria cerâmica apresentou potencial para uso como adsorvente, mas é necessário que sejam realizados mais estudos sobre a constituição deste material, as transformações pelas quais ele passa mediante o processamento e tratamento térmico e como essas alterações influenciam na adsorção desses cátions. Também deve-se avaliar a possibilidade de redução do tamanho de partículas do subproduto da indústria cerâmica para futuras avaliações no intuito de elevar sua capacidade sortiva. Além disso, o aumento das concentrações de fósforo e potássio disponíveis encorajam avaliar seu uso agrônômico para compor substratos para produção de mudas e para condicionar o solo visando o desenvolvimento de plantas.

## 7. AGRADECIMENTO

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo financiamento da pesquisa e concessão de bolsas aos discentes de iniciação científica (Edital Demanda Universal, processo CAG - APQ-01882-12) e ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras pela colaboração nas análises.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **The ATSDR 2019 Substance Priority List**. U.S. Department of Health and Human Services. Environmental Protection Agency - EPA. Atlanta: Division of Toxicology and Human Health Sciences. 2020. Disponível em: < <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>>. Acessado em: 10 de junho de 2021.

ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH, C. I.; OMAR, S. R. S. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials. *Geoderma*, v. 143, n. 1-2, p. 153-167, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.10.024>

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA - ANICER. Dados do setor. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <<https://www.anicer.com.br>>. Acessado em: 10 de outubro de 2021.

ATAFAR, Z.; MESDAGHINIA, A.; NOURI, J.; HOMAEE, M.; YUNESIAN, M.; AHMADIMOGHADDAM, M.; MAHVI, A. H. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. *Environ Monit Assess*, v. 160, p. 83–89, Dec. 2008, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0659-x>

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 97, n. 1-3, p. 219–243, Feb. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7)

BARROW, N. J. The reaction of plant nutrients and pollutants with soils. *Australian Journal of Soil Researc*, Victoria, v. 27, n. 3, p. 475-492, 1989. <https://doi.org/10.1071/SR9890475>

BRADL, B. H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 277, n. 1, p. 1-18, Sept. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>

BRASIL. INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA Nº 27, 05 DE JUNHO DE 2006. Dispõe sobre a importação ou comercialização, para produção, de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. DOU, 9 janeiro 2006. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>. Acessado em 03 setembro de 2021.

CAIRES, E. F.; GUIMARÃES, A. M. A Novel Phosphogypsum Application Recommendation Method under Continuous No-Till Management in Brazil. *Agronomy Journal*, v. 110, n. 5, p. 1987-1995, Sept.-Oct. 2018. <https://doi.org/10.2134/agronj2017.11.0642>

CAO, X.; MA, L. Q.; RHUE, D. R.; APPEL, C. S. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution*, v. 131, n. 3, p. 435-444, Oct. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.03.003>

CARMO, F. F.; KAMINO, L. H. Y.; TOBIAS JUNIOR, R.; CAMPOS, I. C.; CARMO, F. F.; SILVINO, G.; CASTRO, K. J. S. X.; MAURO, M. L.; RODRIGUES, N. U. A.; MIRANDA, M. P. S.; PINTO, C. E. F. Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspectives in Ecology and Conservation*, v. 15, n. 3, p. 145–15, Jul.-Sept. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2017.06.002>

CARMO, F. F.; LANCHOTTI, A. O.; KAMINO, L. H. Y. Mining Waste Challenges: Environmental Risks of Gigatons of Mud, Dust and Sediment in Megadiverse Regions in Brazil. *Sustainability*, v. 12, n. 20, p. 1 – 13, Oct. 2020. <https://doi.org/10.3390/su12208466>

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review.

Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, Jun. 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Decisão de Diretoria 045/2015/C, de 12 de fevereiro de 2015.** Dispõe sobre a homologação da 2ª versão da 3ª edição da Norma Técnica CETESB P 4.231 - Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola – outubro/2014. Diário Oficial do Estado de São Paulo – Caderno Executivo I, v. 125, nº. 30, de 13/02/15, Poder Executivo, Seção I, p. 51 a 53. Disponível em: <[https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2013/11/NTC-P4.231\\_Vinha%C3%A7a\\_-\\_Crit%C3%A9rios-e-procedimentos-para-aplica%C3%A7%C3%A3o-no-solo-agr%C3%ADcola-3%C2%AA-Ed-2%C2%AA-VERS%C3%83O.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2013/11/NTC-P4.231_Vinha%C3%A7a_-_Crit%C3%A9rios-e-procedimentos-para-aplica%C3%A7%C3%A3o-no-solo-agr%C3%ADcola-3%C2%AA-Ed-2%C2%AA-VERS%C3%83O.pdf)>. Acessado em: 07 Out. 2021.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM e CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS – CERH. Deliberação Normativa nº 02, de 08 de setembro de 2010. **Institui o Programa Estadual de Gestão de Áreas Contaminadas, que estabelece as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias químicas.** Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670>>. Acessado em: 14 julho de 2021.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acessado em: 14 de julho de 2021.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. Waste Management, v. 33, n. 12, p. 2752-2761, Dec. 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.09.005>

CICCU, R., GHIANI, M., SERCI, A., FADDA, S., PERETTI, R., ZUCCA, A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering*, v. 16, n. 3, p. 187-192, Mar. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00003-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00003-7)

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA, L. C. A. Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 4, p.868-874, jul. 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400008>

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G.; CURI, N. Mono- and Multielement Sorption of Trace Metals on Oxidic Industrial By-products. *Water Air Soil Pollut*, v. 223, n. 4, p. 1661–1670, 2012. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0973-8>.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G.; DE LIMA, J., M.; ONO, F. B.; CURI, N. Comparing the sorptive affinity of an aluminum-mining by-product for cationic and anionic pollutants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 18, n. 5, p. 1 – 16, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02927-2>.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, G.; DE LIMA, J., M.; CURI, N. Sorption of Cadmium, Lead, Arsenate, and Phosphate on Red Mud Combined with Phosphogypsum. *International Journal of Environmental Research*, v. 15, n. s/n, p. 427 – 444, 2021. <https://doi.org/10.1007/s41742-021-00319-z>.

CUSACK, P.B.; HEALY, M. G.; RYAN, P. C.; BURKE, I. T.; O' DONOGHUE, L. M. T.; UJACZKI, E.; COURTNEY, R. Enhancement of bauxite residue as a low-cost adsorbent for phosphorus in aqueous solution, using seawater and gypsum treatments. *Journal of Cleaner Production*, v. 179, n. s/n, p. 217-224, Abril 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.092>

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. Brasília: F.C. Silva, 2009. 627 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa CNPS - Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos\\_000fzvhotqk02wx5ok0q43a0ram31wtr.pdf](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Manual+de+Metodos_000fzvhotqk02wx5ok0q43a0ram31wtr.pdf)>. Acessado em: 21 set. 2014.

ESCALERA, E.; ANTTI, M. L.; ODÉN, M. Thermal treatment and phase formation in kaolinite and illite based clays from tropical regions of Bolivia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 31, n. 012017, p. 1-8, 2012. doi:10.1088/1757-899X/31/1/012017

FUESS, L. T.; RODRIGUES, I. J.; GARCIA, M. L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, v 52, n. 11, p. 1063-1072. 2017. <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1338892>

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. Plano de Ação para Adequação Ambiental e Energética das Indústrias de Cerâmica Vermelha no Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG: Fundação Estadual do Meio Ambiente da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável, 2012. 142p. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/plano\\_acao\\_ceramica\\_vermelha.pdf](http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/plano_acao_ceramica_vermelha.pdf)>. Acessado em: 09 agosto 2021.

GAUTAM, M.; AGRAWAL, M. Phytoremediation of metals using vetiver (*Chrysopogon zizanioides* (L.) Roberty) grown under different levels of red mud in sludge amended soil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 182, n. s/n, p. 218-227, Nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.03.003>

GIROTTI, E.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; SANTOS, D. R.; SILVA, L. S.; LOURENZI, C. R.; LORENSINI, F.; VIEIRA, R. C. B.; SCHMATZ, R. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 34, n. 3, p. 955 –965, Jun. 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300037>

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETRO, A. R. Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 65, n. 4, p. 1115-1121, Jul. 2001. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.6541115x>

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; GOMES, J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; SANTANA, L. N. L. Avaliação da influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as transformações de fases esmectitas. *Cerâmica*, v. 60, n. 355, p. 316-322, Setembro 2014. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000300002>

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E. J. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v. 4, p. 345-390.

HE, Z. L.; YANG, X. E.; STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 19, n. 2–3, p. 125-140, Dec. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>

HUA, Y.; HEAL, K. V.; FRIESL-HANL, W. The use of red mud as an immobilizer for metal/metalloid-contaminated soil: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 325, n. s/n, p. 17-30, Março 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.073>

HUANG, W.; WANG, S.; ZHU, Z.; LI, L.; YAO, X.; RUDOLPH, V.; HAGHSERESHT, F. Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal Hazardous Materials*, v. 158, n. 1, p. 35-42, Outubro 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.061>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Tabela de Produção e vendas dos produtos e/ou serviços industriais, segundo as classes de atividades e os produtos. Lista de produtos da indústria: PRODLIST-Indústria. Rio de Janeiro: Coordenação de Cadastro e Classificações, 2020. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/Descricao/6705>. Acessado em: 09 de outubro de 2021.

JIMENEZ, R., S.; DAL BOSCO, S., M.; CARVALHO, W., A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural Escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Revista Química Nova**. Campinas, SP. 2004. v. 27, n. 5, p. 734-738.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 2011. 413 p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. Germany: Springer-Verlag, Heidelberg, 2007. 576 p.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de atributos e ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R., eds. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, p.107-138.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V. (Eds.) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003, v. 3, p. 1-43.

KHALID, S.; SHAHID, M.; NIAZI, N. K.; MURTAZA, B.; BIBI, I.; DUMAT, C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 182, p. 247-268, Nov. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.021>

KHAN, M. N.; MOBIN, M.; ABBAS, Z. K.; ALAMRI, S. A. Fertilizers and Their Contaminants in Soils, Surface and Groundwater. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, *The Encyclopedia of the Anthropocene*, Oxford: Elsevier, v. 5, p. 225-240, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09888-2>

KHAN, A.; KHAN, S.; KHAN, M. A.; QAMAR, Z.; WAQAS, M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated

health risk: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 13772–13799, Jul. 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>

KUMPIENE, J.; LAGERKVIST, A.; MAURICE, C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management*, v. 28, n. 1, p. 215-225, Dec. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.12.012>

LI, C.; ZHOU, K.; QIN, W.; TIAN, C.; QI, M.; YAN, X.; HAN, W. A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, v. 28, n. 4, p. 380-394, Mar. 2019. <https://doi.org/10.1080/15320383.2019.1592108>

LI, W.; ACHAL, V. Environmental and health impacts due to e-waste disposal in China – A review. **Science of the Total Environment**, v. 737, n. 2, 139745, Oct. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139745>

LI, Y.; LIU, C.; LUAN, Z.; PENG, X.; ZHU, C.; CHEN, Z.; ZHANG, Z.; FAN, J.; JIA, Z. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 374-383, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.011>

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

LINHARES, L., A.; EGREJA FILHO, F., B.; OLIVEIRA, C., V.; BELLIS, V., M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. V. 44, n. 3, p. 291-299, março 2009. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/pab/a/RWxszWLVtj4fsDcVMtXbtHd/?format=pdf&lang=pt>> Acessado em: 05 de outubro de 2021.

LOPES, G.; COSTA, E. T. S.; PENIDO, E. S.; SPARKS, D. L.; GUILHERME, L. R. G. Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in

Minas Gerais, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 13442–13452, May. 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4613-5>

LOPES, G.; FERREIRA, P. A.; PEREIRA, F. G.; CURI, N.; RANGEL, W. M.; GUILHERME, L. R. Beneficial use of industrial by-products for phytoremediation of an arsenic-rich soil from a gold mining area. *International Journal of Phytoremediation*, v. 18, n. 8, p. 777–784, Maio 2016. <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1131240>

LOPES, G., GUILHERME, L. R. G., COSTA, E. T. S., CURI, N., PENHA, H. G. V. Increasing arsenic sorption on red mud by phosphogypsum addition. *Journal of Hazardous Materials*, v. 262, n. s/n, p. 1196–1203, Novembro 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.051>

MARCHI, G.; SPEHAR, C. R.; SOUSA-SILVA, J. C.; GUILHERME, L. R. G.; MARTINS, E. S. Research Perspectives on the Use of Phosphogypsum in the Brazilian Cerrado. *Journal of Agriculture Food and Development*, v. 6, p. 22-30, Jun. 2020. <https://doi.org/10.30635/2415-0142.2020.06.03>

MARTÍNEZ, C. E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soil. *Environmental Pollution*, v. 107, n. 1, p. 153-158, Jan. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00111-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00111-6)

MARTINS, V.; GONÇALVES, A. S. F.; MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; MARTINS, E. S. Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente. *Goiânia: Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 45, n. 1, p. 66-72, 2015. <https://doi.org/10.1590/1983-40632015v4527917>

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Instrução Normativa SDA Nº 27, 05 de junho de 2006. Dispões sobre os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos->

[agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf)>. Acessado em: 08 outubro de 2021.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico e do Setor de Transformação de Não Metálicos 2020**. Brasília, DF: Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral do Ministério de Minas e Energia, 2021, 101p. Disponível em: <  
<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>>. Acessado em 09 de março de 2015.

MISHRA, T.; PANDEY, V. C.; SINGH, P.; SINGH, N. B.; SINGH, N. Assessment of phytoremediation potential of native grass species growing on red mud deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 182, n. s/n, p. 206-209, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.12.015>

NARAYANAN, S. L.; VENKATESAN, G.; POTHEHER, I. V. Equilibrium studies on removal of lead (II) ions from aqueous solution by adsorption using modified red mud. *Int. Journal of Environmental Science and Technology*, v. 15, n. s/n, p. 1687–1698, Agosto 2018. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1513-x>

NEDJIMI, B. Phytoremediation: a sustainable environmental technology for heavy metals decontamination. *SN Applied Sciences*, v. 3, n. 286, Feb. 2021. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04301-4>

PICHINELLI, B. C.; SILVA, M. S. G.; CONCEIÇÃO F. T.; MENEGÁRIO, A. A.; ANTUNES, M. L. P.; NAVARRO, G. R. B.; MORUZZI, R. B. Adsorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Neutralised Red Mud. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 228, n. 4, p. 24-36. Dec. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3208-1>

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros.

Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v. 29, n. 4, p. 523-532, jul./ago. 2005.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832005000400005>

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v. 25, n. 2, p. 269-277, jun. 2001a.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832001000200003>

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; OLIVEIRA, L. R.; LIMA, J. M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 2, p.279-288, abr./jun. 2001c. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832001000200004>

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, ago. 2001b. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2001000800010>

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 38, n. 6, p. 737-745, jun. 2003.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-204X2003000600010>

PRADO, R. M.; CAIONE, G.; CAMPOS, C. N. S. Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture Applied and Environmental Soil Science, v. 2013, n. s/n, p. 1-8, Apr. 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/581984>

RAMOS, F. T.; DORES E. F. C.; WEBER O. L. S.; BEBER D. C.; CAMPELO JUNIOR, J. H.; MAIA J. C. S. Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. Journal of the Science Food Agriculture, v. 98, n. 9, p. 3595–3602, 2018. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8881>

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

RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 5-10, Fev. 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000100002>

SAADAoui, E.; GHAZEL, N.; ROMDHANE, C. B.; MASSOUDI, N. Phosphogypsum: potential uses and problems – a review, *International Journal of Environmental Studies*, v. 74, n. 4, p. 558-567, Jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/00207233.2017.1330582>

SALVADOR, G. N.; LEAL, C. G.; BREJÃO, G. L.; PESSALI, T. C.; ALVES, C. B. M.; ROSA, G. R.; LIGEIRO, R.; MONTAG, L. F. A. Mining activity in Brazil and negligence in action. *Perspectives in Ecology and Conservation*, v. 18, n. 2, p. 139-144. Ap.-Jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2020.05.003>

SILVA, A. A. A.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. Verdete de cedro do abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Rio de Janeiro: Revista Matéria*, v. 17, n. 3, p. 1062–1074, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762012000300004>

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, p. 322-338, Agosto 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762007000200011>

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

SU, C.; JIANG, L. Q.; ZHANG, W. J. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques. *Environmental Skeptics and Critics*, v. 3, n. 2 p. 24-38, Jun. 2014. <http://www.iaees.org/publications/journals/environsc/onlineversion.asp>

SU, M.; LIAO C.; MA S.; ZHANG, K.; TANG, J.; LIU, C.; SHIH, K. Evaluation on the stabilization of Zn/Ni/Cu in spinel forms: Low-cost red mud as an effective precursor. *Environmental Pollution*, v. 249, p. 144-151, Jun. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.075>

TAGLIAFERRO, G., V.; PEREIRA, P., H., F.; RODRIGUES, L., A., R.; DA SILVA, M., L., C. Adsorção de chumbo, cádmio, e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Revista Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 101-105. 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000100020>

TAHMASEBI, P.; TAHERI, M.; MAHMUDY GHARAIE, M. H. Heavy metal pollution associated with mining activity in the Kouh-e Zar region, NE Iran. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, v. 79, p. 1113–1123, Jul. 2020. <https://doi.org/10.1007/s10064-019-01574-3>

TANEEZ, M.; HUREL, C. A review on the potential uses of red mud as amendment for pollution control in environmental media. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. s/n, p. 22106–22125, Agosto 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05576-2>

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** In: SW-846. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Office of solid Waste. Washington: [s.n.], 1998. p.1-20.

VELENTURF, A. P. M.; ARCHER, S. A.; GOMES, H. I.; CHRISTGEN, B.; LAG-BROTONS, A. J.; PURNELL, P. Circular economy and the matter of integrated resources. *Science of The Total Environment*, v. 689, p. 963-969, Nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.449>

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A.; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, São Paulo, v. 50, n. 315, p.254-260, jul./set. 2004. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132004000300013>

WANG, L.; HU, G.; LYU, F.; YUE, T.; TANG, H.; HAN, H.; YANG, Y.; LIU, R.; SUN, W. Application of Red Mud in Wastewater Treatment. *Minerals*, v. 9, n. 5, p. 281-302, Maio, 2019b. <https://doi.org/10.3390/min9050281>

WANG, P.; SUN, Z.; HU, Y.; CHENG, H. Leaching of heavy metals from abandoned mine tailings brought by precipitation and the associated environmental impact. *Science of the Total Environment*. v. 695, p. 133893, Aug. 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133893>

XUE, S.; LI, M.; JIANG, J.; MILLAR, G. J.; LI, C.; KONG, X. Phosphogypsum stabilization of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. *Journal of Environmental Sciences*, v. 77, n. s/n, p. 1-10, Março 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.05.016>

YAACOUBI, H.; ZIDANI, O.; MOUFLIH, M.; GOURAI, M.; SEBTI, S. Removal of Cadmium from water using Natural phosphate as Adsorbent. *Procedia Engineering*, v. 83, n. s/n, p. 386-393, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.09.039>

YANG, T.; WANG, Y.; SHENG, L.; HE, C.; SUN, W.; HE, Q. Enhancing Cd(II) sorption by red mud with heat treatment: Performance and mechanisms of sorption. *Journal of Environmental Management*, v. 255, n. 109866, p. 1-10. Feb. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109866>

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

ZULIANI, D. Q.; ABREU, L. B.; CURI, N.; CARVALHO, G. S.; COSTA, A. M.; MARQUES, J. J. Elementos-traço em águas, sedimentos e solos da Bacia do Rio das Mortes, Minas Gerais. *Holos*, v. 4, n. 33, p. 308-326, Set. 2017. <https://doi.org/10.15628/holos.2017.5451>