

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

CLEITON DOS SANTOS MATTOS

**Uso de resíduos galvânicos como materiais secundários de
interesse agrônômico: avaliação das reações de solubilização
e do risco ambiental**

Piracicaba

2017

CLEITON DOS SANTOS MATTOS

**Uso de resíduos galvânicos como materiais secundários de
interesse agrônômico: avaliação das reações de solubilização
e do risco ambiental**

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

**Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear
na Agricultura da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências**

**Área de Concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente**

Orientador: Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa

Piracicaba

2017

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Mattos, Cleiton dos Santos

Uso de resíduos galvânicos como materiais secundários de interesse agrônomo: avaliação das reações de solubilização e do risco ambiental / Cleiton dos Santos Mattos; orientador Marcos Yassuo Kamogawa. - - versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

121 p. : il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Adsorção 2. Cobre 3. Fertilizantes 4. Micronutrientes 5. Níquel
6. Relação solo-planta 7. Resíduos sólidos 8. Solubilidade I. Título

CDU 628.477.5 : 621.793.1

DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese à minha
esposa, por seu amor e por ter
sido essencial à sua conclusão,
e aos nossos filhos, por
representarem a alegria da
vida.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço àquele que não está preso ao tempo e às circunstâncias mundanas, e que é o criador do universo, não do planeta, mas sim de tudo, estando acima de toda ciência.

Agradeço especialmente à Profa. Dra. Wanessa Melchert Mattos, minha esposa, por ter colaborado tanto na forma de incentivo como “colocando a mão na massa” e oferecendo toda infraestrutura laboratorial.

Em especial também ao Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa, meu orientador, por todo o esforço, dedicação e muitas vezes compreensão em três fases difíceis vividas durante este doutorado: a mudança de cidade de São Paulo para Piracicaba, com saída do emprego; o início de docência ao ensino médio; o processo de câncer vivido pelo meu filho, mas que, graças ao criador de tudo, foi vencido, estando curado.

À toda minha família, especialmente aos meus pais e meus sogros, dando-se ênfase à minha sogra, que foi essencial durante o processo de doença de meu filho, proporcionando condições para a continuação do trabalho durante este processo mais crítico.

Agradeço pela sincera amizade e colaboração de todos do Laboratório de Química Analítica Aplicada: Débora, Fernanda, Janaína, Jeane, Lenita, Marcos e Marina, que conviveram juntos durante todo este período. Destes, em especial à Fernanda e Lenita pelo auxílio intenso em alguns experimentos. Ao Marcos pela excelente proatividade. À Marina pelas análises em ICP OES e demais auxílios.

Também ao Felipe e Beto, bem como à Profa. Dra. Simone Possedente de Lira, pela colaboração nas análises ecotoxicológicas e instrumentais e pelo prazeroso convívio.

À Diana, pelo essencial auxílio nos ensaios com plantas. À Amanda e seu namorado Vitor, pelo caráter raro e pela amizade. Também à Carla, pela garra, coragem e amizade. E ao Prof. Dr. Alex Domingues Batista, por toda colaboração e amizade.

À todos da Química Analítica do CENA, pelo ótimo convívio e colaboração, em especial ao Prof. Dr. Fábio R. Piovezani Rocha e sua esposa, “Tati”, pela amizade e aprendizado. Também ao Prof. Dr. José Lavres Junior, pelas orientações à montagem do ensaio com plantas.

Aos proprietários e funcionários das empresas que contribuíram com este trabalho, doando os resíduos sólidos galvânicos para o estudo.

Ao CENA e à ESALQ, pela infraestrutura e aprendizado.

À CAPES, por meio do Programa PROEX, pela bolsa concedida no início e à FAPESP, pela bolsa concedida até o início do processo de docência.

EPÍGRAFE

*“Ora, àquele que é poderoso
para fazer infinitamente mais do
que tudo quanto pedimos ou
pensamos, conforme o seu poder
que opera em nós, a ele seja a
glória, na Igreja e em Cristo
Jesus, por todas as gerações,
para todo o sempre. Amém.”*

Efésios 3.20-21

RESUMO

MATTOS, C. S. **Uso de resíduos galvânicos como materiais secundários de interesse agrônômico**: avaliação das reações de solubilização e do risco ambiental. 2017. 121 p. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

Este trabalho objetiva avaliar o uso de resíduos galvânicos de douração/prateação como fonte de micronutrientes (principalmente cobre e níquel) para as plantas, estudando as reações químicas que determinam os processos de solubilidade e adsorção na interface solo-solução-planta. Para isso, resíduos galvânicos foram caracterizados por ICP OES e FAAS, determinando os teores de Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S e Zn após digestão ácida, detectando Cu entre 2 e 35% e Ni entre 0,007 e 9,7% (m/m), e baixas quantidades de Cd, Cr e Pb em relação aos anteriores. Aspectos físico-químicos caracterizam os resíduos como aglomerados quebradiços, com possível ordenação estrutural na forma de sulfatos, óxidos, hidróxidos ou carbonatos, sendo pouco higroscópicos e facilitando, assim, aplicação agrônômica na forma pulverizada. Ensaio de solubilidade em meio aquoso por sistema em fluxo indicaram a dependência da solubilidade de cobre e níquel ao pH. Cobre já apresentaria melhor solubilidade em pHs inferiores a 5, o que não ocorreu, mas simulações em software de equilíbrio químico indicaram solubilidade de cobre no formato de brochantita $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ em pHs abaixo de 3, e análises por DRX confirmaram sua presença. Dois dos resíduos utilizados apresentaram solubilidade de níquel em água, provavelmente como NiCl_2 ou NiSO_4 , e todos apresentaram boa solubilização quando complexados com DTPA. Estudos de adsorção e difusão de Cu e Ni em solos por percolação de água em colunas de PVC, após adição de pastilhas de resíduos galvânicos ao meio, mostraram baixa mobilidade dos metais e influência da presença destes pela dissolução das pastilhas, intensificando as reações de adsorção e dessorção. Quando combinados com as isotermas de adsorção e extração sequencial, conclui-se que os solos apresentam elevada capacidade máxima de adsorção e que estes metais estão ligados na maior parte às frações menos disponíveis, mas apresentando aumento da disponibilidade após inserção dos resíduos. Ensaio de solubilidade na presença de plantas em sistema similar ao experimento de adsorção, porém, com os resíduos na forma pulverizada, mostraram a presença de Cu e Ni nas raízes por influência da inserção dos resíduos e na parte aérea somente para níquel, talvez por suficiência nutricional de cobre. As principais reações que ocorrem na interface solo-solução-planta, como de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, explicam os mecanismos da maior ou menor disponibilidade destes micronutrientes, favorecendo determinadas condições pelos conceitos de equilíbrio químico. Ácidos orgânicos exsudados na rizosfera podem acidificar o meio ou complexar os metais, aumentando sua solubilidade e favorecendo seu transporte para as plantas. Por isso, é recomendado que os resíduos sejam aplicados bem próximo às raízes. Ensaio microbiológicos mostraram que os resíduos apresentam baixa toxicidade, e, associado aos fatos da baixa mobilidade de Cu e Ni e da baixa influência dos contaminantes Cd, Cr e Pb no solo, estima-se que oferecem baixo risco ambiental. O conjunto de resultados confere aos resíduos galvânicos de douração/prateação viabilidade para serem utilizados como fertilizantes agrícolas para suprir deficiências de cobre e níquel, concordando com os objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos, que estimulam a reciclagem de materiais perigosos, para que voltem à cadeia produtiva, evitando, assim, o desperdício de seu potencial por meio do descarte.

Palavras-chave: Resíduos galvânicos. Micronutrientes cobre e níquel. Solubilidade e adsorção. Fertilizantes. Solo e planta. PNRS.

ABSTRACT

MATTOS, C. S. **Use of galvanic wastes as secondary materials of agronomic interesting**: evaluation of solubilization reactions and environmental risk. 2017. 121 p. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

This work aims evaluate the use of galvanic wastes of gold/silver-plating as micronutrients source (mainly copper and nickel) for plants, by studying the chemical reactions which determine the solubility and adsorption processes on the soil-solution-plant interface. For this purpose, galvanic wastes were characterized by ICP OES and FAAS, determining the levels of Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, S and Zn after acid digestion, detecting Cu in the range of 2 and 35% and Ni in the range of 0.007 and 9.7% (m/m), and low quantities of Cd, Cr and Pb compared to the previous ones. Physicochemical aspects characterize the wastes as brittle conglomerate, with possible structural ordination in the form of sulfates, oxides, hydroxides or carbonates, low hygroscopicity and facilitating, thus, agronomic application in the pulverized form. Solubility essays in aqueous media by flow system indicating the dependency of copper and nickel solubility with pH. Copper would present better solubility in pH below 5, what did not happen, but simulations in chemical equilibrium software indicated copper solubility in the form of brochantite $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ in pH below 3, and DRX analysis confirmed the their presence. Two of the wastes used presented nickel solubility in water, probably as NiCl_2 or NiSO_4 , and all presented good solubilization when complexed with DTPA. Adsorption and diffusion studies of Cu and Ni in soils by water percolation in PVC column, after addition of galvanic wastes tablets to the center, demonstrated low metals mobility and influence of their presence by the tablet dissolution, intensifying the adsorption and desorption reactions. When combined with the adsorption isotherms and sequential extraction, it concludes that the soils presented high maximum adsorption capacity and these metals are mostly bonded to less available fractions, but presenting an increasing availability after wastes addition. Solubility essays in the present of plants in a similar system to the adsorption experiment, however, with the wastes in the pulverized form, demonstrated the presence of Cu and Ni in the roots by the influence of the residues insertion and only nickel in the aerial parts, maybe by nutritional sufficiency of copper. The main reactions that occurred in the soil-solution-plant interface, as adsorption/desorption, precipitation/dissolution, complexation and redox, explain the mechanism of the higher or lower availability of these micronutrients, favoring determinate conditions by the chemical equilibrium concepts. Organic acids exuded in the rhizosphere can acidify the medium or complex the metals, increasing their solubility and favoring their transport to the plants. Therefore, it is recommended that the residues must be applied very close to the roots. Microbiological tests have shown that the wastes present low toxicity, and, associated with the low mobility of Cu and Ni and with the low influence of the Cd, Cr and Pb in the soil, it estimated to offer low environmental risk. The results set gives galvanic wastes of gold/silver-plating viability to be used as agricultural fertilizers to supply copper and nickel deficiencies, in line with the objectives of the National Solid Waste Policy, which encourages the recycling of hazardous materials, to get back to productive chain, thus avoiding the waste of its potential by means of the discard.

Keywords: Galvanic wastes. Copper and nickel micronutrients. Solubility and adsorption. Fertilizers. Soil and plant. PNRS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. A POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E DEMAIS ASPECTOS LEGAIS E TÉCNICOS	16
1.2. CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS GALVÂNICOS	21
1.3. IMPORTÂNCIA DA GALVANOPLASTIA	25
1.4. GERAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS GALVÂNICOS.....	26
1.5. QUANTIDADE DE RESÍDUOS SÓLIDOS GALVÂNICOS	28
1.6. RESÍDUOS SÓLIDOS GALVÂNICOS COMO MATERIAIS SECUNDÁRIOS DE USO AGRONÔMICO....	30
1.7. IMPORTÂNCIA DE CU E NI PARA PLANTAS.....	32
2. OBJETIVOS	37
3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS..	38
3.1. IMPORTÂNCIA DA CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS.....	38
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.2.1. <i>Reagentes, soluções e instrumentação</i>	<i>40</i>
3.2.2. <i>Coleta, preparo da amostra e caracterização dos resíduos galvânicos</i>	<i>41</i>
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.3.1. <i>Caracterização química dos resíduos galvânicos.....</i>	<i>42</i>
3.3.2. <i>Caracterização físico-química dos resíduos galvânicos</i>	<i>45</i>
4. SOLUBILIDADE DE COBRE E NÍQUEL EM FASE AQUOSA.....	49
4.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE A SOLUBILIDADE DE CU E NI EM FASE AQUOSA.....	49
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.2.1. <i>Ensaio de solubilidade de Cu e Ni em fase aquosa</i>	<i>50</i>
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.3.1. <i>Avaliação da solubilidade de Cu e Ni em fase aquosa</i>	<i>52</i>
5. ADSORÇÃO E MOBILIDADE DE COBRE E NÍQUEL EM SOLOS	59
5.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE A ADSORÇÃO E MOBILIDADE DE CU E NI EM SOLOS.....	59
5.1.1. <i>Adsorção específica e não específica</i>	<i>59</i>
5.1.2. <i>Isotermas de adsorção.....</i>	<i>62</i>
5.1.3. <i>Extração sequencial.....</i>	<i>63</i>
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS	64
5.2.1. <i>Ensaio de adsorção e mobilidade de Cu e Ni em solos.....</i>	<i>64</i>
5.2.2. <i>Isotermas de adsorção.....</i>	<i>67</i>
5.2.3. <i>Extração sequencial.....</i>	<i>68</i>
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.3.1. <i>Avaliação da adsorção e mobilidade de Cu e Ni em solos</i>	<i>69</i>

5.3.2. <i>Isotermas de adsorção</i>	76
5.3.3. <i>Extração sequencial</i>	78
6. SOLUBILIDADE DE COBRE E NÍQUEL NA PRESENÇA DE PLANTA	82
6.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE A SOLUBILIDADE DE CU E NI NA PRESENÇA DE PLANTA	82
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS	83
6.2.1. <i>Ensaio de solubilidade de Cu e Ni na presença de planta</i>	83
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
6.3.1. <i>Avaliação da solubilidade de Cu e Ni na presença de planta</i>	87
7. REAÇÕES ENVOLVIDAS E ESPÉCIES PREDOMINANTES	96
8. TOXICIDADE DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
9. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS	111
10. CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS	114

1. INTRODUÇÃO

Ainda é recente a ideia de que o controle ambiental gere benefícios, inclusive econômicos, às indústrias, pois até o final do século, há cerca de 17 anos, tal ideia representava um entrave ao desenvolvimento industrial. Não se sabia o que fazer com os resíduos gerados, muito menos com os potencialmente tóxicos, e muitas vezes a opção plausível era descartar em locais inapropriados, sem grandes fiscalizações ou implicações criminais aos geradores. Particularmente, os resíduos sólidos industriais eram descartados em aterros sanitários ou lixões, ambos não preparados para os receberem, causando contaminações aos solos e leitos, ou eram estocados *in loco*, criando um enorme passivo ambiental.

Nos últimos anos, com o aumento da preocupação mundial sobre as questões ambientais, aliado ao aumento do rigor fiscalizatório e controlador dos órgãos competentes, as indústrias passaram a utilizar o controle ambiental como fonte de competitividade. É fato que o interesse principal não é o bem estar mundial e, sim, o econômico, mas ainda assim tais ações podem evitar um caos na sociedade, uma vez que a população passou de seis bilhões para sete bilhões neste começo de milênio¹, e conseqüentemente a quantidade de indústrias cresceu significativamente para prover a demanda populacional, tanto em relação às necessidades básicas como em relação ao aumento do conforto, gerando enormes quantidades de resíduos.

Neste cenário, os resíduos industriais potencialmente tóxicos causam ainda maior preocupação, pois se não tratados adequadamente não podem ser descartados e se presentes nos leitos e solos afetam diretamente a população.

Os resíduos galvânicos compõem uma parcela dos resíduos industriais potencialmente tóxicos pela presença de metais como cobre, níquel, zinco e cromo e, por muito tempo, foram armazenados nas próprias indústrias, representando um passivo ambiental, ou descartados de forma inadequada, representando alto risco de contaminação à população. Atualmente, nota-se uma oportunidade de reciclagem de seus componentes em alguns segmentos, dentre eles, o agrônomo, promovendo, desta forma, uma diminuição de seus efeitos tóxicos antes da disposição final. A maior parte dos solos brasileiros necessita de adição de micronutrientes para o aumento da fertilidade, e metais como cobre, níquel e zinco

são abundantes nos resíduos galvânicos. Sendo assim, é possível englobar os resíduos sólidos galvânicos como materiais secundários para fins agrônômicos.

1.1. A Política Nacional de Resíduos Sólidos e demais aspectos legais e técnicos

Por muitos anos, o setor industrial brasileiro produziu sem se preocupar com o meio ambiente. O aumento progressivo de indústrias e conseqüentemente de resíduos gerados forçou o país a tomar providências para evitar um colapso ambiental. Muitas foram as ações para contornar problemas ambientais causados e, desta forma, leis, normas, resoluções e instruções normativas foram criadas ao longo do tempo para preservar o meio ambiente, evitando sua contaminação em ações preventivas e não remediativas.

Os grandes esforços culminaram na elaboração da recente Lei Federal nº 12.305², de 2010, regulamentada pelo Decreto nº 7.404³, de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Seus princípios e objetivos seguem uma tendência mundial em relação aos critérios de sustentabilidade e estabelece conceitos importantes de gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, bem como da responsabilidade compartilhada entre o gerador, o poder público e o consumidor.

Alguns aspectos importantes devem ser relatados e um deles é a diferenciação entre os termos resíduo e rejeito. Segundo, respectivamente, os incisos XV e XVI do art. 3º desta lei, encontram-se as seguintes definições:

rejeitos: resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada;

resíduos sólidos: material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Nota-se, portanto, que somente os rejeitos devem ser dispostos de forma adequada em aterros, pois os resíduos sólidos são aqueles passíveis de reutilização ou reciclagem e, se estas opções forem inviáveis, precisam ser tratados para a minimização dos efeitos tóxicos antes de serem dispostos em aterros. Para esclarecimento, o inciso VIII do mesmo art. 3º traz a seguinte definição:

disposição final ambientalmente adequada: distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos.

Antes, em outros documentos legais, como a Lei Estadual Paulista nº 12.300⁴, de 2006, que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos (PERS), precursora da PNRS, só havia a definição de resíduos sólidos. O inciso I do art. 5º traz o seguinte texto:

resíduos sólidos: os materiais decorrentes de atividades humanas em sociedade, e que se apresentam nos estados sólido ou semi-sólido, como líquidos não passíveis de tratamento como efluentes, ou ainda os gases contidos.

Mas posteriormente esta lei foi regulamentada por meio do Decreto nº 54.645⁵, de 2009, que no inciso VIII do art. 2º traz a seguinte definição:

rejeitos: resíduos que não apresentam qualquer possibilidade de reciclagem, reutilização e recuperação, devendo ser encaminhados para disposição final.

A Instrução Normativa nº 13 do IBAMA⁶, de 2012, também traz em seu inciso I do art. 2º somente a definição de resíduos sólidos e esta é exatamente igual à da Lei Federal nº 12.305, que instituiu a PNRS. A norma brasileira ABNT NBR 10.004⁷, de 2004, também traz em seu item 3.1 a seguinte definição:

resíduos sólidos: Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Entendida a diferença entre os termos, também é importante ressaltar por meio destes textos que os resíduos no estado semissólido, como ocorre com o lodo galvânico, também são considerados resíduos sólidos. Nesta última definição, da norma ABNT NBR 10.004, isto fica ainda mais explícito ao ser mencionado que “[...] Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água [...]”. O resíduo galvânico é obtido após o tratamento de efluentes dentro da própria empresa de galvanoplastia e, antes de ser seco, apresenta grande quantidade de água. Após passar por filtro-prensa ou ser disposto em leito de secagem, elimina grande parte da água, mas ainda apresenta alto teor de umidade e por isso é denominado lodo ou lama galvânica.

Outros termos que também geram confusão em suas interpretações são os de reciclagem e reutilização. Segundo, respectivamente, os incisos XIV e XVIII do art. 3º da Lei Federal nº 12.305, estes encontram-se definidos da seguinte forma:

reciclagem: processo de transformação dos resíduos sólidos que envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com vistas à transformação em insumos ou novos produtos, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sisnama^a e, se couber, do SNVS^b e do Suasa^c;

reutilização: processo de aproveitamento dos resíduos sólidos sem sua transformação biológica, física ou físico-química, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes do Sisnama^a e, se couber, do SNVS^b e do Suasa^c.

A principal diferença está na possível transformação do resíduo. Se houver condições do reaproveitamento sem qualquer alteração, denomina-se reutilização, mas se sofrer qualquer tipo de alteração, seja em dimensão, em composição, em temperatura, em umidade etc., denomina-se reciclagem.

A Lei Estadual Paulista nº 12.300 traz as mesmas definições, porém, de forma simplificada, respectivamente, em seus incisos XIII e XVII do art. 5º:

reciclagem: prática ou técnica na qual os resíduos podem ser usados com a necessidade de tratamento para alterar as suas características físico-químicas;

reutilização: prática ou técnica na qual os resíduos podem ser usados na forma em que se encontram sem necessidade de tratamento para alterar as suas características físico-químicas.

Neste trabalho, os resíduos sólidos galvânicos são fontes em potencial para serem utilizados como insumos agrícolas e, para isto, precisam passar por processos de transformação, portanto, têm capacidade para serem reciclados e não reutilizados.

Outro aspecto importante tratado na PNRS se encontra no incentivo da volta do resíduo à cadeia produtiva e esta ação é chamada de logística reversa, conforme mencionado no inciso XII do art. 3º da Lei Federal nº 12.305:

logística reversa: instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos sólidos ao setor empresarial, para reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada.

^a Sistema Nacional do Meio Ambiente (Sisnama), do art. 2º da Lei Federal nº 12.305/2010

^b Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS), do art. 2º da Lei Federal nº 12.305/2010

^c Sistema Unificado de Atenção à Sanidade Agropecuária (Suasa), do art. 2º da Lei Federal nº 12.305/2010

Esta é a principal ação sustentável que atualmente evita a disposição desenfreada de resíduos no ambiente, sendo a prática adotada mundialmente para que a sociedade não entre em colapso pela presença do “lixo”. E, em consonância com tal prática, fazendo com que os resíduos já gerados voltem à cadeia produtiva, a PNRS também estabelece objetivos com uma ordem de prioridade, incentivando primeiramente a não geração, mas, quando não possível, incentivando a redução da quantidade e, posteriormente, a reutilização e a reciclagem, ficando como últimas prioridades, após esgotadas todas estas alternativas, o tratamento e a disposição final de forma correta, depois de se tornarem rejeitos. Esta ordem de prioridade está contida no inciso II do art. 7º, nos objetivos e, posteriormente, no art. 9º, nas diretrizes da Lei Federal nº 12.305, sendo este último assim exposto:

Na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

Nos objetivos desta lei também há o incentivo à gestão integrada, para que haja um esforço na busca de soluções para os resíduos sólidos já gerados, bem como para os que ainda virão, conforme o inciso XI do art. 3º da Lei Federal nº 12.305:

gestão integrada de resíduos sólidos: conjunto de ações voltadas para a busca de soluções para os resíduos sólidos, de forma a considerar as dimensões política, econômica, ambiental, cultural e social, com controle social e sob a premissa do desenvolvimento sustentável.

Um avanço também se encontra na ideia da responsabilidade compartilhada, visando uma melhora na gestão dos resíduos sólidos por meio da divisão da responsabilidade entre o produtor, o poder público e a sociedade, principalmente, quando se trata de um produto de consumo. Segundo o inciso XVII do art. 3º da Lei Federal nº 12.305, fica assim definido:

responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos: conjunto de atribuições individualizadas e encadeadas dos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes, dos consumidores e dos titulares dos serviços públicos de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, para minimizar o volume de resíduos sólidos e rejeitos gerados, bem como para reduzir os impactos causados à saúde humana e à qualidade ambiental decorrentes do ciclo de vida dos produtos, nos termos desta Lei.

O produtor é o responsável imediato pelo produto e deve gerir os resíduos gerados até sua formação, mas quando o produto sai da fábrica, realmente não se pode eximir a responsabilidade dos transportadores, distribuidores e do consumidor final, bem como do poder público, pelo ciclo de vida do produto. Nesta exigência,

cria-se um senso de responsabilidade geral, que pode trazer benefícios à sociedade, pois, caso contrário, o produto pode se tornar um resíduo com potencial poluidor.

Dentre as diversas atribuições de responsabilidades, às empresas cabe a criação de produtos e embalagens que propiciem a reutilização ou reciclagem; à população cabe separar adequadamente participando de programas de coleta seletiva; ao titular do serviço de limpeza urbana cabe adotar procedimentos para reaproveitar os resíduos sólidos reutilizáveis e recicláveis e estabelecer sistema de coleta seletiva e ao poder público cabe facilitar todo este processo, proporcionando as ferramentas e tecnologias adequadas para o cumprimento deste objetivo, bem como fiscalizar e criar planos de gestão.

São exigidos nesta lei que todos os setores do poder público criem planos de resíduos sólidos. Assim, todo o Capítulo II das Diretrizes Aplicáveis aos Resíduos Sólidos, que configura o Título III, é destinado a tratar sobre tais planos, conforme segue:

- Plano Nacional de Resíduos Sólidos;
- Planos estaduais de resíduos sólidos;
- Planos microrregionais de resíduos sólidos, como regiões metropolitanas e aglomerações urbanas;
- Planos intermunicipais de resíduos sólidos;
- Planos municipais de gestão integrada de resíduos sólidos;
- Planos de gerenciamento de resíduos sólidos (sendo estes mais específicos para os geradores ou operadores de resíduos sólidos).

Estes planos visam, dentre outros interesses, diagnosticar a situação atual dos resíduos sólidos, bem como propor cenários e estabelecer metas de redução, reutilização, reciclagem, incluindo aproveitamento energético, com o objetivo de reduzir a quantidade de resíduos e rejeitos.

Apesar deste quadro, que parece favorável ao possibilitar uma melhora nas condições ambientais, nada se cumpre sem exigências, visto que as indústrias por muito tempo contaminaram o ambiente e continuariam a fazê-lo se não houvesse leis e fiscalizações mais acentuadas. A Lei Estadual Paulista nº 997⁸, de 1976, regulamentada pelo Decreto nº 8.468⁹, de 1976, já proibia a poluição do meio ambiente, porém, as penalidades eram voltadas a multas e interdições de funcionamento. Somente no final do século passado foi criada a Lei Federal nº 9.605¹⁰, de 1998, de crimes ambientais, anteriormente regulamentada pelo

Decreto nº 3.179, de 1999, e, posteriormente, revogada pelo Decreto nº 6.514¹¹, de 2008, que definiu como crime a poluição de qualquer natureza, estabelecendo pena de reclusão de um a cinco anos ao causador do dano se o crime

ocorrer por lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas, em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos^d.

A PNRS faz alusão a esta pena no art. 51º da Lei Federal nº 12.305, mencionando que

a ação ou omissão das pessoas físicas ou jurídicas que importe inobservância aos preceitos desta Lei ou de seu regulamento sujeita os infratores às sanções previstas em lei, em especial às fixadas na Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998.

Espera-se, no entanto, uma mudança na conscientização de toda a população quanto à seriedade que este assunto representa, a fim de que tanto a indústria, como o poder público e o consumidor, tomem iniciativas que preservem o ambiente, não somente por imposições legais, mas visando a continuidade da vida com menos impactos negativos à natureza.

1.2. Classificação dos resíduos sólidos galvânicos

A Lei Federal nº 12.305, que institui a PNRS, em seu art. 13º, classifica os resíduos sólidos quanto sua origem e periculosidade.

Em relação à origem, são separados em:

- domiciliares;
- de limpeza urbana (varrição etc);
- urbanos;
- de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços;
- dos serviços públicos de saneamento básico;
- industriais;
- de serviços da saúde;
- da construção civil;
- agrossilvopastoris;
- de serviços de transportes e de mineração.

Em relação à periculosidade, são separados em:

- perigosos;
- não perigosos.

^d Inciso V do § 2º do art. 54 da Lei Federal nº 9.605/1998

A norma ABNT NBR 10.004, em seu item 4.2, classifica os resíduos sólidos como:

- a) resíduos classe I - Perigosos;*
- b) resíduos classe II – Não perigosos;*
 - resíduos classe II A – Não inertes.*
 - resíduos classe II B – Inertes.*

Os resíduos galvânicos, fontes deste trabalho, são classificados quanto à sua origem, como industriais e quanto à periculosidade, como perigosos, principalmente pela presença de metais potencialmente tóxicos.

A Lei Estadual Paulista nº 12.300 define resíduos sólidos perigosos como sendo

aqueles que em função de suas propriedades químicas, físicas ou biológicas, possam apresentar riscos à saúde pública ou à qualidade do meio ambiente.^e

A Lei Federal nº 12.305 traz a mesma definição de modo mais detalhado:

resíduos perigosos: aqueles que, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica.^f

Segundo o item 3.2 da norma ABNT NBR 10.004, a periculosidade de um resíduo é a

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

- a) risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices;*
- b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada.*

O rigor estabelecido para o gerenciamento dos resíduos perigosos aumentou com as atuais leis e os empreendimentos ou atividades que geram ou operam tais resíduos precisam comprovar capacidade técnica para o funcionamento. Pelo Decreto 7.404, que regulamenta a Lei Federal nº 12.305, estas pessoas jurídicas são obrigadas a se cadastrar no Cadastro Nacional de Operadores de Resíduos Perigosos, coordenado pelo IBAMA, que, por sua vez, promoverá a integração com o Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras de Recursos Ambientais e com o Sistema Nacional de

^e Inciso XVI do art. 5º da Lei Estadual Paulista nº 12.300/2006

^f Alínea “a” do inciso II do art. 13º da Lei Federal nº 12.305/2010

Informações Sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos (SINIR)^g, e são obrigadas a elaborar plano de gerenciamento de resíduos perigosos^h, que deve conter, dentre outras exigências, o volume e a caracterização dos resíduos gerados e mesmo o passivo ambientalⁱ.

Pelas classificações disponíveis no Anexo A da norma ABNT NBR 10.004, os resíduos galvânicos tratados neste trabalho podem ser enquadrados no código de identificação F006, que especifica o resíduo perigoso como:

lodos do tratamento de efluentes líquidos provenientes de operações de eletrodeposição, exceto os originários dos seguintes processos: (1) anodização do alumínio com ácido sulfúrico; (2) revestimento do aço-carbono com estanho; (3) revestimento do aço-carbono com zinco; (4) revestimento do aço-carbono com alumínio ou zinco-alumínio; (5) operações de limpeza/extração associadas com revestimentos de estanho, zinco e alumínio no aço-carbono e (6) gravura e estampagem química do alumínio.

Dentre as características de periculosidade apresentadas nesta norma (inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade), os resíduos galvânicos são considerados como “tóxicos”.

A Política Nacional do Meio Ambiente, por meio da Lei Federal nº 6.938¹², de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274¹³, de 1990, em seu Anexo VIII, enquadra a atividade de galvanoplastia dentro da categoria de:

- Indústria metalúrgica, no código 03, com alto potencial de poluição (Pp).

A Instrução Normativa nº 13 do IBAMA estabelece a padronização da linguagem utilizada para prestação de informações sobre resíduos sólidos, para permitir e facilitar o monitoramento, o controle, a fiscalização e a avaliação da eficiência da gestão e gerenciamento de resíduos sólidos nos diversos níveis. Nela está publicada a Lista Brasileira de Resíduos Sólidos, a qual é utilizada pelo Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras de Recursos Ambientais, pelo Cadastro Técnico Federal de Atividades e Instrumentos de Defesa Ambiental e pelo Cadastro Nacional de Operadores de Resíduos Perigosos. Todas as informações sobre resíduos sólidos prestadas ao IBAMA são disponibilizadas junto ao Sistema Nacional de Informações sobre a

^g Art. 68º a 70º do Decreto 7.404/2010

^h Art. 65º do Decreto 7.404/2010

ⁱ Inciso II do art. 21º da Lei Federal nº 12.305/2010

Gestão dos Resíduos Sólidos (SINIR) e ao Sistema Nacional de Informação sobre Meio Ambiente (SINIMA), para, desta forma, iniciar um trabalho mais completo a fim de que o país passe a ter, com este e demais instrumentos legais, dados confiáveis sobre os resíduos gerados.

Segundo esta instrução normativa, a identificação do resíduo deve receber um código de seis dígitos, conforme a lista publicada, envolvendo a “[...] *identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido [...]*”. Os resíduos “[...] *indicados com asterisco (*) são classificados como resíduos perigosos pela sua origem, ou porque, em razão de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, carcinogenicidade, teratogenicidade e mutagenicidade, apresentam significativo risco à saúde pública ou à qualidade ambiental, de acordo com lei, regulamento ou norma técnica [...]*”.

Tal Lista Brasileira de Resíduos Sólidos foi “[...] *inspirada na Lista Européia de Resíduos Sólidos (Commission Decision 2000/532/EC), uma das ferramentas utilizadas para se disciplinar as declarações sobre a geração de resíduos sólidos nos diferentes países que compõem a União Européia. Foi utilizada a mesma estrutura de capítulos, subcapítulos e códigos da lista européia, tendo sido adaptadas as fontes geradoras de resíduos e acrescentados os resíduos constantes na antiga lista de resíduos do Cadastro Técnico Federal e na ABNT NBR 10.004/04. A adoção desta lista também facilitará o intercâmbio de informações no âmbito da Convenção de Basileia que dispõe sobre a movimentação transfronteiriça de resíduos (exportação, importação e trânsito) [...]*”.

Para o resíduo galvânico tratado neste trabalho, o código que mais se aproxima de suas características, a ser adotado de acordo com esta instrução normativa, seria:

- 11 01 09 (*) Lodos e tortas de filtro contendo substâncias perigosas.

Este código seria proveniente do capítulo 11: “[...] *Resíduos de tratamentos químicos e revestimentos de metais e outros materiais; resíduos da hidrometalurgia de metais não ferrosos [...]*” e do subcapítulo 11 01: “[...] *Resíduos de tratamentos*

químicos de superfície e revestimentos de metais e outros materiais (por exemplo, galvanização, zincagem, decapagem, contrastação, fosfatação, desengorduramento alcalino, anodização) [...]”.

1.3. Importância da galvanoplastia

A galvanoplastia ou eletrodeposição é um processo eletroquímico que deposita uma fina camada metálica, da ordem de micrômetros, sobre peças de interesse, para proporcionar proteção contra a corrosão e melhorar o aspecto estético. Está fortemente ligada aos processos que envolvem energia, uma vez que é um processo eletroquímico. Exemplos de aplicação são bijuterias, metais sanitários e peças automotivas.

Nos processos eletroquímicos, existem as pilhas e baterias (chamadas de células galvânicas ou voltaicas), que geram energia elétrica por meio de uma reação química espontânea e a galvanoplastia ou eletrólise (chamada também de célula eletrolítica) que, em contraste com as pilhas e baterias, força a ocorrência de uma reação não espontânea por meio da aplicação de uma corrente elétrica externa¹⁴.

A palavra galvanoplastia tem origem no anatomista e médico italiano Luigi Galvani (1737-1798), que observou a presença de corrente elétrica por meio da contração de músculos de rãs mortas, levando-o a concluir que certos tecidos geravam eletricidade - eletricidade animal. Seus estudos foram aperfeiçoados pelo físico italiano Alessandro Volta (1745-1827), que notou que a corrente gerada nos experimentos de Galvani surgiu ao formar-se um circuito elétrico fechado, uma vez que as pernas da rã estavam presas por metais diferentes e seu corpo representava um eletrólito salino que conduzia a eletricidade. Ao modificar o experimento, o físico descobriu que a eletricidade resultava da reação química entre um fio de cobre e uma barra de ferro em solução salina, não havendo necessidade de um elemento biológico para o fenômeno e, então, produziu uma bateria entre cobre e zinco, que passou a ser denominada pilha galvânica ou voltaica¹⁵.

No entanto, o termo galvanoplastia causa confusão, pois conforme as definições:

- células galvânicas ou voltaicas: são as pilhas e baterias;
- células eletrolíticas: são as que envolvem o processo de galvanoplastia.

A eletrólise é o processo inverso da pilha, mas o termo foi adotado em homenagem à Galvani e à importância de seu estudo em relação aos processos que envolvem corrente elétrica.

O desenvolvimento tecnológico permitiu o melhoramento das camadas depositadas, em termos de brilho, cores e resistência à corrosão e, ao longo do tempo, despertou interesse do mercado, principalmente, da indústria automobilística, criando-se assim o segmento de tratamento de superfícies, do qual a galvanoplastia faz parte.

Este segmento é muito expressivo nos dias atuais, uma vez que não se vê, por exemplo, carros corroendo facilmente, devido ao enorme avanço do setor de pintura. E especificamente em relação à galvanoplastia, nota-se a maior durabilidade de peças como: metais sanitários (torneiras, maçanetas etc.); parafusos e demais peças internas de automóveis; itens da construção civil (calhas, caixas de força, ferramentas e maquinários); itens do setor eletrônico (placas de circuito etc); itens do setor esportivo (medalhas etc) e mesmo do setor de bijuterias e folheados (brincos, anéis, correntes etc) que, apesar de terem a característica de possuir menor valor agregado e baixa resistência proposital para estimular o consumo, apresentam maior tecnologia, muitas vezes não utilizando níquel que causa alergia à pele e evitando o uso de metais tóxicos.

1.4. Geração dos resíduos sólidos galvânicos

Como o processo galvânico ocorre em meio aquoso, imergindo as peças de interesse a serem revestidas (que funcionam como catodo) em soluções eletrolíticas, denominadas “banhos”, são gerados efluentes com grandes quantidades de metais que precisam ser tratados numa Estação de Tratamento de Efluentes (ETE).

Todas as empresas de galvanoplastia devem possuir ETE e tratar seus efluentes para poder lançar o líquido no sistema de esgotos ou corpos d'água. E como resultado deste processo, forma-se uma lama ou lodo, com grande quantidade de água, que é exposto em leito de secagem ou passa por filtro-prensa, eliminando o excesso de água e formando o resíduo sólido final, que concentra todos os metais e demais substâncias potencialmente tóxicas.

O processo mais comum de tratamento consiste basicamente nas seguintes etapas:

- 1) Oxidação do cianeto a cianato (com hipoclorito de sódio);
- 2) Redução do cromo hexavalente a cromo trivalente (com metabissulfito de sódio);
- 3) Precipitação do sulfato (com cloreto de bário);
- 4) Precipitação dos metais (com hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou óxido de magnésio);
- 5) Coagulação (com cloreto férrico ou sulfato de alumínio) - processo que altera as características físico-químicas do meio, por meio da criação de espécies hidrolisadas com carga positiva, para se ligarem às impurezas que possuem essencialmente cargas negativas;
- 6) Floculação (com polieletrólitos) - processo que consiste em criar flocos grandes e densos para facilitar a decantação, por meio do uso de poliacrilamidas de alto peso molecular, com profusão de cargas elétricas ao longo da molécula, para atrair a carga oposta;
- 7) Sedimentação ou decantação;
- 8) Secagem (em leitos de secagem com mantas permeáveis ou filtro-prensa)¹⁶.

Estudo anterior¹⁷ e os resultados obtidos neste próprio trabalho revelam que o resíduo sólido resultante, após a secagem, se apresenta na forma de aglomerados com característica amorfa de difícil definição de sua composição cristalina, pois forma-se uma massa onde todo o produto final se mistura. Mas sua composição apresenta grande parte dos metais utilizados como nutrientes na agricultura.

Há diferenças entre os resíduos sólidos gerados nas empresas de galvanoplastia e apresentam similaridades conforme a especificidade do setor. Os principais processos galvânicos são: “zincagem eletrolítica”; “cromaçoão” e “douraçoão/prateaçoão”. Cada processo tem suas particularidades e gera resíduos de diferentes composições. De forma simplificada, a zincagem gera resíduo rico em zinco, ferro e cromo; a cromaçoão gera resíduo rico em cobre, níquel e cromo e a douraçoão/prateaçoão gera resíduo rico em cobre e níquel, sendo este último o objeto deste trabalho, por possuir elevados teores de nutrientes e ausência de contaminantes como cromo, mercúrio, arsênio e outros.

1.5. Quantidade de resíduos sólidos galvânicos

Devido a real dificuldade em obter dados confiáveis sobre a quantidade de resíduos sólidos industriais gerados no Brasil, o Decreto 7.404, que regulamenta a Lei Federal nº 12.305, instituiu, em seu art. 71º, o Sistema Nacional de Informações Sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos - SINIR, sob a coordenação e articulação do Ministério do Meio Ambiente, com o objetivo principal de estabelecer um diagnóstico da situação dos resíduos sólidos no país, por meio do Inventário Nacional de Resíduos Sólidos, sendo uma de suas funções, coletar, sistematizar os dados e repassar os resultados periodicamente à sociedade.

Em seu primeiro Caderno de Diagnóstico¹⁸, publicado em 2011, é mencionada a problemática enfrentada no país sobre a ausência de dados consistentes. Na metodologia do documento está apresentada a seguinte informação:

Nesse diagnóstico, devido à ausência de um Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, da ausência de vários Inventários Estaduais de Resíduos Sólidos, da desatualização e falta de padronização na apresentação dos dados dos Inventários Estaduais existentes, não foram apresentados aprofundamentos dos dados consolidados nacionalmente, nem o quantitativo de resíduos gerados por tipologia industrial no país.

A Resolução CONAMA nº 313¹⁹, de 2002, em seu art. 6º, exigia:

Os órgãos estaduais de meio ambiente deverão, no prazo máximo de dois anos, contados a partir da data de publicação desta Resolução, apresentar ao IBAMA os dados do Inventário mencionados no art. 2º, na forma a ser definida por este Instituto.

Em seu art. 8º, também exigia:

As indústrias, a partir de sessenta dias da data de publicação desta Resolução, deverão registrar mensalmente e manter na unidade industrial os dados de geração e destinação dos resíduos gerados para efeito de obtenção dos dados para o Inventário Nacional dos Resíduos Industriais.

Foi a partir desta época que o rigor aumentou e as indústrias passaram a efetivamente prestar contas de seus resíduos. No entanto, nota-se que, em 2011, no Caderno de Diagnóstico publicado pelo SINIR ainda não havia dados completos, pois somente oito estados brasileiros redigiram seus inventários de resíduos sólidos industriais (AP, CE, MG, PA, PR, PE, RS e RN) e não estavam atualizados, uma vez que a atualização deveria ocorrer a cada dois anos, segundo o § 1º do art. 6º da Resolução CONAMA nº 313.

Neste mesmo documento, foram divulgados dados (Tabela 1) com a quantidade de resíduos sólidos industriais gerados em treze estados, de acordo com os inventários realizados e, em alguns casos, obtidos indiretamente pelo Panorama dos Resíduos Sólidos do Brasil (ABRELPE, 2007)²⁰ e pelo Panorama das Estimativas de Geração de Resíduos Industriais (ABETRE/FGV, 2003)²¹, conforme segue.

Tabela 1. Dados da geração de resíduos sólidos industriais do Brasil (Caderno de Diagnóstico – SINIR, 2011)

UF	Perigosos (t/ano)	Não perigosos (t/ano)	Total (t/ano)	Ano dos dados	Fonte
AC	5.500	112.765	118.265	2007	ABRELPE
AP	14.341	73.211	87.552	2005/2007	Inventários
CE	115.238	393.831	509.069	2001	Inventário
GO	1.044.947	12.657.326	13.702.273	2007	ABRELPE
MT	46.298	3.448.856	3.495.154	*	Inventário*
MG	828.183	14.337.011	15.165.194	2009	Inventário
PB	657	6.128.750	6.129.407	2002	Inventário
PE	81.583	7.267.930	7.349.513	2001 e 2002/2003	Inventários
PR	634.543	15.106.393	15.740.936	2003**	ABETRE**
RN	3.363	1.543.450	1.546.813	2002/2003	Inventários
RS	182.170	946.900	1.129.070	2002	Inventário
RJ	293.953	5.768.562	6.062.515	2003	ABETRE
SP	535.615	26.084.062	26.619.677	2003	ABETRE
Total	3.786.391	93.869.046	97.655.438	-	-

* Dado mencionado pelo documento como resultado de um inventário, sem ano, apesar de não estar relacionado nos oito estados que fizeram o inventário.

** Dados obtidos da ABETRE, apesar do Paraná ter apresentado inventário em 2009.

Com todo este histórico, nota-se que o Brasil apenas iniciou o trabalho de gestão e gerenciamento dos resíduos sólidos, mas necessita evoluir quanto à organização de seus dados. É facilmente perceptível que se há dificuldade em encontrar dados relativos à quantidade de resíduos sólidos industriais, muito maior há em se encontrar dados específicos para a quantidade de resíduos galvânicos.

Informação importante assenta-se na veracidade de que a quantidade dos resíduos industriais perigosos tem aumentado ao longo do tempo com o aumento das atividades industriais, como mencionado no item 1.3 do próprio Caderno de

Diagnóstico do SINIR, e, apesar do progresso socioeconômico, é preciso mitigar adequadamente os efeitos causados no ambiente em decorrência deste avanço, melhorando a execução das próprias leis criadas.

1.6. Resíduos sólidos galvânicos como materiais secundários de uso agrônômico

A utilização de resíduos galvânicos como fonte de micronutrientes para solo é uma estratégia recentemente explorada e aparentemente favorável, pois supre duas necessidades importantes: a de corrigir o solo com elementos essenciais às plantas, visto que as fontes primárias são limitadas e onerosas e a de reciclar estes resíduos, evitando o desperdício dos metais e a contaminação do ambiente pelo descarte inadequado ou pela estocagem dentro das indústrias, sendo que esta última acaba criando um passivo ambiental.

Os solos brasileiros são em sua maioria Latossolos de baixa fertilidade²² e precisam de fontes externas de micronutrientes. Entretanto, devido à extensa área agrícola nacional, não é plausível utilizar somente fontes primárias para prover a nutrição contínua dos solos, fazendo-se uso de materiais secundários de diversas fontes, dentre elas os resíduos industriais. No entanto, o uso indiscriminado destes pode causar danos ao invés de contribuir benéficamente. Atualmente tramita no Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a criação de uma resolução²³ para estabelecer critérios e procedimentos para uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima fornecedora de micronutrientes na produção de fertilizantes para aplicação no solo.

Segundo as instruções atuais²⁴, baseadas em pesquisas científicas como Alcarde e Vale (2003)²⁵, e Bastos et al. (2007)²⁶, os materiais secundários devem apresentar no mínimo 60% do teor total do micronutriente solúvel em segundo extrator, a saber: solução de ácido cítrico (AC) a 2% para Boro (B), Cobalto (Co), Ferro (Fe), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni) e Zinco (Zn); solução de Citrato Neutro de Amônia (CNA) + água (relação 1:1) para Cobre (Cu) e Manganês (Mn). Estas proposições representaram um avanço em relação às instruções anteriores, que exigiam que o micronutriente fosse totalmente extraído por HCl para fertilizantes de matriz química não composta por silicatos e por água régia (HCl e HNO₃, na proporção de 3:1) para fertilizantes elaborados a partir de silicatos.

Porém, pesquisas mais recentes²⁷ apontam que este não deve ser o único critério de avaliação, pois outros materiais possuem eficiência agrônômica comprovada e não atingem o mínimo de 60% de solubilidade em segundo extrator, como escórias, lodos e cinzas provenientes da indústria metalúrgica (cujo resíduo galvânico pode se enquadrar) e que outros materiais atendem o critério de no mínimo 60% de solubilidade e não possuem eficiência agrônômica comprovada.

Souza (2012)²², por exemplo, estudou, dentre outras coisas, a utilização dos extratores água, água quente, DTPA, EDTA, H₂SO₄ 10%, HCl 10%, solução tampão pH 6,0 e ácido acético na predição da disponibilidade de Zn para o milho e Cu para o trigo em comparação com os métodos atuais, e determinou o índice de eficiência agrônômica (IEA) das diversas fontes de Zn para o milho e Cu para o trigo. Dentre as fontes avaliadas, uma fonte de Zn era de lama de galvanização do processo de zincagem. Os resultados obtidos demonstraram que o extrator DTPA 50 mmol L⁻¹ foi o que melhor avaliou o Zn disponível para o milho e para o Cu não houve extrator eficiente, e a lama de galvanização apresentou IEA superior ao sulfato de zinco, sendo de 180%, sugerindo que haja revisão da solubilidade mínima exigida no segundo extrator a fim de não restringir fontes de uso potencial e mostrando que materiais reprovados com solubilidade menor que 60% nos extratores oficiais apresentaram IEA semelhante ou superior às fontes de sulfato, indicando a necessidade de revisão de parâmetros de solubilidade.

Desta forma, conclui-se que ainda há necessidade de muitos estudos para se ter um melhor aproveitamento dos materiais secundários no solo e que todos os esforços realizados até hoje contribuirão significativamente, afinal diversas fontes externas de micronutrientes já são utilizadas com êxito. Todavia, entende-se que diversos materiais ainda precisam ser explorados, como os próprios resíduos galvânicos, pois ainda não são completamente aceitos para utilização pelo CONAMA.

Na resolução CONAMA em criação, dos resíduos elegíveis a serem usados como fertilizantes, somente são citadas as cinzas de galvanização do processo de zincagem a fogo e a lama de galvanização do processo de zincagem eletrolítica, cujas origens são do segmento de tratamento de superfícies, entretanto, não são contemplados os lodos ou lamas dos demais processos galvânicos, como cromação e douração/prateação, sendo que tais resíduos também apresentam metais de interesse agrônômico.

Também há de se considerar que o inciso II do art. 3º da resolução indica que somente os resíduos classificados como não perigosos, conforme a norma ABNT NBR 10004, poderão ser utilizados, no entanto, nesta tese há a prova de que existem resíduos classificados como perigosos que podem ser utilizados para este fim.

1.7. Importância de Cu e Ni para plantas

As plantas superiores necessitam de elementos químicos considerados essenciais ao seu desenvolvimento. Estes são separados em macronutrientes e micronutrientes e estão elencados a seguir:

Macronutrientes: N, P, K, Ca, Mg e S;

Micronutrientes: B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se e Zn²⁸

Como o escopo deste trabalho contempla a utilização de resíduos galvânicos do setor de bijuterias, que são fontes em potencial para cobre e níquel, abaixo seguem informações pertinentes sobre a importância destes metais para as plantas.

Cobre é um metal de transição que pode ocorrer principalmente no estado de oxidação divalente, Cu(II), e em alguns casos como monovalente, Cu(I). Na natureza, dentre os minerais que apresentam cobre em sua estrutura, a calcopirita (CuFeS₂) é a mais abundante. Pelo intemperismo, passa das rochas para o solo pela reação química que pode ser assim equacionada²⁸:



Sua distribuição no perfil do solo ocorre da seguinte forma:

- a) íons e complexos minerais e orgânicos solúveis na solução do solo;
- b) trocável;
- c) complexos orgânicos estáveis no húmus;
- d) adsorvido a óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn;
- e) adsorvido ao complexo coloidal de argila e húmus;
- f) rede cristalina dos minerais de cobre do solo²⁸.

A fração prontamente disponível se encontra na solução do solo e sua concentração é muito baixa ($0,01 - 0,06 \mu\text{mol L}^{-1}$), devido à adsorção aos colóides minerais e orgânicos. O Cu apresenta adsorção específica e fixação muito elevada, com alta estabilidade, o que resulta em baixa mobilidade no solo. A maior parte fica presa à matéria orgânica²⁸.

Além das fontes naturais, Cu também é adicionado por meio de adubos, lodo de esgoto, defensivos e pela deposição atmosférica proveniente de poeiras, chuvas e emissões industriais²⁸.

Nos solos do estado de São Paulo, seus teores totais encontram-se na faixa de 2 a 340 mg kg^{-1} e os teores disponíveis são assim definidos²⁹:

- Baixo: $< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$
- Médio: $0,1 \text{ a } 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$
- Alto: $> 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$

O contato com a raiz se dá por fluxo de massa. A absorção possível pode ocorrer da seguinte forma:

- por Cu^{2+} ou cobre hidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- por formação de complexos com agentes quelantes, como ácidos cítrico, tartárico, málico, oxálico, metalóforos, ácidos hidroxâmicos, fenóis, polímeros do ácido 2-cetoglicônico e ácido mugineico²⁸.

O processo de absorção é metabolicamente ativo, reduzido por inibidores respiratórios. É inibido competitivamente por Zn^{2+} e reduzido também por H_2PO_4^- , K^+ , Ca^{2+} e NH_4^+ .²⁸

Nas plantas, seus teores são encontrados geralmente entre a faixa de 7 a 30 mg kg^{-1} . Abaixo de 7 mg kg^{-1} é considerado deficiente e acima de 30 mg kg^{-1} pode apresentar toxicidade²⁸.

Suas funções no processo de formação da planta estão ligadas à fotossíntese, à respiração, à regulação hormonal, à fixação de nitrogênio (efeito indireto) e ao metabolismo de compostos secundários. De forma estrutural, está presente em proteínas complexas e atua em diversas reações enzimáticas. De modo geral, a necessidade das plantas ao Cu é menor que para B, Fe e Mn, é equivalente à de Zn e é maior que para Co e Mo²⁸.

Há relação da presença de Cu com doenças e pode ser devido ao papel fungistático ou ligado à síntese da lignina que dificulta a entrada do patógeno na

célula. E quando Cu é deficiente pode haver menos O_2 ativo prejudicial ao patógeno, menos proteínas de parede, menor indução de alexinas, desorganização da parede celular e das membranas (oxidação dos lipídeos pelos radicais livres não dissipados) e falta de efeito tônico²⁸.

Os sintomas de deficiência de cobre estão associados ao murchamento, provocação de cor verde azulada e deformação nas folhas; deformação do limbo; encurvamento dos ramos; exsudação de goma (ramos e frutos)²⁸.

Sintomas de excesso estão associados à menor absorção de O_2 ; deficiência induzida de ferro; manchas aquosas e necróticas nas folhas; desfolhamento precoce, diminuição no crescimento e na ramificação; cessação do crescimento radicular; radículas enegrecidas, sendo os últimos quatro efeitos relatados para cafeeiro²⁸.

Níquel deixou a categoria de elemento tóxico e passou para a de micronutriente. Atualmente é considerado essencial para as plantas superiores. É um metal de transição e pode ocorrer em diversos estados de oxidação, sendo o Ni(II) mais estável nas condições de pH e de potencial que o solo é capaz de apresentar. Seu teor na crosta terrestre é de aproximadamente 75 mg kg^{-1} e é encontrado de forma mais abundante nas rochas ígneas ultramáficas. Também atinge o solo pelo processo de intemperismo²⁸.

Sua distribuição no perfil do solo ocorre da seguinte forma:

- a) na solução do solo em forma iônica livre ou complexado com ligantes minerais ou orgânicos;
- b) sítios usuais ou específicos de adsorção;
- c) adsorvido ou ocluído com sesquióxidos, fixo na rede cristalina de minerais de argilas, em resíduos orgânicos e microrganismos²⁸.

A matéria orgânica, dependendo de sua natureza, pode fixar ou mobilizar o Ni. Se a matéria orgânica aumentar a capacidade de troca catiônica, o Ni se torna menos disponível, o que é usado na recuperação de solos de serpentina juntamente com a calagem. Já se for dissolvida ou coloidal, pode favorecer a formação de complexos solúveis²⁸.

Além das fontes naturais, Ni também é adicionado por meio de adubos minerais, lodo de esgoto, corretivos calcários, queima de combustíveis fósseis e óleos residuais e pela deposição atmosférica proveniente de poeiras, chuvas e emissões industriais²⁸.

Os teores totais de Ni nos solos são muito variáveis e os valores médios mundiais encontram-se na faixa de 20 a 40 ppm²⁸. Nos solos paulistas, o maior teor encontrado foi de 127 ppm em Terra Roxa Estruturada (Nitossolo) e o menor foi de 10 ppm em Latossolo Vermelho Amarelo e Regossolo. A média foi de 40 ppm^{28;30}. A faixa no estado de São Paulo, portanto, encontra-se entre 10 a 127 mg kg⁻¹.²⁹

Seus teores disponíveis nos solos do estado de São Paulo são assim definidos²⁹:

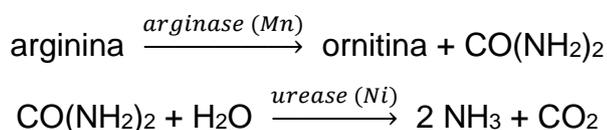
- Baixo: < 0,1 mg kg⁻¹
- Médio: 0,1 à 1,4 mg kg⁻¹
- Alto: > 1,4 mg kg⁻¹

A absorção do Ni é um processo ativo, sensível a inibidores metabólicos como o 2,4-dinitrofenol. A participação dos metalóforos Ca²⁺ e Mg²⁺ inibem a absorção não competitivamente, enquanto Cu²⁺, Zn²⁺ e Fe²⁺ fazem-no competitivamente²⁸.

Mais de 90% do Ni total das raízes e folhas de soja estão em formas solúveis. Citrato e malato podem servir para o transporte no xilema. A mobilidade no floema é alta: na senescência até 70% do Ni acumulado na parte aérea pode deslocar-se para a semente²⁸.

Nas plantas desenvolvidas em solos não contaminados, seus teores são encontrados geralmente entre a faixa de 0,1 a 5 mg kg⁻¹ (massa seca). Abaixo de 0,1 mg kg⁻¹ é considerado deficiente e a toxidez se manifesta geralmente entre os teores de 24 a 308 mg kg⁻¹.²⁸

Suas funções nas plantas estão correlacionadas ao processo de fixação de nitrogênio e ao ciclo da ureia. As proteínas de reserva das plantas dão arginina, um aminoácido básico. A urease é uma níquel-metaloenzima capaz de transformar a ureia em amônia e gás carbônico. O processo pode ser assim esquematizado²⁸:



Níquel pode aumentar a tolerância da planta a doenças. Os efeitos se devem: ao estímulo na atividade de polifenoloxidase e síntese de fenóis precursores da lignina; aumento na produção de isoflavonoides, fitoalexinas e pisatina; produção de compostos fungistáticos²⁸.

Os sintomas de deficiência de níquel estão associados à necrose nas pontas; redução de crescimento; diminuição da germinação; redução da produção de grãos²⁸.

Sintomas do excesso estão associados à clorose internerval nas folhas novas que pode parecer-se com carência de ferro; amarelamento que se alterna com verde em gramíneas; clorose e necrose internervais mais acentuadas nas folhas mais velhas de plantas perenes²⁸.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese consiste em avaliar o uso de resíduos galvânicos de douração/prateação como insumo agrícola, estudando as reações de solubilização e adsorção no solo, visando prever a disponibilidade de cobre e níquel para as plantas.

Para tal, os objetivos específicos compreendem:

- caracterizar quimicamente os resíduos galvânicos, determinando os teores dos principais elementos presentes;
- caracterizar físico-quimicamente os resíduos galvânicos, obtendo as características estruturais dos mesmos;
- investigar a solubilidade de cobre e níquel em soluções aquosas (em presença de água, soluções ácidas e complexantes);
- avaliar a influência da adsorção e mobilidade de cobre e níquel em solos;
- avaliar a solubilidade de cobre e níquel na presença de plantas.

O aproveitamento de elementos como cobre e níquel, presentes em elevada quantidade nos resíduos galvânicos, como micronutrientes para as plantas, atende uma das pretensões da PNRS, que é a de reciclar resíduos sólidos, principalmente, ao se tratar de resíduos industriais perigosos, e cumpre com o objetivo de suprir a necessidade nutricional do solo por meio de um material secundário, sendo estes, portanto, em consonância com os demais, os objetivos principais do trabalho.

3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS

3.1. Importância da caracterização dos resíduos galvânicos

Os resíduos galvânicos apresentam características diferentes conforme a especificidade do processo produtivo. Dos principais processos galvânicos, a saber: zincagem eletrolítica, cromação e douração/prateação, os resíduos gerados nas empresas galvânicas de bijuterias/folheados, que executam o processo de douração/prateação, apresentam requisitos relevantes que merecem atenção.

Os processos de zincagem e cromação geram resíduos com presença de cromo em sua composição. Já o processo de douração/prateação gera resíduos isentos deste metal, que é considerado altamente tóxico e carcinogênico¹⁵. Isto ocorre, pois a camada final depositada nas peças de bijuteria é de ouro ou prata, enquanto as peças cromadas recebem revestimento final de cromo metálico e as peças zincadas recebem uma camada final de dicromato. As bijuterias geralmente são revestidas com uma primeira camada de cobre (da ordem de 2 μm a 10 μm), depois de níquel (da ordem de 2 μm a 10 μm) e, por fim, uma fina camada de ouro (da ordem de 0,1 μm a 0,5 μm) ou de prata (da ordem de 2 μm a 10 μm), por meio da imersão em banhos eletroquímicos. Todo ouro e toda prata presente nas soluções de lavagem das peças são recuperados para serem reutilizados no próprio processo produtivo e, desta forma, o resíduo gerado é rico principalmente em cobre e níquel, com presença de zinco proveniente da composição das bijuterias que geralmente são de latão.

A composição dos banhos utilizados nas empresas de douração/prateação é altamente perigosa e, por isso, o ambiente de uma galvanoplastia é muito insalubre. São utilizados ácidos e bases fortes, cianeto e metais potencialmente tóxicos. As peças são imersas na sequência de banhos mencionada na Tabela 2, levando em consideração que como camada final é aplicado banho de ouro ou de prata e não ambos.

Tabela 2. Composição aproximada dos banhos galvânicos das empresas de douração/prateação^j

Solução	Composição aproximada
Desengraxante químico	60 a 80 g L ⁻¹ de NaOH (em alguns casos, com cerca de 20 a 40 g L ⁻¹ de NaCN e outras substâncias em menores proporções como metassilicatos e carbonatos)
Desengraxante eletrolítico	
Ativação ácida	H ₂ SO ₄ (10% v/v)
Banho de cobre alcalino	40 g L ⁻¹ de CuCN, 55 g L ⁻¹ de NaCN e 10 g L ⁻¹ de NaOH
Banho de cobre ácido	220 g L ⁻¹ de CuSO ₄ .5H ₂ O e 60 g L ⁻¹ de H ₂ SO ₄
Banho de níquel brilhante tipo <i>Watts</i>	250 g L ⁻¹ de NiSO ₄ .6H ₂ O, 50 g L ⁻¹ de NiCl ₂ e 45 g L ⁻¹ de H ₃ BO ₃
Banho de pré-ouro	0,7 g L ⁻¹ de AuCN e 4 g L ⁻¹ de KCN
Banho de ouro folheação	4 g L ⁻¹ de AuCN, 90 g L ⁻¹ de CuCN e 25 g L ⁻¹ de KCN
Banho de ouro-cor	0,7 g L ⁻¹ de AuCN e 4 g L ⁻¹ de KCN (podendo variar de acordo com a cor que se quer obter - rosê, champagne etc)
Banho de pré-prata	7 g L ⁻¹ de AgCN e 70 g L ⁻¹ de KCN
Banho de prata	55 g L ⁻¹ de AgCN, 130 g L ⁻¹ de KCN e 5 g L ⁻¹ de NaOH

Entre cada banho, as peças são imersas em tanques de lavagens e são estas soluções que são encaminhadas para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Durante o tratamento, os efeitos dos ácidos e bases fortes são neutralizados, o cianeto é oxidado a cianato, que é cerca de cem vezes menos tóxico que o cianeto¹⁶, e os metais se precipitam na forma de hidróxidos, mas podendo reagir com outros ânions presentes no lodo, formando sulfatos, carbonatos, óxidos ou mesmo outras conformações mais complexas.

Como cobre e níquel são majoritários nesse processo e ao mesmo tempo são micronutrientes necessários às plantas, optou-se pela utilização deste resíduo no trabalho, em detrimento aos outros que possuem cromo.

Apesar da similaridade entre os processos galvânicos de cada empresa de douração/prateação, cada resíduo galvânico apresenta característica própria, portanto, análises químicas e físico-químicas se fizeram necessárias para a devida caracterização, com o objetivo de extrair as potencialidades para uso agrônômico e evitar o uso de componentes prejudiciais.

^j Composição obtida nas próprias empresas de galvanoplastia, baseadas nas recomendações dos fornecedores.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Reagentes, soluções e instrumentação

Água desmineralizada preparada por sistema de osmose reversa (condutividade $< 1 \mu\text{S cm}^{-1}$) foi utilizada em todos os experimentos. Todos os reagentes possuíam grau de pureza para análise (P.A.). Para as análises em ICP OES, soluções de calibração para os metais B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, S e Zn, foram preparadas entre as concentrações de 0,0 e 1,0 mg L⁻¹ e para os metais Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn e Na, entre as concentrações de 0,0 e 5,0 mg L⁻¹. Para as análises em FAAS, as soluções de calibração de Cu foram preparadas entre as concentrações de 0,1 e 10,0 mg L⁻¹ e para o Ni, entre as concentrações de 0,1 e 12,0 mg L⁻¹.

Para as análises químicas, foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Óptica Indutivamente Acoplado a Plasma de Argônio (ICP OES), Thermo Scientific, iCAP 6300 duo, e um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomização em Chama (FAAS), Agilent, FS240 (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros instrumentais do ICP OES e FAAS

ICP OES		FAAS	
Parâmetro	Resposta	Parâmetro	Resposta
Atmosfera	Argônio	Atmosfera	Ar comprimido/acetileno
Potência	1,15 kW	Fluxo de ar	13,5 L min ⁻¹
Fluxo de gás do nebulizador	0,7 L min ⁻¹	Fluxo de acetileno	2,0 L min ⁻¹
Fluxo auxiliar	0,50 L min ⁻¹	Corrente	5,0 mA
Padrão interno	Ítrio	-	-
Velocidade da bobina	50 rpm	-	-

Forno de micro-ondas (Milestone, Ethos One), e frascos de alta pressão de TFA, foram usados para a digestão dos resíduos galvânicos.

Para a caracterização físico-química, foi utilizado um Difrátômetro de raios X (DRX), PANalytical, X'Pert PRO, com detector X'Celerator (Tabela 4).

Tabela 4. Parâmetros instrumentais do DRX

DRX			
Parâmetro	Parâmetro	Resposta	Resposta
Tubo	Cu	Faixa angular	4-90°
Corrente	40 mA	Passo	0,02°2 θ
Voltagem	45 kV	Tempo	200 s/passos
Filtro de radiação	K β de níquel	Monocromador	Com monocromador

3.2.2. Coleta, preparo da amostra e caracterização dos resíduos galvânicos

Resíduos galvânicos foram coletados em seis empresas de galvanoplastia na cidade de Limeira-SP (o maior polo de indústrias de folheados/bijuterias do Brasil), e nomeados de 1 a 6. As empresas 1, 3, 4, 5 e 6 apresentavam Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) convencional, por meio da precipitação dos metais com NaOH ou cal hidratada, com utilização de polieletrólitos para a floculação, decantação e disposição do lodo em leitos de secagem ou filtros-prensa, para a eliminação do excesso de água. A empresa 2 utilizava um equipamento pressurizado que recebia o efluente do processo produtivo e promovia a vaporização da água e posteriormente sua condensação, sendo coletada purificada em outro recipiente (como num processo de destilação), mantendo no recipiente principal uma solução concentrada dos metais.

Os resíduos estavam armazenados em bombonas plásticas ou tambores de aço e porções amostrais foram coletadas utilizando uma pá de jardinagem em pontos aleatórios, distribuídos verticalmente e radialmente para que fossem representativos do todo. Massas de aproximadamente 1 kg foram coletadas em cada empresa e os materiais foram acondicionados em sacos plásticos e identificados. Posteriormente, foram secos em estufa a 60°C, moídos em moinho de facas (Marconi, MA340) e armazenados em frascos de vidro. Posteriormente, por meio de peneiramento, com auxílio de um agitador mecânico de peneiras, foram separadas as frações menores que 508 μ m para as análises.

Para a determinação dos teores pseudototais dos metais, 0,5000 g das amostras de resíduos foram preparadas conforme procedimento EPA 3051a (USEPA, 2007)³¹, em forno micro-ondas com frascos de alta pressão.

A solução extratora foi composta por uma mistura de HNO_3 (9 mL) e HCl (3 mL), ambos concentrados.

O programa de aquecimento consistiu de rampa de aquecimento de 175°C por 5,5 min e patamar de 175°C por 4,5 min. Cada amostra foi determinada em triplicata e uma amostra em branco foi conduzida a cada rodada de digestão. O produto solubilizado foi filtrado, diluído para o volume de 100 mL, e os elementos foram determinados por ICP OES e FAAS.

Para as análises por DRX, as amostras de resíduos foram colocadas em acessórios de aço inoxidável para a formação das pastilhas de análise e em seguida levadas ao equipamento para a realização das leituras.

Para avaliar a perda de massa, um resíduo galvânico experimental, que não os seis tratados nesta tese, foi utilizado e massas de 1,0000 g de amostra (em duplicata), foram transferidas para cadinhos de porcelana previamente “pesados” e aquecidas em mufla a 400°C e 800°C , por 1 h em cada temperatura. A massa do cadinho frio foi determinada após cada tratamento térmico, e por diferença da massa inicial foi possível calcular a porcentagem de massa perdida.

Utilizando o mesmo resíduo experimental, o ensaio de higroscopicidade realizado foi baseado no procedimento proposto por Alcarde (1992)³², e consistiu em monitorar o ganho de massa por meio de umidade. Massas de 1,0000 g de resíduo, previamente secas em estufa, foram colocadas em cadinho e acondicionadas dentro de dessecador de 250 mm de diâmetro com 100 mL de solução de H_2SO_4 $2,45 \text{ mol L}^{-1}$, que proporciona umidade relativa de 89%, e os ganhos de massa foram monitorados nos tempos de 0, 3, 6, 12, 24, 48 e 120 h. O ensaio foi realizado em duplicata e, para comparação, também foi realizado com exposição do resíduo ao ar livre, dentro do laboratório, com o objetivo de medir a porcentagem de umidade obtida.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Caracterização química dos resíduos galvânicos

Os resíduos galvânicos, após passarem pela ETE, apresentam aspecto pastoso e por isto são chamados de lama ou lodo. Após secos, apresentam aspectos aglomerados e quebradiços. Os seis resíduos, após etapa de secagem prévia à temperatura ambiente, estão mostrados na Figura 1 e pela diferença de

cores é possível observar que cada um tem sua particularidade apesar de serem provenientes do mesmo processo produtivo.

Figura 1. Aspectos dos resíduos galvânicos do setor de folheados coletados em Limeira-SP



Os teores pseudototais dos elementos, determinados por ICP OES e FAAS, após digestão ácida (EPA 3051a), estão apresentados na Tabela 5. Os valores em negrito indicam os teores de cobre e níquel, focos deste estudo.

Tabela 5. Composição química dos resíduos galvânicos determinada pelo procedimento EPA 3051a

El.	Resultado (g kg ⁻¹)					
	Resíduo 1	Resíduo 2	Resíduo 3	Resíduo 4	Resíduo 5	Resíduo 6
Al	15,6 ± 0,2	0,67 ± 0,02	11,2 ± 0,1	4,68 ± 0,04	24,2 ± 0,3	13,6 ± 0,1
B	0,172 ± 0,001	0,78 ± 0,02	11,2 ± 0,1	0,122 ± 0,005	0,37 ± 0,01	0,08 ± 0,01
Ba	7,4 ± 0,4	0,97 ± 0,03	*	0,58 ± 0,08	2,9 ± 0,2	3,84 ± 0,03
Ca	7,42 ± 0,04	0,19 ± 0,03	10,8 ± 0,1	16,8 ± 0,3	2,29 ± 0,03	44,3 ± 0,1
Cd	1,48 ± 0,03	0,073 ± 0,006	0,027 ± 0,001	0,333 ± 0,005	0,108 ± 0,001	0,028 ± 0,001
Co	0,0083 ± 0,0004	0,043 ± 0,003	0,0005 ± 0,0003	0,0093 ± 0,0002	0,037 ± 0,001	*
Cr	0,178 ± 0,001	0,203 ± 0,006	0,56 ± 0,04	0,160 ± 0,003	0,020 ± 0,001	0,015 ± 0,002
Cu**	157,6 ± 2,3	272,8 ± 1,8	21,9 ± 0,1	348,2 ± 9,1	172,8 ± 1,3	31,5 ± 0,2
Fe	2,04 ± 0,04	2,24 ± 0,05	20,9 ± 0,2	3,7 ± 0,1	0,9 ± 0,2	24,9 ± 0,3
K	2,96 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,43 ± 0,02	2,56 ± 0,05	0,302 ± 0,001	0,17 ± 0,03
Mg	1,912 ± 0,008	0,06 ± 0,01	1,14 ± 0,04	13,1 ± 0,2	2,63 ± 0,01	1,216 ± 0,002
Mn	0,117 ± 0,001	0,33 ± 0,01	0,078 ± 0,001	0,46 ± 0,01	1,18 ± 0,02	0,100 ± 0,002
Mo	*	0,005 ± 0,001	*	0,0210 ± 0,0005	*	*
Na	22,1 ± 0,1	5,3 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,87 ± 0,05	0,91 ± 0,04	4,23 ± 0,04
Ni**	40,4 ± 0,1	57,4 ± 0,1	10,4 ± 0,1	0,065 ± 0,002	96,6 ± 0,1	1,80 ± 0,02
Pb	1,56 ± 0,02	1,6 ± 0,1	0,11 ± 0,01	2,98 ± 0,05	0,432 ± 0,004	0,115 ± 0,001
S	5,7 ± 0,1	75 ± 2	12,1 ± 0,7	48 ± 1	13,7 ± 0,2	6,8 ± 0,1
Zn	5,17 ± 0,02	10,0 ± 0,5	6,2 ± 0,1	29,8 ± 0,5	3,07 ± 0,05	0,449 ± 0,005

El. = Elemento

* Valores abaixo do limite de quantificação do equipamento

** Resultados por FAAS

As análises químicas evidenciam que nos seis resíduos os teores de cobre e níquel são expressivos, variando de 2,19 a 34,8% (m/m) para cobre e de 0,007 a 9,66% (m/m) para níquel. O cobre é majoritário em todos, exceto no último, que apresenta teor de cálcio maior, e o níquel encontra-se em grandes proporções nos resíduos 1, 2, 5 e também no resíduo 3, apesar de ser similar aos teores de alumínio, boro, cálcio e enxofre. Os resíduos 4 e 6 apresentam baixa quantidade de níquel.

Comparando com as principais fontes de cobre e níquel utilizadas no mercado agrário como fertilizantes, conforme Tabela 6, nota-se que estes resíduos geram quantidades expressivas de cobre e níquel, mesmo sem qualquer tratamento, e considerando que se tratam de compostos que geralmente são descartados, podendo provocar significativas contaminações ao ambiente, tornam-se materiais interessantes para fins agrônômicos.

Tabela 6. Fontes de cobre e níquel como adubos²⁸

Fontes de cobre		Fontes de níquel	
Substância	% Cu (m/m)	Substância	% Ni (m/m)
Óxido cúprico (CuO)	75	Carbonato de níquel (NiCO ₃)	49
Covelita (CuS)	66	Cloreto de níquel hexaidratado (NiCl ₂ .6H ₂ O)	24
Malaquita [CuCO ₃ .Cu(OH) ₂]	57	Sulfato de níquel hexaidratado (NiSO ₄ .6H ₂ O)	22
Calcantita (CuSO ₄ .5H ₂ O)	25	Nitrato de níquel hexaidratado (NiNO ₃ .6H ₂ O)	20
Cloreto cúprico (CuCl ₂)	16	Fritas (silicatos)	variável
Quelado de cobre (Na ₂ Cu-EDTA)	13	Quelados	variável
Lodo de esgoto	0,04-1,0	Lodo de esgoto	0,03-0,04 ²⁹

Nos resíduos analisados, o teor de enxofre também é significativo (entre 0,57 e 7,5%), demonstrando que podem estar ordenados na forma de sulfatos, mas também na forma de carbonatos, hidróxidos ou óxidos, por meio de uma recombinação no lodo, que ainda possui forma aquosa antes de passar pelo processo de secagem.

Dos 6 macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) e 10 micronutrientes (B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se e Zn) necessários às plantas, nestas análises foram encontradas maiores ou menores proporções de 4 elementos que se adequam à primeira condição (K, Ca, Mg e S) e 6 elementos que se adequam à segunda

condição (B, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn), evidenciando sua elevada potencialidade em serem utilizados como insumo agrícola. Cobalto e molibdênio foram encontrados em quantidades muito baixas. Juntamente com estes se encontram os elementos Cd, Cr e Pb, mas, no geral, em pequenas proporções, indicando que os resíduos do setor de bijuterias apresentam baixo risco ambiental. A maior quantidade de Pb em relação à Cd e Cr é justificada por sua presença no material base de algumas peças, cuja composição é de uma liga de SnPb, chamada de liga baixa fusão. As peças mais usadas neste segmento são de latão (CuZn), zamak (praticamente Zn) e liga baixa fusão (SnPb), pois possuem pontos de fusão não tão elevados, sendo mais fáceis de moldar, e seu descarte nos tambores onde se armazena o lodo galvânico faz aumentar o teor destes elementos no resíduo final.

3.3.2. Caracterização físico-química dos resíduos galvânicos

As análises por DRX apresentaram as principais composições estruturais dos resíduos e por suas características se assemelharem às substâncias amorfas, somente foi possível detectar as substâncias com formações cristalinas mais definidas, conforme Tabela 7.

Tabela 7. Resultados dos compostos identificados por DRX

Resíduo	Compostos			
	Nome	Fórmula química	Ficha de padrão de difração*	
			PDF 2*	Nome*
1	Sulfato de bário	BaSO ₄	01-083-2053	Barita
	Óxido de cobre	CuO	01-080-1268	Óxido de cobre
2	Hidróxido sulfato de cobre	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	01-087-0454	Brochantita
	Sulfato de bário	BaSO ₄	01-083-2053	Barita
	Sulfato de zinco monoidratado	ZnSO ₄ .H ₂ O	00-001-0621	Sulfato de zinco monoidratado
3	Sulfato de bário	BaSO ₄	01-083-2053	Barita
4	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	01-081-2027	Calcita, syn
5	Sulfato de bário	BaSO ₄	01-083-2053	Barita
	Óxido de cobre	CuO	01-080-1268	Óxido de cobre
6	Sulfato de bário	BaSO ₄	01-083-2053	Barita
	Carbonato de cálcio	CaCO ₃	01-081-2027	Calcita, syn

*ICDD PDF-2, versão 200333

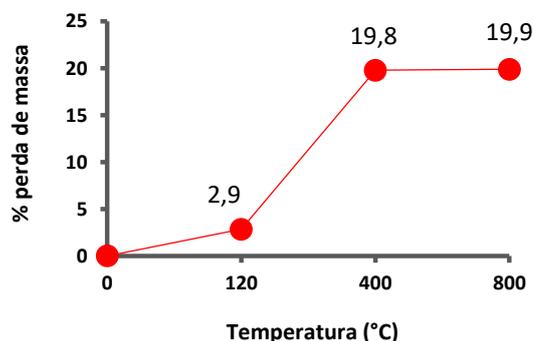
A presença de compostos com enxofre (sulfatos) e cobre confirmam os elevados teores destes elementos nas análises químicas e a presença de cálcio é justificada por sua utilização na forma de cal durante o tratamento dos efluentes.

Os compostos BaSO_4 , CuO , $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e CaCO_3 são pouco solúveis em água e puderam ser detectados por apresentarem cristalinidades bem definidas, com todos os picos compatíveis aos padrões estabelecidos para estas substâncias no banco de dados. Mas isto não significa que não existam outros rearranjos estruturais como sulfetos, carbonatos, hidróxidos e óxidos, bem como alguns solúveis, como nitratos, sulfatos e cloretos de cobre, níquel e outros metais, recristalizados a partir da saída da água durante a secagem, sendo úteis para a geração de Cu^{2+} e Ni^{2+} para as plantas, se aplicados como adubos. A característica amorfa do resíduo faz com que substâncias menos comuns sejam formadas, como é o caso da brochantita.

O ensaio de perda de massa foi realizado num resíduo experimental, que não os seis tratados nesta tese, para avaliar a porcentagem de umidade e de compostos orgânicos fracamente ligados, bem como estimar os rearranjos estruturais com o aumento da temperatura.

Conforme Figura 2, os resultados obtidos mostraram que a perda de massa foi de 2,9%, 16,9% e 0,1%, respectivamente, para 120, 400 e 800°C.

Figura 2. Porcentagem de perda de massa - resíduo galvânico experimental



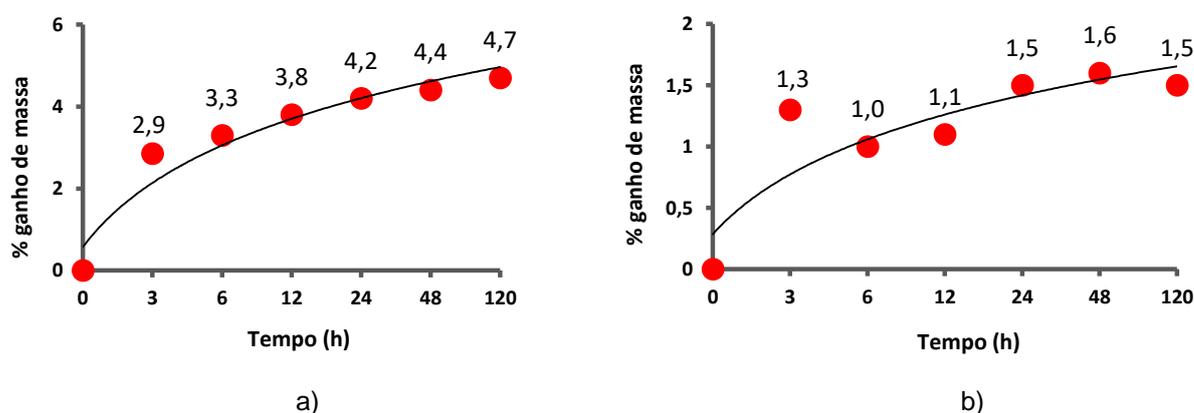
As perdas até 100°C podem ser associadas a água livre ou umidade. Pelos dados da literatura³⁴, em aproximadamente 180°C tem-se a desidratação de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formando CaSO_4 anidro, que se mantém desidratado até aproximadamente 1000°C e depois se decompõe. Em torno de 250°C ocorre a

decomposição de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, formando CuO e NiO . Até 400°C geralmente tem-se a decomposição dos compostos orgânicos presentes. Acima de 400°C os óxidos podem ser reordenados em outros óxidos envolvendo mais de um metal, como, por exemplo, NiCr_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, CuCrO_2 , $\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}^{17}$ e este rearranjo ocorre com pequena perda de massa, como verificado no gráfico (Figura 2).

Para os resíduos galvânicos em geral, estima-se que haja evaporação da água de umidade até 100°C , saída da água estrutural (dos sais hidratados) e da matéria orgânica entre 100°C e 400°C , gerando a maior perda de massa, e que se aquecidos a altas temperaturas se rearranjarão principalmente na forma de óxidos. Isto demonstra que o próprio aquecimento deste material poderia ser encarado como um tratamento de tal forma a obter um composto provavelmente rico em óxido de cobre e óxido de níquel, uma vez que estes elementos são majoritários na composição original.

Como a intenção da utilização final do resíduo galvânico é como fonte de micronutrientes, a higroscopicidade da amostra é um fator importante, pois influencia parâmetros como solubilidade, atividade biológica e aplicação em campo. Nos resultados obtidos (Figura 3), observa-se que a absorção foi menor que 5% (m/m), após 120 h.

Figura 3. Porcentagem de ganho de massa após exposição do resíduo galvânico experimental: a) a ambiente com umidade elevada controlada; b) a ambiente aberto



Em sistema fechado observa-se que o ganho de massa foi crescente, chegando a aproximadamente 5% (m/m) após 120 h. Em ambiente aberto a absorção de água variou de 1,0 a 1,6% no mesmo intervalo de tempo, e a perda de

massa observada após 3 h deve-se principalmente à umidade atmosférica. Os dados da umidade relativa do ar foram pesquisados (SIGAM)³⁵ (Tabela 8), para verificar sua influência nos resultados.

Tabela 8. Umidade relativa do ar (Piracicaba-SP) - 04/12/2013 a 09/12/2013³⁵

Data	Dia da semana	Horas de ensaio	Umidade relativa do ar (Piracicaba)	Varição de massa no resíduo em relação ao valor anterior (pontos percentuais)
04/12/2013	Quarta-feira	0	31%	0,0
		3		+ 1,3
		6		- 0,3
		12		+ 0,1
05/12/2013	Quinta-feira	24	38%	+ 0,4
06/12/2013	Sexta-feira	48	44%	+ 0,1
07/12/2013	Sábado	72	53%	-
08/12/2013	Domingo	96	55%	-
09/12/2013	Segunda-feira	120	48%	- 0,1

Os resultados demonstram pouca diferença na umidade relativa do ar nos dias do ensaio e aparentemente não há uma correlação das variações de massa com tais valores, mesmo porque não houve diferença significativa na ordem de grandeza das variações de massa obtidas. Com isto, pode-se concluir que o resíduo galvânico é pouco higroscópico, apresentando vantagem na transformação em pó para aplicações agrícolas.

4. SOLUBILIDADE DE COBRE E NÍQUEL EM FASE AQUOSA

4.1. Considerações sobre a solubilidade de Cu e Ni em fase aquosa

Os conceitos químicos de solubilidade de sólidos iônicos em água evidenciam se determinada substância estará na forma iônica ou precipitada, o que é essencial para verificar sua disponibilidade para as plantas.

As plantas só absorvem os componentes solúveis, não só em água, mas em ácidos ou pelas reações de oxirredução e complexação. A fase líquida do solo é aquosa e contribui para o fornecimento dos elementos prontamente disponíveis, que justamente se apresentam na forma iônica. Desta forma, é de extrema importância conhecer a solubilidade de sais, bases e óxidos em água e esta está apresentada na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9. Solubilidade dos compostos iônicos em água^{36;37;38}

SOLÚVEIS	Exceções (não solúveis)	INSOLÚVEIS	Exceções (solúveis)
Todos os sais e hidróxidos de metais alcalinos (principalmente Na ⁺ e K ⁺) e de amônio (NH ₄ ⁺)	-	Sais de: Sulfeto (S ²⁻)	Metais alcalinos, alcalinoterrosos e NH ₄ ⁺
Sais de: Nitrato (NO ₃ ⁻); Clorato (ClO ₃ ⁻); Perclorato (ClO ₄ ⁻); Acetato (H ₃ CCOO ⁻)	-	Sais de: Carbonato (CO ₃ ²⁻); Fosfato (PO ₄ ³⁻); Cromato (CrO ₄ ²⁻); Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻)	Metais alcalinos e NH ₄ ⁺
Sais de: Cloreto (Cl ⁻); Brometo (Br ⁻); Iodeto (I ⁻)	Ag ⁺ , Pb ²⁺ e Hg ₂ ²⁺	Hidróxidos (OH ⁻)	Metais alcalinos e NH ₄ ⁺
Sais de: Fluoreto (F ⁻)	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺	Óxidos (O ²⁻)	Metais alcalinos e alcalinoterrosos (reagem com água formando hidróxidos)
Sais de: Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ e Hg ₂ ²⁺		

Nota: Não há substâncias completamente insolúveis. Nestes há pequena dissociação, originando maus eletrólitos.

Para os metais cobre e níquel, levando em conta estas classes de substâncias, os compostos iônicos que seriam diretamente solúveis em água, tomando como base as espécies mais comuns, Cu(II) e Ni(II), seriam: Cu(NO₃)₂,

$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, CuCl_2 , CuBr_2 , CuI_2 , CuF_2 e CuSO_4 e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 , NiF_2 e NiSO_4 .

No entanto, outras substâncias solúveis podem ser formadas com cobre e níquel, de tal forma a serem aproveitadas pelas plantas. Além da presença dos próprios íons Cu^{2+} e Ni^{2+} provenientes de sua solubilidade em água ou pelas reações de troca iônica e oxirredução no solo, as reações de complexação são importantes, pois podem formar complexos solúveis. Ao longo do tempo, diversas maneiras analíticas de avaliar a disponibilidade de micronutrientes em solos foram estudadas e uma das primeiras menções data de 1950, utilizando HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para extrair cobre e zinco³⁹.

Atualmente, para cobre, considera-se disponível, além do contido na solução do solo, o "lábil" que é medido por ICP MS, removido por agentes quelantes (EDTA, DTPA), extraído por resina trocadora de íons ou soluções ácidas diluídas, que corresponde ao Cu da solução do solo e mais parcela do adsorvido²⁸.

Para níquel, vários extratores têm sido usados para avaliar a disponibilidade, como: ácidos fracos, sais neutros e agentes quelatizantes. Valadares et al. (1983)^{28;40}, mostraram que o Ni extraído pelo DTPA se relaciona bem com o adicionado ao solo e absorvido pela planta.

A disponibilidade de Cu e Ni é inversamente relacionada com o pH, ou seja, será tanto maior, quanto menor o pH. Sendo assim, soluções ácidas são eficientes para manter Cu e Ni na forma iônica, porém, o pH dos solos encontra-se numa região entre 5 e 6 e os agentes extratores mais eficientes são, portanto, os complexantes, como os ácidos diluídos (incluindo, por exemplo, a solução de Mehlich 1, composta por HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$) e o extrator DTPA pH 7,3 proposto por Lindsay e Norvell (1978)^{28;41}.

4.2. Materiais e métodos

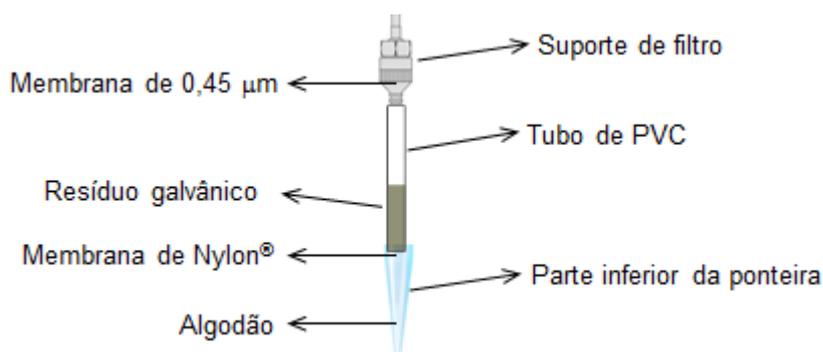
4.2.1. Ensaio de solubilidade de Cu e Ni em fase aquosa

A solubilidade de cobre e níquel dos resíduos galvânicos foi determinada por extração dinâmica utilizando um sistema em fluxo acoplado a uma coluna de extração contendo a amostra, utilizando bomba peristáltica (Ismatec, IPC8). A solubilização foi monitorada pela concentração dos metais removidos por água,

soluções ácidas e um complexante, utilizando valores baixos de massa (50 mg) e vazão (2 mL min^{-1}) para que a condição de leito fluidizado fosse estabelecida.

As colunas foram preparadas pela junção de tubos de PVC transparentes de 5 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno com a parte inferior de ponteiros de pipeta automática de 1 mL (Figura 4), acrescentando-se uma membrana de Nylon® na parte inferior do tubo para acomodar o resíduo e um pequeno pedaço de algodão no interior da ponteira para evitar a perda de material, caso passasse pela membrana de Nylon®. Como o fluxo percorreria o caminho ascendente, na parte superior da coluna, um suporte de filtro (Millipore, Swinnex) foi acoplado, utilizando uma membrana de éster de celulose de $0,45 \mu\text{m}$ para promover a passagem do metal solubilizado e reter as partículas não solubilizadas.

Figura 4. Coluna de leito fluidizado montada para o experimento



As soluções extratoras utilizadas foram: para o primeiro ensaio, água ultrapura, H_2SO_4 (pH 4) e H_2SO_4 (pH 2) e, para o segundo ensaio, água ultrapura e DTPA 5 mmol L^{-1} (pH 7,3).

O ensaio foi realizado sob agitação, utilizando um agitador vibratório (*homemade*), para proporcionar melhor interação da amostra com a solução, favorecendo desta forma a extração (Figura 5). As alíquotas solubilizadas foram coletadas em tubos de ensaio de fundo arredondado de 5 mL, realizando quatro coletas para cada solução extratora, de modo sequencial (Figura 6). Em cada extração, o tempo utilizado foi de 120 s e, portanto, foram coletados 4 mL de amostra em cada tubo, cujas massas foram medidas e, posteriormente, analisadas por FAAS.

Figura 5. Sistema de agitação (*homemade*) para o experimento de extração em fluxo

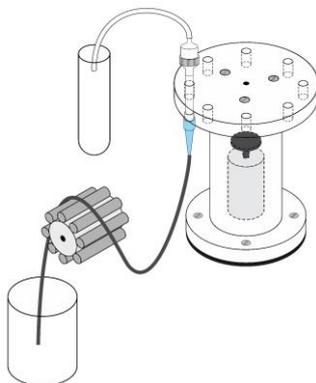
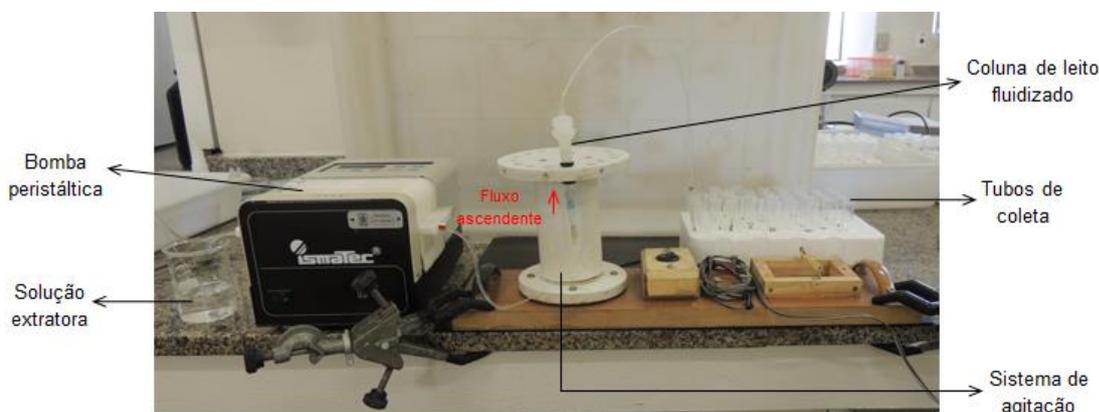


Figura 6. Sistema em fluxo com coluna de leito fluidizado montado para o experimento



4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Avaliação da solubilidade de Cu e Ni em fase aquosa

O estudo da solubilidade em soluções aquosas, ácidas e complexantes é importante para entender a reatividade dos resíduos galvânicos com o meio reacional. A capacidade de prever a solubilidade é importante para compreender posteriormente parâmetros como: frações biodisponíveis, adsorções e influência dos exsudados das plantas.

O estudo foi realizado de forma sistematizada, em modo sequencial, utilizando água e na sequência H_2SO_4 (pH 4 e 2) como soluções extratoras no primeiro ensaio (Figura 7) e água e na sequência DTPA 5 mmol L^{-1} como agente complexante no segundo ensaio em fluxo com coluna de leito fluidizado (Figura 8).

Figura 7. Extração de Cu e Ni em fluxo, por coluna de leito fluidizado - Ensaio 1 (água; H₂SO₄ pH 4; H₂SO₄ pH 2): à esquerda (Cu) - a) R1; c) R2; e) R3; g) R4; i) R5; k) R6 e à direita (Ni) - b) R1; d) R2; f) R3; h) R4; j) R5; l) R6

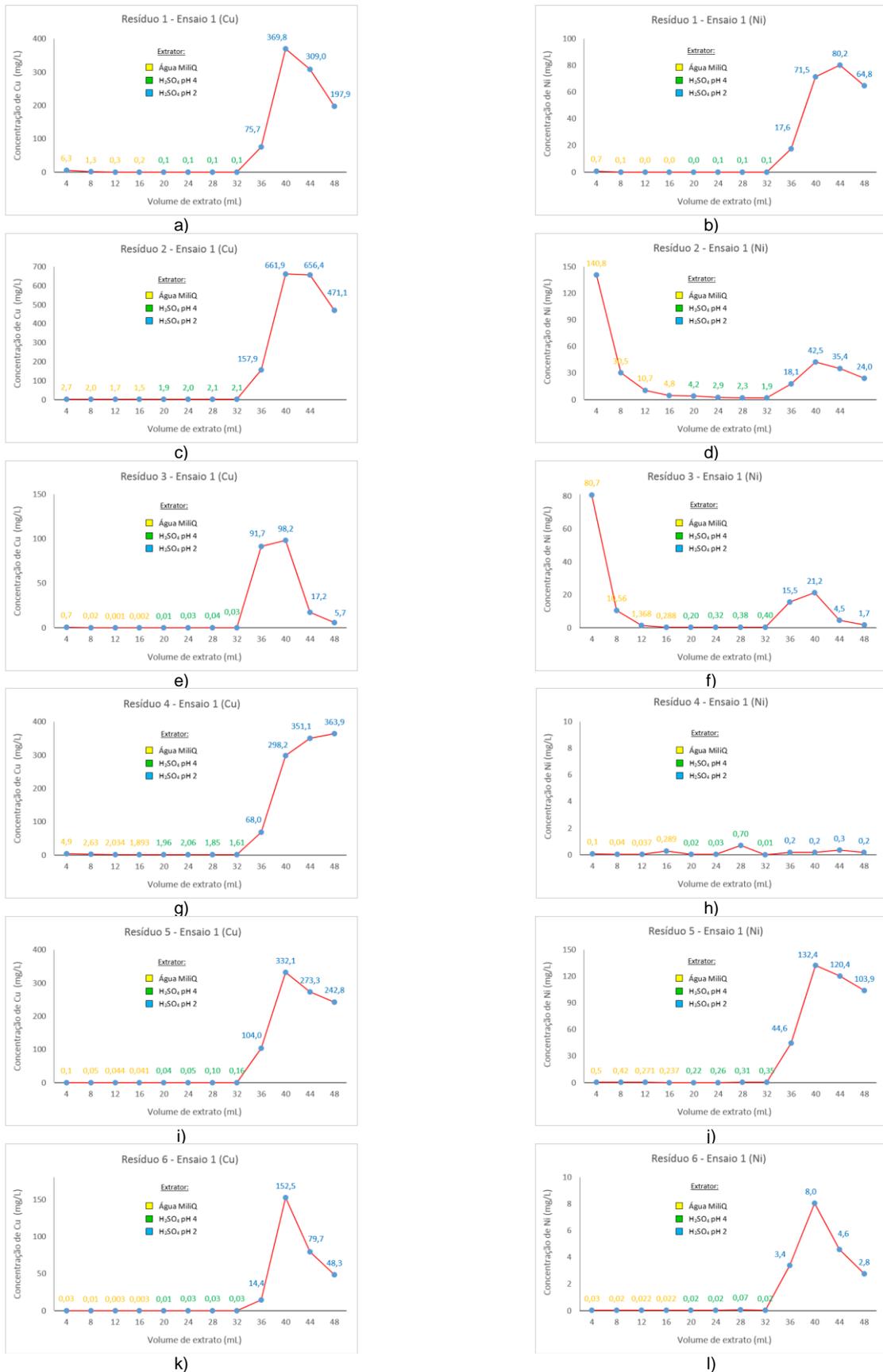
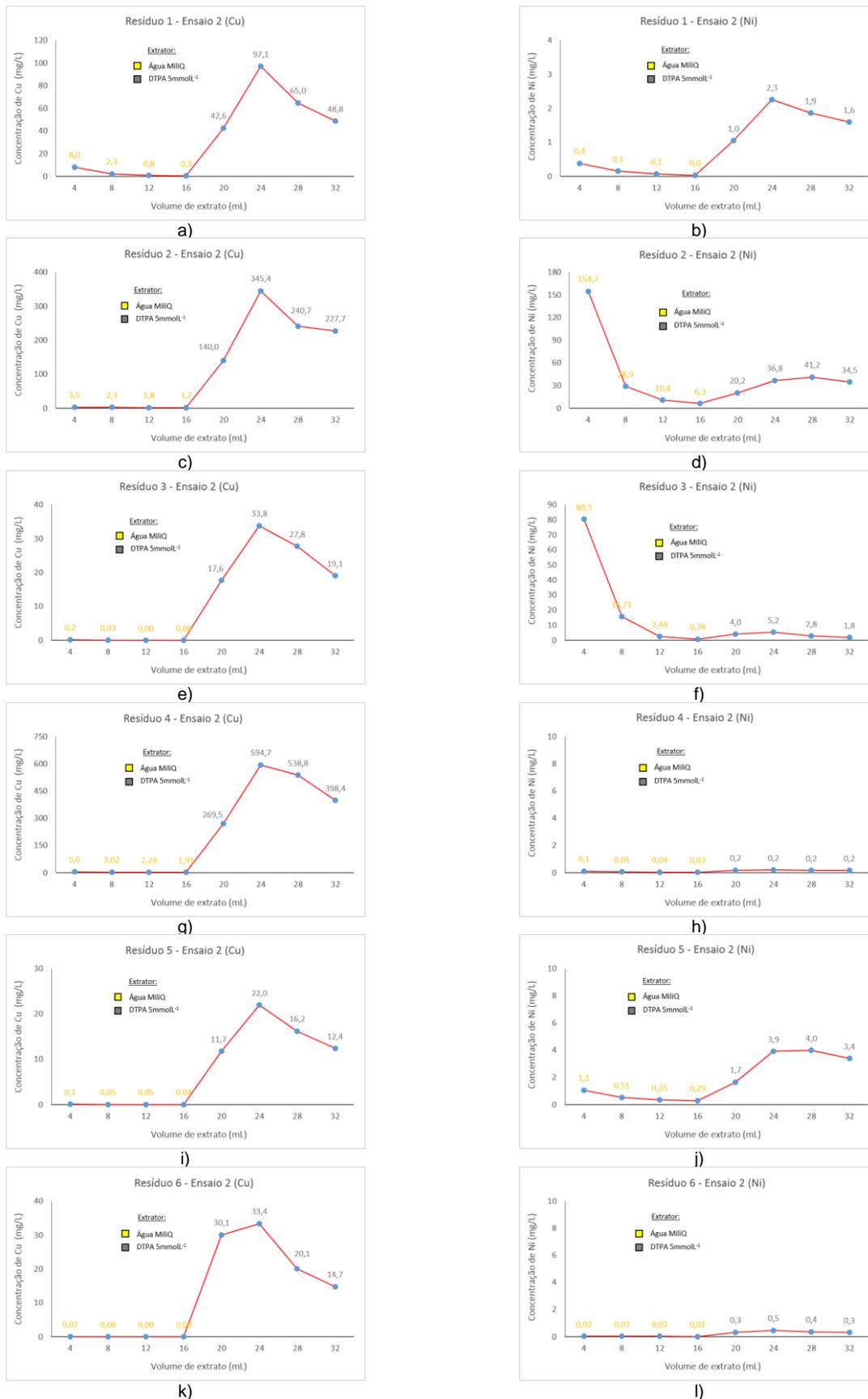


Figura 8. Extração de Cu e Ni em fluxo, por coluna de leito fluidizado - Ensaio 2 (água; DTPA 5 mmol L⁻¹): à esquerda (Cu) - a) R1; c) R2; e) R3; g) R4; i) R5; k) R6 e à direita (Ni) - b) R1; d) R2; f) R3; h) R4; j) R5; l) R6



Na maioria dos resultados, o cobre e o níquel são extraídos somente pelo extrator de H₂SO₄ (pH 2), evidenciando sua elevada solubilidade em meio expressivamente ácido. Para o cobre, a solubilidade em água é baixa, no entanto, na extração de Ni para os resíduos 2 e 3, a primeira alíquota de água já extraiu a maior parcela, indicando possivelmente a presença de um ou mais dos compostos Ni(NO₃)₂, Ni(ClO₃)₂, Ni(ClO₄)₂, Ni(H₃CCOO)₂, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂, NiF₂, NiSO₄, que são solúveis em água, sendo mais prováveis NiCl₂ e NiSO₄, pela composição dos banhos galvânicos. Para o resíduo 4, não houve extração de Ni em grandes proporções com nenhum dos extratores, porque a quantidade de Ni neste resíduo é baixa em relação aos demais (65 mg kg⁻¹).

No segundo ensaio, observou-se que o complexante DTPA 5 mmol L⁻¹ também extraiu Cu e Ni, porém, em proporções menores que as extraídas por H₂SO₄ (pH 2), estabelecendo coerência com os resultados obtidos para solos em geral, uma vez que DTPA extrai as frações disponíveis enquanto a solução de H₂SO₄ numa condição de pH 2 pode extrair inclusive o que não é disponível. Para a extração de Ni nos resíduos 2 e 3, o mesmo fenômeno foi observado, no qual a primeira alíquota de água já extraiu a maior parcela deste elemento, tornando estes resíduos interessantes para o preparo de fertilizantes em meio aquoso. Para o resíduo 4, o complexo de cobre formado com DTPA foi mais eficaz em relação à quantidade extraída com H₂SO₄ (pH 2) e, para o níquel, novamente não houve extração em grandes proporções, devido à baixa quantidade de Ni neste resíduo.

As quantidades de Cu e Ni presentes nas alíquotas solubilizadas e nos resíduos utilizados para os ensaios foram calculadas, com o objetivo de avaliar as porcentagens extraídas (Tabelas 10 e 11).

Tabela 10. Porcentagem de cobre solubilizado nos ensaios em fluxo

Ensaio	Extrator	Quantidade solubilizada de cobre (%)					
		Resíduo 1	Resíduo 2	Resíduo 3	Resíduo 4	Resíduo 5	Resíduo 6
1	Água	0,4	0,2	0,3	0,3	0,01	0,01
	H ₂ SO ₄ pH 4	0,2	0,3	0,04	0,2	0,02	0,02
	H ₂ SO ₄ pH 2	52,0	62,1	81,4	26,9	46,8	80,0
	Total	52,6	62,6	81,7	27,4	46,8	80,0
2	Água	0,6	0,3	0,1	0,3	0,01	0,004
	DTPA 5 mmol L ⁻¹	12,3	26,7	35,4	38,1	2,7	24,1
	Total	12,9	26,9	35,5	38,4	2,7	24,1

Tabela 11. Porcentagem de níquel solubilizado nos ensaios em fluxo

Ensaio	Extrator	Quantidade solubilizada de níquel (%)					
		Resíduo 1	Resíduo 2	Resíduo 3	Resíduo 4	Resíduo 5	Resíduo 6
1	Água	0,2	27,2	74,8	*	0,12	0,42
	H ₂ SO ₄ pH 4	0,1	1,7	1,0	*	0,10	0,43
	H ₂ SO ₄ pH 2	49,6	18,1	33,5	*	35,2	88,3
	Total	49,9	47,0	109,3	*	35,5	89,2
2	Água	0,1	26,4	74,3	*	0,17	0,32
	DTPA 5 mmol L ⁻¹	1,3	17,4	10,4	*	1,0	6,3
	Total	1,4	43,8	84,6	*	1,2	6,6

* Resíduo praticamente sem níquel

Para o cobre, destacam-se os resíduos 3 e 6, que solubilizaram 80,7%, em média, somente pela ação do H₂SO₄ (pH 2), e os resíduos 3 e 4, que solubilizaram 36,7%, em média, somente pela ação do DTPA.

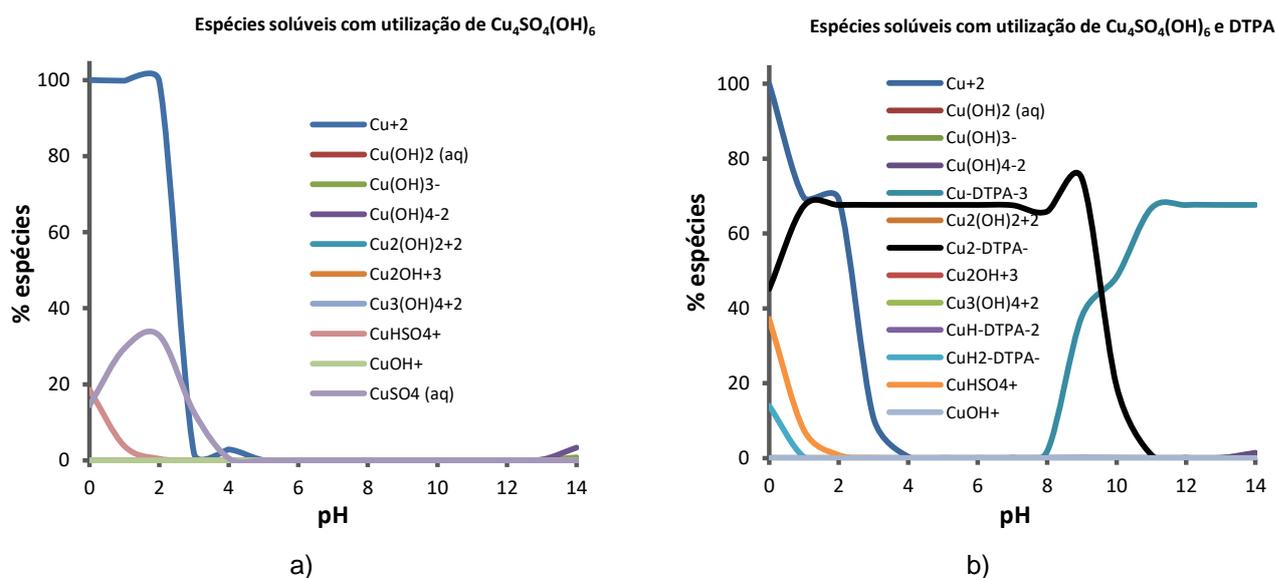
Para o níquel, destacam-se novamente os resíduos 2 e 3, que solubilizaram grande parte em água. As extrações com H₂SO₄ (pH 2) foram mais efetivas nos resíduos 1, 5 e 6. Com DTPA, os resíduos 1 e 5 solubilizaram mais que em água, em maiores proporções (Figura 8) e, em termos de quantidade de níquel, a solubilização foi maior para o resíduo 2, que possui elevada concentração de níquel no resíduo (57,4 g kg⁻¹), com a maior parcela sendo extraída na terceira alíquota (41,2 mg L⁻¹) (Figura 8d).

Os valores de pH em torno de 2 são condições não trabalhadas em solos, no entanto, durante o processo de solubilização, a influência de exsudados na região das raízes (geralmente ácidos orgânicos com peso molecular menor que 200 g mol⁻¹, como, por exemplo, ácido málico, oxálico, citrato, láctico) é fundamental para as plantas, pois permitem mobilizar nutrientes geralmente imobilizados devido à baixa solubilidade. Dependendo da condição a que a planta é exposta, como, por exemplo, com deficiência de fósforo ou ferro, a concentração destes exsudados é aumentada melhorando a eficiência de extração e, conseqüentemente, a nutrição da planta. E estes podem acidificar as regiões próximas às raízes, ou formar complexos e quelados solúveis, tornando os metais disponíveis às plantas²⁹.

Para entender em que conformação estrutural o cobre se encontrava nas frações mais solubilizadas, simulações foram realizadas utilizando o *software* de

equilíbrio químico Visual Minteq. Considerando que as espécies aniônicas presentes nos resíduos majoritariamente seriam SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , NO_3^- e pequenas quantidades de PO_4^{3-} e CO_3^{2-} , as simulações apontam que a grande maioria dos pares Cu e ânions citados deveria ser solubilizada em pH 4, não sendo condizente aos resultados empíricos. No entanto, uma estrutura, a de $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, denominada brochantita, apresentou resultado que explica o ensaio de solubilização. A brochantita solubiliza o cobre somente a valores de pH inferiores a 3,0 (Figura 9a). A simulação também foi realizada em DTPA e os resultados mostram que esta mesma substância seria solúvel em grande parte da faixa de pHs (Figura 9b).

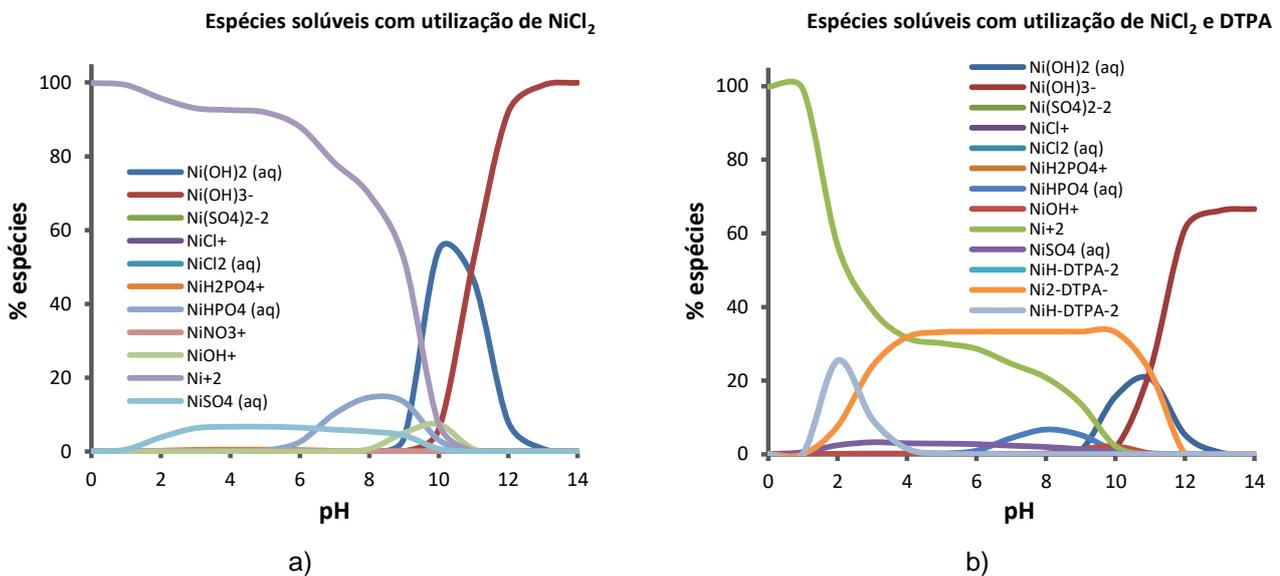
Figura 9. Gráfico de distribuição de espécies em função do pH da solubilização da brochantita [$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$]: a) em fase aquosa; b) com DTPA de sódio



Como verificado anteriormente, esta substância foi encontrada no resíduo 2 nas análises por DRX, porém, é importante mencionar que cronologicamente este ensaio de solubilidade e esta simulação foram realizadas antes da análise de DRX. E na difração, não foi forçada a ser encontrada. Realmente foi detectada como primeira opção, pelos picos obtidos no difratograma, confirmando sua presença e explicando a solubilização de Cu^{2+} somente em pH 2. É provável que esta substância também esteja presente nos demais resíduos, mas não foi detectada por não estar completamente cristalizada.

Para níquel, como apresentou solubilidade em água, suas conformações mais prováveis, frente às condições presentes nos resíduos galvânicos, seriam NiCl_2 , NiSO_4 ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Simulações foram feitas baseando-se em NiCl_2 para verificar em quais pHs haveria mais espécies em solução. Nota-se que em meio aquoso há a espécie Ni^{2+} até aproximadamente pH 7, quando intensifica sua diminuição de concentração até atingir pH 10 (Figura 10a), explicando o ensaio realizado, uma vez que o pH da água desmineralizada utilizada para o ensaio apresentava pH próximo a 7. A simulação também foi realizada em DTPA e os resultados mostram que esta mesma substância seria solúvel em grande parte da faixa de pHs, mas de forma menos intensa, como ocorreu nos ensaios de solubilização (Figura 10b).

Figura 10. Gráfico de distribuição de espécies em função do pH da solubilização de cloreto de níquel (NiCl_2): a) em fase aquosa; b) com DTPA de sódio



5. ADSORÇÃO E MOBILIDADE DE COBRE E NÍQUEL EM SOLOS

5.1. Considerações sobre a adsorção e mobilidade de Cu e Ni em solos

5.1.1. Adsorção específica e não específica

Os metais presentes nos solos podem ser provenientes dos processos geoquímicos naturais, denominados litogênicos, ou oriundos da ação humana, denominados antropogênicos²⁹.

Seja qual for a maneira de o elemento alcançar o solo, a composição total é de pouca valia para avaliar sua disponibilidade às plantas. A disponibilidade depende essencialmente de sua presença na solução do solo, que é governada principalmente por três tipos de reações químicas:

- precipitação/dissolução;
- oxirredução;
- complexação,

e por um fenômeno que pode ser considerado tanto químico como físico, dependendo da força da atração, que é a adsorção, podendo ser:

- adsorção química (quimissorção);
- adsorção física (fisissorção)²⁹.

A adsorção química ocorre por meio de uma ligação química entre o adsorvato (que pode ser o metal) e o adsorvente (que pode ser a superfície sólida). A adsorção física ocorre por interações de van der Waals entre ambos, que são fracas e sem ligação química, não alterando a composição química da substância adsorvida³⁶.

A adsorção é o processo mais importante relacionado à disponibilidade de nutrientes e elementos tóxicos às plantas, pois controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo. Diferentes mecanismos estão envolvidos neste processo, destacando-se:

- a) troca iônica (adsorção não específica), que se enquadra nas condições de adsorção física;
- b) adsorção específica, que se enquadra nas condições de adsorção química²⁹.

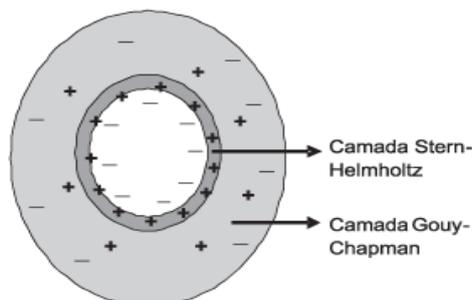
A troca iônica ocorre pela atração do cátion (carga positiva) com a superfície negativa proveniente dos coloides do solo compostos por argilominerais e óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês²⁹.

Nos argilominerais, as cargas negativas surgem durante o processo de intemperismo, por modificações estruturais sofridas pelos mesmos, num processo denominado substituição iônica ou isomórfica. Como exemplo, a presença de Si^{4+} pode ser substituída por Al^{3+} , que possui raio iônico similar, resultando na diferença de um elétron, sendo este responsável pela geração da carga negativa. Este fenômeno não depende do pH e da concentração iônica da solução e assim é chamado de permanente²⁹.

Nos óxidos e hidróxidos, as cargas negativas surgem por meio da complexação dos grupos hidroxila (OH^-) da solução do solo ou pela dissociação dos íons H^+ da superfície. Neste caso, este fenômeno depende do pH, sendo influenciado pela atividade de H^+ , bem como pela força iônica do meio e pela valência do íon presente, levando o nome, então, de dependente ou variável²⁹.

As cargas negativas na superfície atraem as cargas positivas dos cátions da solução. Na interface solo-solução forma-se uma nuvem catiônica, cuja região é definida como camada interna ou camada de Stern-Helmholtz. Logo depois tem-se a presença tanto de íons positivos como negativos, controlados pelo processo de difusão, e a esta camada é dado o nome de camada difusa (camada de Gouy-Chapman). Estas duas camadas configuram a dupla camada elétrica ou dupla camada difusa. Só após estas camadas encontra-se o seio da solução (Figura 11)²⁹.

Figura 11. Representação esquemática da dupla camada elétrica⁴²



Os cátions presentes nesta nuvem catiônica ficam atraídos por forças eletrostáticas consideradas não específicas (ligações fracas de van der Waals) e devido à sua agitação térmica, uma vez que o processo geralmente não ocorre em ambiente frio e, sim, à temperatura ambiente, outro cátion presente na camada difusa pode ser trocado pelo que está na camada, e por isso dá-se o nome de troca iônica. A quantidade de cátions que pode ser trocada é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). Este fenômeno é reversível, controlado pela difusão, estequiométrico e ocorre por seletividade dos íons, vinculado ao raio iônico hidratado. Um íon com raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto um íon com raio iônico hidratado menor tem mais facilidade de se aproximar da superfície gerando maior atração eletrostática²⁹.

A Tabela 12 apresenta os valores de raios iônicos hidratados (em ângström, Å) de alguns cátions⁴³ e nota-se que o raio iônico hidratado do níquel é ligeiramente menor que o do cobre, sugerindo a seguinte ordem de seletividade para os cátions mencionados: $K^+ > Na^+ > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+}$, desde que para um sistema puro (no solo pode haver alteração) e levando em conta que este não é o único fato que controla a seletividade, dependendo da superfície adsorvente e da atividade do cátion na solução.

Tabela 12. Tamanho dos raios iônicos hidratados de alguns cátions⁴³

Cátion	Raio iônico hidratado (Å)
K^+	3,31
Na^+	3,58
Pb^{2+}	4,01
Ni^{2+}	4,04
Ba^{2+}	4,04
Ca^{2+}	4,12
Cu^{2+}	4,19
Cd^{2+}	4,26
Zn^{2+}	4,30
Cr^{3+}	4,61

A adsorção específica é o mecanismo de maior importância ao se tratar da atividade iônica dos nutrientes e mesmo de elementos tóxicos na solução do solo.

De modo similar, o cátion é atraído para a superfície negativa, porém, neste tipo de aproximação, o íon perde sua água de hidratação, formando o chamado complexo de esfera interna, ou adsorção específica, com a superfície de óxidos de ferro, de manganês, de alumínio, aluminossilicatos não cristalinos e mesmo com arestas quebradas de argilominerais, que apresentam o sítio OH^- . Este tipo de ligação é altamente dependente do pH, é seletiva, mas é pouco reversível e pouco afetada pela concentração iônica da solução envolvente.²⁹

Adsorções específicas e não específicas podem ocorrer em sítios de diferentes grupos funcionais, podendo ser orgânicos ou inorgânicos. Entre os orgânicos, destacam-se os grupos carboxílicos, carbonílicos e fenólicos e entre os inorgânicos, destacam-se a superfície silicatada associada ao plano de oxigênios ligados à camada de tetraedros de silício de um filossilicato e os grupos hidroxílicos das arestas de minerais, tais como caulinita, óxidos amorfos e cristalinos^{44;45}.

5.1.2. Isotermas de adsorção

Uma forma de avaliar quantitativamente a afinidade de um metal pelo solo é por meio de isotermas. Uma isoterma de adsorção descreve a fração das moléculas do adsorvato que estão particionadas entre as fases líquida e sólida em equilíbrio, em temperatura constante. Há vários formatos de isotermas, que dependem da natureza do adsorvente e do adsorvato. Para a adsorção de Cu e Ni em solo, as isotermas podem ser ajustadas matematicamente com equações desenvolvidas por Langmuir ou Freundlich.²⁹

As principais diferenças entre elas são que Langmuir considera a superfície homogênea, a adsorção localizada e que cada sítio adsorve apenas uma partícula. Já para Freundlich, a superfície é heterogênea e pode haver mais camadas de adsorção sobre a primeira, assim, a adsorção decresce logaritmicamente com o grau de recobrimento do coloide. Na de Langmuir é possível estimar a adsorção máxima e na de Freundlich é possível estimar o coeficiente de distribuição.²⁹

Neste trabalho, adotou-se a isoterma de Langmuir, dada pela Equação 1. O modelo linearizado, empregado diretamente nos cálculos, é apresentado na Equação 2.²⁹

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equação 2}$$

C_e é a concentração da solução no equilíbrio, q_e é a quantidade adsorvida, K_L é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção e q_m é a capacidade máxima de adsorção⁴⁴.

5.1.3. Extração sequencial

A extração sequencial ou seletiva, também chamada de fracionamento, é uma análise em que se usa diversos reagentes para extrair os elementos de interesse ligados de diversas formas aos componentes do solo, compreendendo desde as ligações fracas até as fixadas com alta energia. Como o solo é formado por diferentes componentes, a concentração total de qualquer elemento poderá estar dispersa e distribuída entre os mesmos e ligados a eles de diferentes modos. Algumas ou todas as fases podem contribuir para a disponibilidade à planta e é a magnitude desta fração disponível que representa o objetivo do fracionamento.²⁹

As frações disponíveis geralmente estão ligadas aos componentes do solo de maior superfície específica, tais como os argilominerais, os óxidos e a matéria orgânica, e a dinâmica para deslocar os íons presentes nestas frações é a base para o entendimento da biodisponibilidade, o que justamente configura o processo de fracionamento.²⁹

Os procedimentos ainda geram dúvidas sobre se os extratores realmente extraem os elementos das frações pré-definidas, mas os atuais geralmente seguem uma ordem de extração que considera as seguintes formas de ligação química: trocável, ligada a carbonato, ligada a óxidos de ferro e de manganês, ligada à matéria orgânica e residual.²⁹

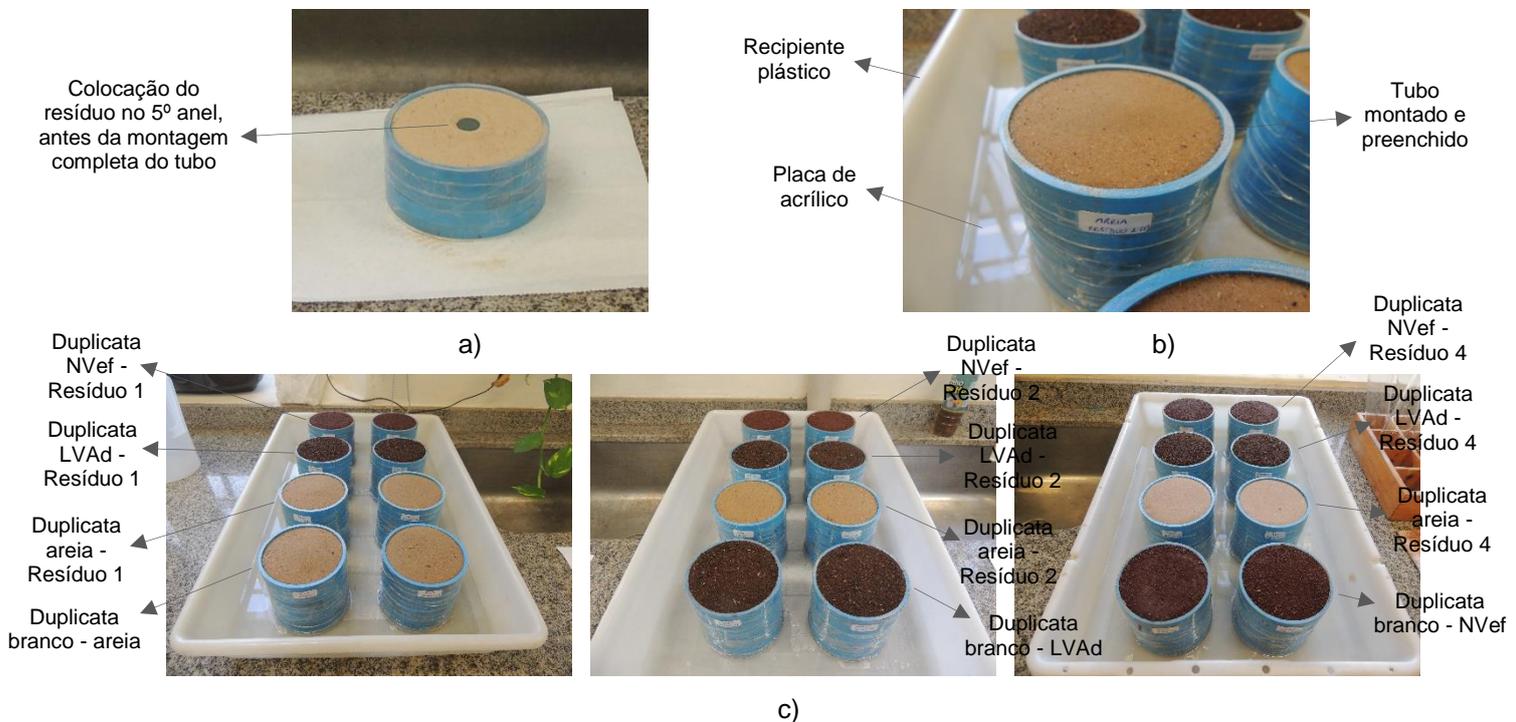
O método adotado neste trabalho foi baseado no procedimento proposto pela *Standards, Measurements and Testing Programme of the European Commission* - o BCR⁴⁶, que considera quatro etapas de extração sequencial: a) trocável ou solúvel em ácido fraco; b) redutível (ligada à óxidos de manganês e ferro); c) oxidável (ligada à matéria orgânica) e d) residual.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Ensaio de adsorção e mobilidade de Cu e Ni em solos

A adsorção de cobre e níquel em solos foi avaliada por difusão, pela montagem de um sistema de colunas de PVC compostas por 10 anéis de 1 cm de espessura (Figura 12). Fitas adesivas transparentes foram utilizadas para unir os anéis. Ao final, os tubos montados possuíam 10 cm de altura e 9,3 cm de diâmetro interno, sendo que os tubos possuíam 4 mm de parede. Um papel de 1,5 mm de espessura (gramatura de 650 g m⁻²) foi fixado ao fundo do tubo, para suportar a massa de substrato sem movimentação, mas sendo poroso para permitir a passagem de água por capilaridade.

Figura 12. Experimento de adsorção de Cu e Ni em solos: a) inserção da pastilha de resíduo no 5º anel; b) tubo de PVC com 10 anéis montado para o experimento; c) experimento completo montado, com os tubos acomodados em recipientes plásticos, em cima de placas de acrílico



Areia e dois solos (Latossolo Vermelho amarelo distrófico típico - LVAd e Nitossolo Vermelho eutrófico típico - NVef), coletados da camada de 0 - 20 cm, foram selecionados para o experimento, por possuírem, respectivamente, texturas arenosa, médio-argilosa (82% de areia e 15% de argila) e argilosa (51% de argila e 31% de areia). Suas principais características estão apresentadas na Tabela 13.

Três resíduos foram selecionados (1, 2 e 4), de acordo com suas características de composição e de processo de obtenção. Pastilhas de resíduos de 2 mm de espessura e 15 mm de diâmetro foram preparadas em uma prensa pneumática (Spex, 3624B X-Press), transferindo-se 1,0 g de material moído para um molde de aço inoxidável e aplicando-se 8,0 t cm⁻² durante 2 min.

Os substratos foram adicionados aos tubos montados, primeiramente até o quinto anel, para permitir a inserção das pastilhas ao centro (Figura 12a). Em seguida, os tubos foram montados por completo (Figura 12b).

Tabela 13. Caracterização química e físico-química dos solos LVAd e NVef^k

Parâmetro analisado		Solo	
		LVAd	NVef
Macronutrientes	P (mg dm ⁻³)	12	32
	K (mmol _c dm ⁻³)	2,3	4,5
	Ca (mmol _c dm ⁻³)	17	26
	Mg (mmol _c dm ⁻³)	10	12
Micronutrientes	B (mg dm ⁻³)	0,13	0,39
	Cu (mg dm ⁻³)	1,5	5,0
	Fe (mg dm ⁻³)	36	27
	Mn (mg dm ⁻³)	21	57
	Zn (mg dm ⁻³)	4,3	3,3
H+Al (mmol _c dm ⁻³)		25	34
Soma de bases (mmol _c dm ⁻³)		30	43
CTC (mmol _c dm ⁻³)		55	77
V% (Saturação da CTC por bases)		55	56
Densidade (g cm ⁻³)		1,3	1,3
Matéria orgânica (g dm ⁻³)		25	26
pH em CaCl ₂		5,0	5,0
Areia (% m/m)		82,4	30,6
Silte (% m/m)		2,6	18,7
Argila (% m/m)		15,0	50,7

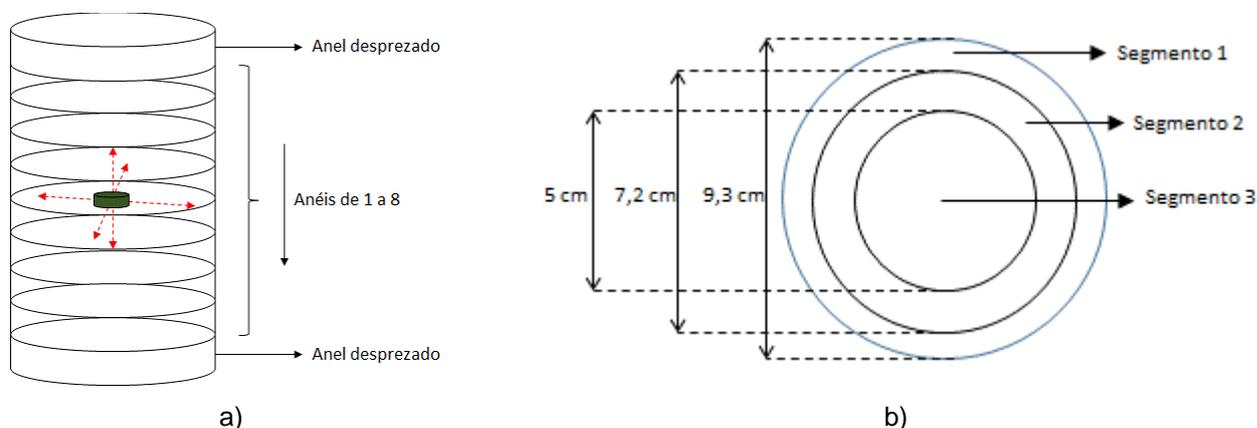
^k Laudo de análise do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

O experimento foi realizado em duplicata, para cada substrato e resíduo. Os tubos foram colocados em recipientes plásticos (bandejas), com uma placa de acrílico embaixo para facilitar o levantamento de todos os tubos ao mesmo tempo a fim de colocar e retirar a água no fundo das bandejas (Figura 12b). Ao todo foram utilizados 3 recipientes com 8 tubos em cada, considerando uma duplicata de branco em cada recipiente. Portanto, o 1º recipiente foi composto por uma duplicata de branco com areia (sem pastilha), uma duplicata com areia e pastilha do resíduo 1, uma duplicata com LVAd e pastilha do resíduo 1 e uma duplicata com NVef e pastilha do resíduo 1. Nos outros dois, a mesma configuração foi adotada, porém, alterando o branco (LVAd no 2º recipiente e NVef no 3º recipiente) e alterando os resíduos (pastilhas com resíduo 2 no 2º recipiente e pastilhas com resíduo 4 no 3º recipiente) (Figura 12c).

O experimento foi conduzido por 32 dias, da seguinte forma: no primeiro dia, foram adicionados 4,5 L de água em cada recipiente plástico e pelo processo de capilaridade (fluxo ascendente), a água atingiu o topo de cada substrato. Após 48 h, as placas de acrílico transparentes foram levantadas com os tubos em cima e a água foi retirada, deixando-se por mais 48 h com fluxo descendente. Este ciclo foi repetido até o final do experimento, alterando somente a quantidade de água inserida, que foi de 2,5 L a partir do segundo ciclo, pois os substratos já se encontravam saturados.

Ao final do experimento, os anéis de 1 cm foram retirados, utilizando um fio de aço inoxidável de 0,5 mm de diâmetro. O primeiro anel (superior) e o último (inferior) de cada tubo foram descartados, para evitar as influências externas (Figura 13a). Em cada anel, três segmentos de substrato foram retirados, mantendo-se quantidades de massa semelhantes, para avaliar também a difusão radial das espécies (Figura 13b).

Figura 13. a) Direções da difusão de Cu e Ni avaliadas no experimento de adsorção em solo, com eliminação do 1° e último anéis; b) Separação dos segmentos de substrato em cada anel, para as análises



Todos os segmentos foram acondicionados em frascos poliméricos de coleta e secos em estufa a 60°C, totalizando 576 amostras (24 para cada tubo). Posteriormente, realizou-se a homogeneização quanto ao tamanho de partícula, utilizando um pistilo.

Baseando-se no procedimento do Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes da Embrapa⁴⁷, extração de micronutrientes com solução Mehlich 1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) foi realizada, colocando-se 5,0 g de amostra em tubo Falcon® de 50 mL e 25 mL de solução extratora, tampando-se e agitando-se em mesa agitadora orbital (Biotech, BT 645/T), com os tubos posicionados horizontalmente, por 10 min a 200 rpm.

Após decantação por 24 h, as análises químicas para a determinação dos teores de Cu e Ni extraídos foram realizadas por FAAS, preparando-se os padrões de calibração com solução de Mehlich 1.

5.2.2. Isotermas de adsorção

Ensaio para a obtenção de isotermas de adsorção foram realizados, utilizando os dois solos previamente mencionados e soluções de Cu e Ni, com concentrações de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L⁻¹, a partir de sais de sulfato, utilizando CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ para o ajuste da força iônica.

Massas de 2 g de terra fina seca ao ar (TFSA) foram colocadas em tubos Falcon® de 50 mL de capacidade e volumes de 20 mL das soluções de

concentrações conhecidas foram adicionadas, em triplicata. Os tubos foram posicionados horizontalmente e foram agitados em mesa agitadora orbital (Biotech, BT 645/T), por 24 h a 150 rpm. Em seguida, utilizando uma centrífuga automática (Quimis, Q222TM), foram centrifugados por 10 min a 3000 rpm e os sobrenadantes foram analisados por FAAS.

5.2.3. Extração sequencial

Para o estudo da presença de Cu e Ni nos diversos compartimentos do solo, foi realizado o ensaio de fracionamento. Utilizou-se somente o solo LVAd, pois nos ensaios posteriores com plantas, houve muita compactação ao utilizar o solo NVef, o que inibiu o crescimento das plantas. O solo LVAd foi, então, incubado com resíduo galvânico por quinze dias à temperatura ambiente. Foram utilizados 800 g de solo e 250 mg de resíduo. O ensaio foi realizado com os resíduos 1, 2, 3, 4 e 6. Os solos foram mantidos com a máxima capacidade de retenção de água.

O método adotado foi baseado no procedimento proposto pela *Standards, Measurements and Testing Programme of the European Commission* - o BCR⁴⁶, em quatro etapas de extração sequencial, cujas condições estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Frações, soluções, tempos de agitação e temperaturas aplicadas à extração sequencial

Frações	Reagentes extratores	Tempo de agitação (h)	Temperatura (°C)
(F1) Trocável ou solúvel em ácido fraco	16 mL de ácido acético 0,11 mol L ⁻¹	16	25
(F2) Redutível (ligada à óxidos de manganês e ferro)	16 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L ⁻¹	16	25
(F3) Oxidável (ligada à fração orgânica)	4 mL de H ₂ O ₂	1	25
	-	1 (sem agitação)	85 (banho-maria)
	4 mL de H ₂ O ₂	1 (sem agitação)	85 (banho-maria)
	Ressuspensão com 20 mL de acetato de amônio 1 mol L ⁻¹	16	25
(F4) Residual (Digestão ácida assistida por microondas) (USEPA, 2007) ³¹	9 mL HNO ₃ e 3 mL HCl	Programa de aquecimento: 5,5 min até 175°C e permanecendo por 4,5 min em 175°C.	

Os teores de Cu e Ni nos extratos foram obtidos por análises químicas em FAAS.

Para comparar os resultados obtidos nas frações com os teores totais de cobre e níquel nos solos incubados com resíduos, digestão total foi realizada, baseando-se no procedimento EPA 3052 (USEPA, 1996)⁴⁸, com o objetivo de estabelecer um balanço de massas.

A digestão ácida foi realizada em frascos fechados, assistida por radiação micro-ondas, utilizando 0,5 g de amostra e 8 mL de água régia (proveniente de uma solução de HNO₃ e HCl concentrados na proporção de 1:3). O programa de aquecimento consistiu em uma rampa com duração de 5,5 minutos até o patamar de 175°C, mantendo-se tal temperatura por 9,5 minutos. O produto solubilizado foi transferido para tubos Falcon[®] de 50 mL, lavando-se com água ultrapura até 40 mL e, em seguida, realizando-se o processo de agitação e centrifugação. O sobrenadante foi separado e na parte sólida foi adicionado 1 mL de ácido fluorídrico (HF), deixando-se a solução reagir por 24 h. Em seguida, adicionou-se a esta mistura 0,5 g de ácido bórico (H₃BO₃) e recolocou-se o sobrenadante anterior até completar 50 mL no tubo Falcon[®]. A solução foi novamente agitada e centrifugada, separando-se, por fim, o sobrenadante para a análise química, cujos teores de Cu e Ni foram determinados por FAAS.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Avaliação da adsorção e mobilidade de Cu e Ni em solos

O experimento de adsorção foi montado para verificar a afinidade de cobre e níquel com o solo, estudando o processo de difusão na forma vertical e radial, por meio da pastilha do resíduo posicionada ao centro da coluna de PVC. Os resultados médios entre as duplicatas encontram-se nas Tabelas 15 e 16, para Cu e Ni, respectivamente, já subtraindo os brancos (substratos sem pastilhas).

Tabela 15. Teores de Cu extraídos após experimento de adsorção

Anéis	Segmento do anel	Concentração de Cu (mg L ⁻¹) extraído por Mehlich 1								
		Resíduo 1			Resíduo 2			Resíduo 4		
		Areia	LVAd	NVef	Areia	LVAd	NVef	Areia	LVAd	NVef
1 a 3	1, 2 e 3	0,10	0,00	0,00	0,04	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00
4	1	0,12	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	0,16	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	3	0,44	0,39	1,46	0,82	0,69	1,46	0,36	0,05	0,00
5	1	0,16	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
	2	0,18	0,01	0,27	0,01	0,00	0,28	0,00	0,33	0,00
	3	2,09	7,02	16,3	4,40	10,8	26,5	1,88	8,87	29,1
6	1	0,26	0,01	0,00	0,00	0,01	0,08	0,00	0,08	0,06
	2	0,25	0,11	0,17	0,00	0,04	0,52	0,00	0,12	0,50
	3	0,08	0,37	0,73	0,15	0,63	0,86	0,19	0,14	0,63
7 e 8	1, 2 e 3	0,01	0,12	0,00	0,01	0,15	0,46	0,00	0,14	0,52

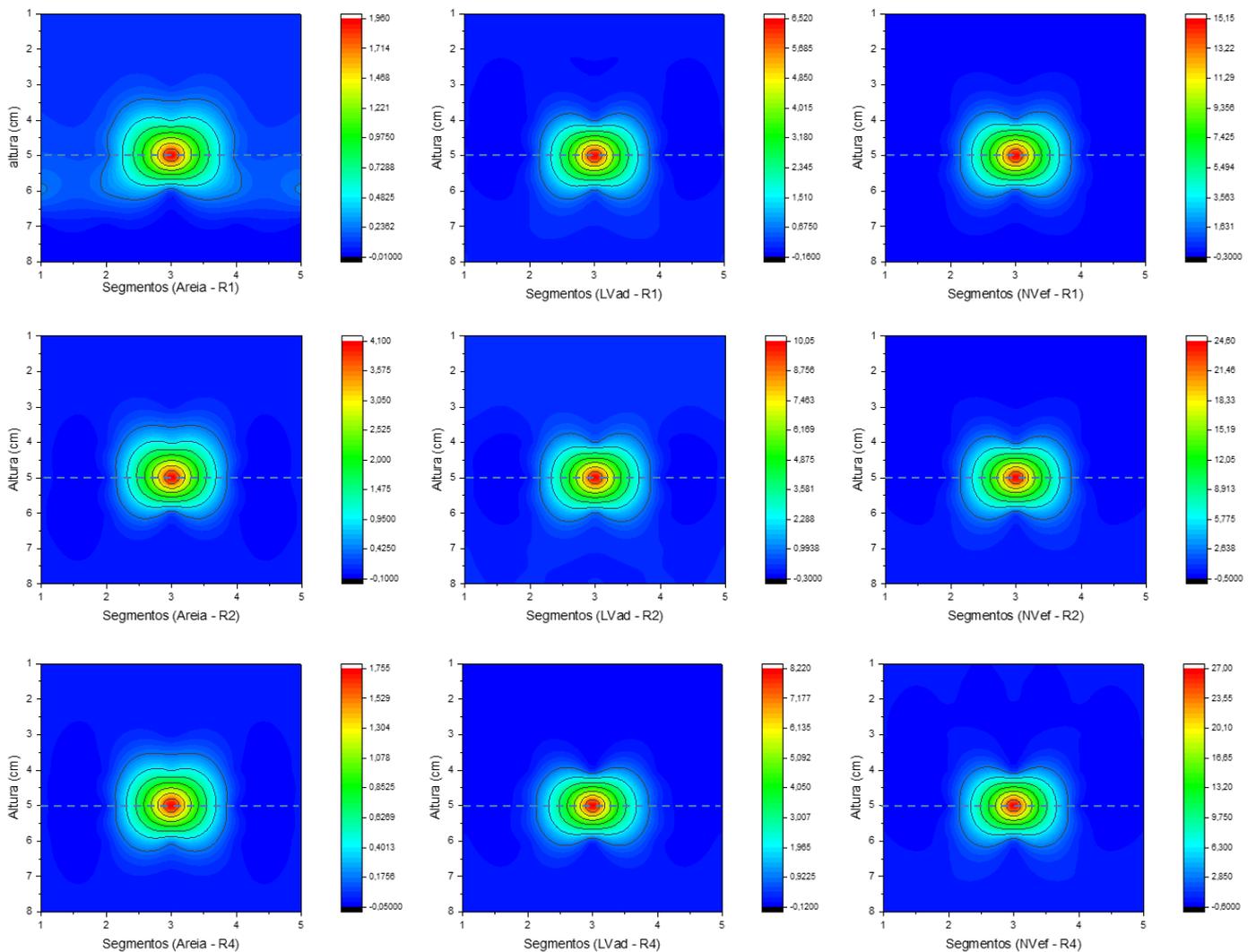
Tabela 16. Teores de Ni extraídos após experimento de adsorção

Anéis	Segmento do anel	Concentração de Ni (mg L ⁻¹) extraído por Mehlich 1								
		Resíduo 1			Resíduo 2			Resíduo 4		
		Areia	LVAd	NVef	Areia	LVAd	NVef	Areia	LVAd	NVef
1 a 3	1, 2 e 3	0,00	0,00	0,01	0,66	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01
4	1	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08	0,55	0,00	0,04	0,01
	2	0,00	0,01	0,02	1,47	0,04	0,22	0,00	0,01	0,00
	3	0,02	0,21	0,38	9,48	16,9	27,3	0,00	0,04	0,00
5	1	0,00	0,00	0,01	0,10	0,14	0,39	0,00	0,03	0,00
	2	0,00	0,01	0,02	1,51	0,05	0,13	0,00	0,02	0,00
	3	0,24	1,72	2,91	11,47	57,3	63,3	0,00	0,03	0,02
6	1	0,00	0,03	0,00	0,05	0,03	0,06	0,00	0,04	0,01
	2	0,00	0,02	0,00	0,96	0,04	0,06	0,00	0,02	0,01
	3	0,01	0,08	0,14	5,97	7,71	8,03	0,00	0,01	0,00
7 e 8	1, 2 e 3	0,00	0,03	0,02	0,90	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00

É possível observar que a mobilidade de Cu e Ni nos solos analisados foi pequena, pois a quantidade de metal ficou praticamente toda armazenada no quinto anel, no segmento central (segmento n° 3), justamente onde a pastilha foi colocada. A pequena mobilidade que ocorreu foi no sentido vertical, tanto ascendente (para o segmento central do quarto anel), quanto descendente (para o segmento central do sexto anel) e foi maior para níquel do que para cobre. Não houve difusão radial dos metais.

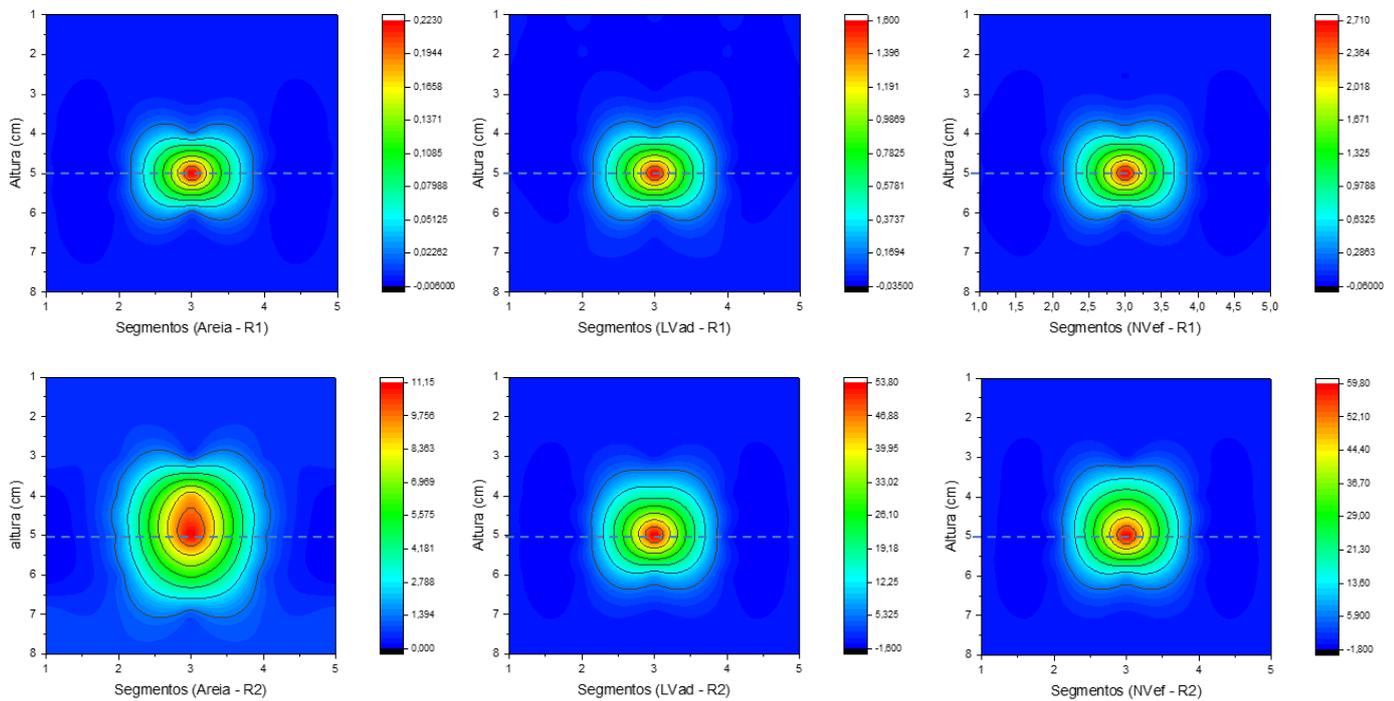
Em seguida, estão apresentados gráficos de distribuição para os mesmos dados das Tabelas 15 e 16, revelando de forma mais clara a concentração de Cu e Ni no segmento central do quinto anel, onde a pastilha foi inserida, confirmando o baixo deslocamento destes elementos no solo (Figuras 14 e 15).

Figura 14. Gráficos de distribuição com teores de cobre extraídos após experimento de adsorção com inserção de pastilhas dos resíduos 1, 2 e 4, para areia, LVad e NVef



Para níquel, os resultados só estão apresentados para os resíduos 1 e 2, pois o resíduo 4 era praticamente isento de níquel.

Figura 15. Gráficos de distribuição com teores de níquel extraídos após experimento de adsorção com inserção de pastilhas dos resíduos 1 e 2, para areia, LVAd e NVef



As pastilhas ficaram muito compactadas (por forças de 8 t cm^{-2}) e isto pode ter dificultado a solubilização, apesar das dissoluções dependerem da solubilidade de cada resíduo. Entretanto, houve liberação dos metais para o solo, ainda que pontual, evidenciando o potencial destes resíduos em serem utilizados como fontes de micronutrientes. Devido à elevada quantidade de Cu e Ni nos resíduos, na ordem de g kg^{-1} , uma pequena parcela dissolvida já representa significativa reposição de tais nutrientes ao solo. Talvez a aplicação em pó facilitaria a liberação dos metais, pela maior superfície de contato com os sítios do solo, mas experimentalmente seria difícil realizar um estudo sistemático, pois não haveria possibilidade de avaliar o resíduo ao final do experimento. Já as pastilhas puderam ser avaliadas antes e depois, quanto à quantidade de massa perdida (Tabela 17).

Tabela 17. Avaliação das pastilhas utilizadas no experimento

Resíduo	Solo	Pastilha				
		N°	Massa (mg)		Perda	
			Antes	Depois	Massa (mg)	% (m/m)
1	Areia	1	994,3	969,9	24,4	2,5
		2	998,9	978,9	20,0	2,0
	LVAd	3	995,0	950,7	44,3	4,5
		4	997,7	958,8	38,9	3,9
	NVef	5	997,2	933,8	63,4	6,4
		6	1007,7	939,2	68,5	6,8
2	Areia	1	992,5	898,3	94,2	9,5
		2	993,2	900,8	92,4	9,3
	LVAd	3	995,9	899,3	96,6	9,7
		4	991,9	884,2	107,7	10,9
	NVef	5	992,5	878,5	114,0	11,5
		6	992,6	876,6	116,0	11,7
4	Areia	1	989,8	986,4	3,4	0,3
		2	982,1	978,6	3,5	0,4
	LVAd	3	985,3	983,0	2,3	0,2
		4	991,2	986,6	4,6	0,5
	NVef	5	987,5	969,5	18,0	1,8
		6	986,6	968,7	17,9	1,8

Observa-se que a maior porcentagem de dissolução ocorreu para as pastilhas confeccionadas com o resíduo 2, que possui elevados teores tanto de cobre (273 g kg^{-1}) quanto de níquel (57 g kg^{-1}), mostrando-se mais eficiente no fornecimento de tais nutrientes aos solos pelos critérios de solubilidade. A ordem de perda de massa das pastilhas obedeceu a seguinte sequência: Resíduo 2 > Resíduo 1 > Resíduo 4.

Além disto, também se observa que as dissoluções foram ligeiramente maiores para o solo mais argiloso (NVef) do que para o solo mais arenoso (LVAd), indicando maior adsorção em NVef.

O resíduo 1 possui teores menores de cobre (158 g kg^{-1}) e níquel (40 g kg^{-1}) em relação ao resíduo 2, e o resíduo 4 é o que apresenta o maior teor de cobre (348 g kg^{-1}) e o menor teor de níquel ($0,065 \text{ g kg}^{-1}$) entre os seis resíduos citados nesta tese, sendo estes os principais critérios de seleção para a realização deste

experimento: o resíduo 2 possuía teores elevados de ambos elementos de interesse e havia apresentado elevada solubilidade de níquel em água nos experimentos anteriores; o resíduo 1 possuía teores médios de cobre e níquel em relação aos seis resíduos disponíveis e o resíduo 4 funcionaria como uma fonte potencial somente de cobre (concentrado de cobre).

Todavia, os resultados obtidos para o resíduo 4 revelaram menor taxa de perda de massa das pastilhas, podendo estar associado à menor quantidade de níquel no resíduo, uma vez que pelos ensaios de solubilidade em fase aquosa, cobre apresentou baixa solubilidade em água. No entanto, neste experimento não predominaram somente os fenômenos de solubilidade em água e, sim, os de adsorção, pois caso contrário, se poderia afirmar que das perdas de massa das pastilhas, a maior parte transferida para o solo seria de níquel, mas pelos efeitos da adsorção, esta afirmação não seria correta. E, além disto, nesta perda de massa certamente estavam presentes também parte dos demais elementos de cada resíduo, que não foram analisados uma vez que se priorizou as determinações de cobre e níquel, por serem mais expressivos nestas fontes.

Sendo assim, adotou-se o critério de calcular a quantidade de cobre e níquel teoricamente transferida para os solos pela proporcionalidade de perda de massa das pastilhas em relação aos teores originais nos resíduos e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 18.

No geral, os resultados indicam a seguinte ordem de aumento dos teores de cobre e níquel adsorvidos: Areia < LVAd < NVef, mostrando novamente um ligeiro aumento na adsorção de cobre e níquel pelo solo mais argiloso, mas com diferenças não tão significativas em relação ao LVAd.

As superfícies carregadas dos solos podem adsorver os cátions Cu^{2+} e Ni^{2+} , por reação com o grupo hidroxila ou com a matéria orgânica, influenciando na retenção ou disponibilidade destes metais às plantas.

A Tabela 19 vincula as quantidades de cobre e níquel teoricamente transferidas para o solo com os valores da extração de cobre e níquel por Mehlich 1 nos diversos segmentos.

Tabela 18. Quantidades de Cu e Ni teoricamente transferidas para os solos pela diferença de massa das pastilhas

Resíduo	Pastilha	Quantidade de Cu na pastilha			Quantidade de Ni na pastilha		
		Massa (mg)		Transferida para o solo (mg)	Massa (mg)		Transferida para o solo (mg)
		Antes	Depois		Antes	Depois	
1	1 (areia)	156,7	152,9	3,85	40,2	39,2	0,99
	2 (areia)	157,4	154,3	3,15	40,4	39,5	0,81
	3 (LVAd)	156,8	149,8	6,98	40,2	38,4	1,79
	4 (LVAd)	157,2	151,1	6,13	40,3	38,7	1,57
	5 (NVef)	157,2	147,2	9,99	40,3	37,7	2,56
	6 (NVef)	158,8	148,0	10,8	40,7	37,9	2,77
2	1 (areia)	270,8	245,1	25,7	57,0	51,6	5,41
	2 (areia)	270,9	245,7	25,2	57,0	51,7	5,30
	3 (LVAd)	271,7	245,3	26,4	57,2	51,6	5,54
	4 (LVAd)	270,6	241,2	29,4	56,9	50,8	6,18
	5 (NVef)	270,8	239,7	31,1	57,0	50,4	6,54
	6 (NVef)	270,8	239,1	31,6	57,0	50,3	6,66
4	1 (areia)	344,6	343,5	1,18	0,0643	0,0641	0,0002
	2 (areia)	342,0	340,7	1,22	0,0638	0,0636	0,0002
	3 (LVAd)	343,1	342,3	0,80	0,0640	0,0639	0,0001
	4 (LVAd)	345,1	343,5	1,60	0,0644	0,0641	0,0003
	5 (NVef)	343,8	337,6	6,27	0,0642	0,0630	0,0012
	6 (NVef)	343,5	337,3	6,23	0,0641	0,0630	0,0012

Tabela 19. Porcentagem de Cu e Ni disponível (extraída por Mehlich 1)

Resíduo	Solo	Média de cobre		Média de níquel	
		Transferido para o solo (mg)	Extraída por Mehlich 1 (mg)	Transferido para o solo (mg)	Extraída por Mehlich 1 (mg)
1	Areia	3,50	2,31	0,90	0,16
	LVAd	6,56	4,82	1,68	1,27
	NVef	10,4	11,36	2,66	2,11
2	Areia	25,5	3,32	5,36	19,6
	LVAd	27,9	7,54	5,86	49,4
	NVef	31,4	18,1	6,60	60,0
4	Areia	1,20	1,46	0,0002	0,00
	LVAd	1,20	5,86	0,0002	0,16
	NVef	6,25	18,49	0,0012	0,04

Observa-se que na maioria dos casos os valores extraídos por Mehlich 1 obedeceram a seguinte ordem: NVef > LVAd > areia. Para níquel no resíduo 2 e cobre no resíduo 4, a solução de Mehlich 1 extraiu não só o que foi teoricamente transferido para o solo, mas também parcelas de cobre e níquel já presentes nos solos, pois os valores extraídos por Mehlich 1 são maiores que os teoricamente transferidos para o solo. Para níquel no resíduo 4, como seu teor é praticamente nulo, a pequena extração ocorrida se deve ao níquel já presente nos solos.

No geral, pode-se considerar que dos valores de cobre e níquel teoricamente transferidos para o solo por meio das pastilhas, houve maior adsorção no solo mais argiloso (NVef) e estas puderam ser extraídas pelo extrator Mehlich 1, representando os teores mais disponíveis. Os solos mais argilosos geralmente possuem mais sítios de adsorção e aparentemente contribuíram mais com as reações de troca de cobre e níquel após a inserção dos resíduos, no entanto, no solo LVAd também houve significativas reações de troca, em alguns casos havendo extração inclusive de quantidades maiores que o teoricamente inserido pelos resíduos.

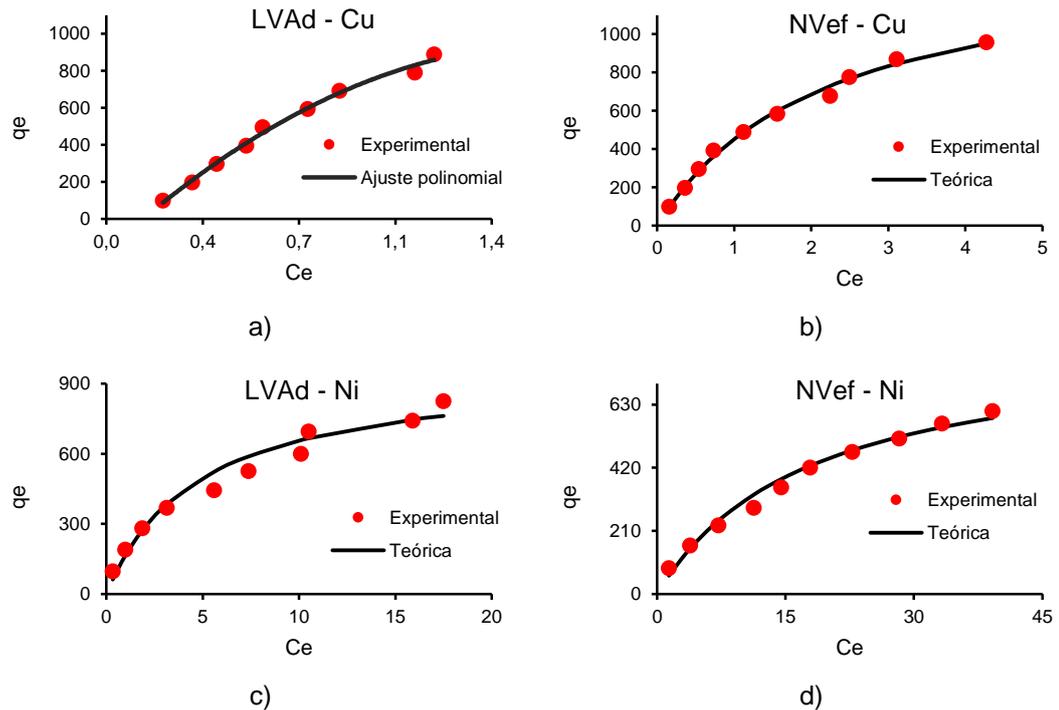
O cálculo de cobre e níquel transferido para o solo foi baseado na diminuição de massa da pastilha e não se sabe ao certo se nesta dissolução foram transferidos valores proporcionais de cobre e níquel a partir da quantidade original destes metais nos resíduos. Sendo assim, o erro destas análises reside neste fato. Porém, estes experimentos foram essenciais para demonstrar: a baixa mobilidade de Cu e Ni no perfil do solo, sendo mais crítica para Cu, mas que pode ser útil do ponto de vista ambiental, pois não os lança nos corpos d'água por lixiviação; a influência da solubilidade e dos fenômenos de adsorção para captar micronutrientes e torná-los disponíveis às plantas; que ambos os solos demonstraram capacidade de adsorção de cobre e níquel por meio dos resíduos galvânicos, sendo ligeiramente maior para o solo mais argiloso.

5.3.2. Isotermas de adsorção

Para afirmar e correlacionar a afinidade de Cu e Ni pelos solos, isotermas de adsorção foram ajustadas para o modelo de Langmuir. As curvas estão apresentadas na Figura 16 e, pelos resultados obtidos, o modelo não se ajustou perfeitamente para Cu em LVAd, pois parece que o patamar da curva não foi atingido nas concentrações utilizadas (0,0 a 100 mg L⁻¹), indicando que a adsorção

máxima de Cu em LVAd seria maior que para os demais, pois os valores de q_e ainda configuravam a rampa de subida da curva. Os valores de K_L e q_m estão apresentados na Tabela 20.

Figura 16. Isotermas de adsorção de Langmuir: a) Cu em LVAd; b) Cu em NVef; c) Ni em LVAd; d) Ni em NVef



q_e = quantidade adsorvida; C_e = concentração da solução no equilíbrio

Tabela 20. K_L e q_m para Cu e Ni em LVAd e NVef (isotermas de Langmuir)

Parâmetro	Cobre		Níquel	
	LVAd	NVef	LVAd	NVef
K_L	-	0,46	0,21	0,06
q_m (mg kg ⁻¹)	-	1439	970	851

Os coeficientes de correlação obtidos nas equações linearizadas foram maiores que 0,95, indicando que as isotermas de Langmuir representam adequadamente o comportamento de cobre e níquel nos solos.

Os latossolos são solos de carga variável, apresentando, predominantemente, argilas de baixa atividade. Como os sítios de troca são dependentes do pH, quanto maior o pH, maior a quantidade de cargas superficiais negativas e de adsorção de cátions⁴⁹.

O NVef possui teor de argila maior (51%), que por si só contribui para o aumento da área superficial específica e exposição das cargas negativas. Além disto, possui outro tipo de argila por ser menos intemperizado que o latossolo. Nestes ensaios, LVAd apresentou maior capacidade máxima de adsorção, q_m , para níquel e, provavelmente, também para cobre, pois tudo indica que a curva ainda estava em processo de subida e o patamar não foi atingido, o que ocorreria para um valor maior que o de NVef.

Mas independente disto, os dois solos apresentam excelentes capacidades de interagirem com cobre e níquel, influenciando nos processos de retenção/solubilização, para tornar os elementos disponíveis às plantas. Os valores de K_L , que representam a afinidade do metal pelo solo, confirmam esta afirmação.

5.3.3. Extração sequencial

A extração sequencial de cobre e níquel para avaliar sua presença nos compartimentos do solo, foi realizada somente com o solo LVAd, pois nos ensaios posteriores com plantas, houve muita compactação ao utilizar o solo NVef, o que inibiu o crescimento das plantas. Desta forma, para efeito de comparação, tanto este quanto aquele ensaio foram realizados somente com LVAd, que pelos resultados anteriores demonstrou eficiência similar ao NVef nos critérios de adsorção.

Em conjunto com as análises dos teores de Cu e Ni nas quatro frações, segundo procedimento do BCR⁴⁶, foram definidas as porcentagens de recuperação após digestão total do solo com a presença de resíduo galvânico. A Tabela 21 apresenta os resultados para cobre e a Tabela 22 apresenta os resultados para níquel.

Tabela 21. Teores de Cu em cada fração de LVAd após extração sequencial

Resíduo	Teor de cobre (mg kg ⁻¹)					
	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4	Digestão total	Recuperação (% m,m)
1	14,77 ± 1,05	18,99 ± 1,78	10,95 ± 0,78	14,56 ± 1,15	64,79	91,5 ± 2,5
2	29,69 ± 7,75	33,47 ± 3,32	15,95 ± 1,13	14,09 ± 1,09	105,08	88,7 ± 8,6
3	2,31 ± 0,34	6,53 ± 0,22	7,43 ± 1,13	12,30 ± 0,80	29,56	96,7 ± 1,4
4	39,68 ± 2,82	43,71 ± 5,85	17,65 ± 1,31	14,40 ± 1,62	110,67	104,3 ± 6,8
6	3,37 ± 0,26	8,52 ± 0,26	7,06 ± 0,03	12,15 ± 0,46	31,61	98,4 ± 0,6
Controle	1,52 ± 0,17	4,12 ± 0,35	4,87 ± 0,44	13,04 ± 1,32	20,99	112,2 ± 1,4

F1 – Trocável ou solúvel em ácido fraco (extrator: ácido acético 0,11 mol L⁻¹);

F2 – Redutível (ligada à óxidos de manganês e ferro) (extrator: cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹);

F3 – Oxidável (ligada à matéria orgânica) (extrator: peróxido de hidrogênio e acetato de amônio 1 mol L⁻¹);

F4 – Residual (insolúvel nos extratos anteriores) (digestão ácida – HNO₃ e HCl – assistida por micro-ondas).

Tabela 22. Teores de Ni em cada fração de LVAd após extração sequencial

Resíduo	Teor de níquel (mg kg ⁻¹)					
	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4	Digestão total	Recuperação (% m,m)
1	8,79 ± 0,88	2,77 ± 0,64	0,37 ± 0,40	14,12 ± 0,57	27,71	94,0 ± 1,3
2	11,25 ± 0,44	4,59 ± 0,52	1,44 ± 0,56	14,58 ± 0,68	34,86	91,4 ± 1,1
3	3,59 ± 1,04	2,04 ± 0,45	1,23 ± 0,38	14,54 ± 1,65	21,58	99,2 ± 2,0
4	1,15 ± 0,22	0,59 ± 0,34	0,80 ± 0,18	14,70 ± 1,02	18,05	95,4 ± 1,1
6	1,28 ± 0,14	2,27 ± 1,01	1,28 ± 0,28	14,66 ± 1,03	14,12	138,0 ± 1,5
Controle	1,13 ± 0,06	0,43 ± 0,13	2,40 ± 1,13	15,20 ± 1,49	14,12	135,7 ± 1,9

F1 – Trocável ou solúvel em ácido fraco (extrator: ácido acético 0,11 mol L⁻¹);

F2 – Redutível (ligada à óxidos de manganês e ferro) (extrator: cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹);

F3 – Oxidável (ligada à matéria orgânica) (extrator: peróxido de hidrogênio e acetato de amônio 1 mol L⁻¹);

F4 – Residual (insolúvel nos extratos anteriores) (digestão ácida – HNO₃ e HCl – assistida por micro-ondas).

Nos gráficos a seguir são representados os mesmos valores, porém, em porcentagem de cobre (Figura 17) e níquel (Figura 18) em cada fração, para cada resíduo.

Figura 17. Contribuição percentual de Cu em cada fração do solo após extração sequencial. (F1) trocável ou solúvel em ácido fraco; (F2) redutível (ligada a óxidos de manganês e ferro); (F3) oxidável (ligada à matéria orgânica); (F4) residual (insolúvel nos extratos anteriores)

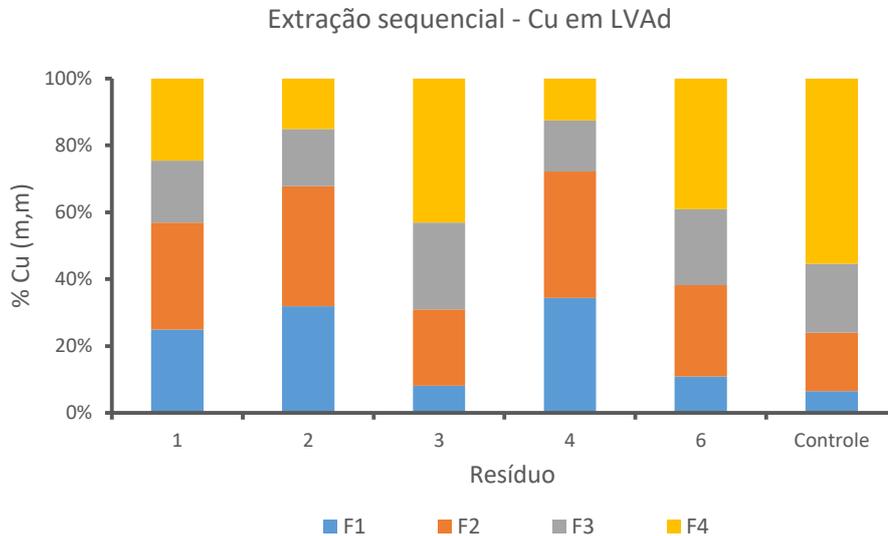
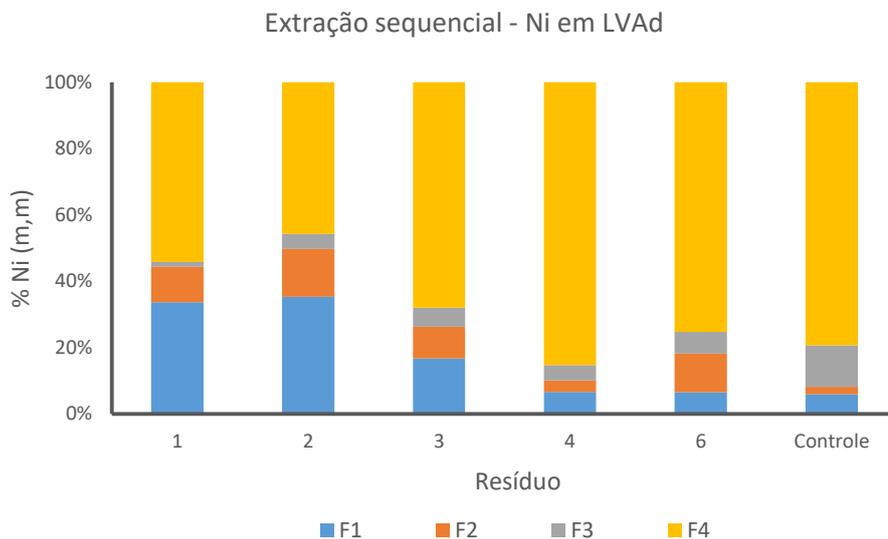


Figura 18. Contribuição percentual de Ni em cada fração do solo após extração sequencial. (F1) trocável ou solúvel em ácido fraco; (F2) redutível (ligada a óxidos de manganês e ferro); (F3) oxidável (ligada à matéria orgânica); (F4) residual (insolúvel nos extratos anteriores)



A análise dos resultados permite concluir que o cobre está na maior parte dos casos ligado às frações menos disponíveis, estando ligado a óxidos de manganês e de ferro ou nas frações ainda mais insolúveis (residual), comprovando sua alta estabilidade na fixação aos colóides do solo por meio de adsorção

específica. Apesar de ser propício a se ligar à matéria orgânica, o fracionamento revelou que estava menos ligado a esta fração do que às demais.

Os solos tratados com os resíduos 1, 2 e 4 apresentaram os maiores valores de cobre disponíveis, por meio da seguinte ordem decrescente: resíduo 4 > resíduo 2 > resíduo 1, sendo diretamente proporcional aos teores de cobre originais em tais resíduos (Resíduo 4 – 348 g kg⁻¹; Resíduo 2 – 273 g kg⁻¹; Resíduo 1 – 158 g kg⁻¹). Para fins de comparação, os resíduos 3 e 6 apresentam teores de cobre iguais a 22 g kg⁻¹ e 32 g kg⁻¹, respectivamente.

Ao analisar os resultados obtidos para a condição controle (sem adição de resíduo), houve significativo aumento dos teores de cobre disponíveis após a inserção dos resíduos galvânicos 4, 2 e 1, indicando possibilidades favoráveis de serem utilizados para este fim agrônomo.

Em relação ao níquel, os resultados permitem concluir que a maior parte está ligado às frações insolúveis (residual) e pouco ligado aos óxidos de manganês e de ferro ou à matéria orgânica. Como reage com sítios do solo por meio de adsorção específica, podendo ficar ocluso a sesquióxidos, fixo na rede cristalina de minerais de argila, apresenta dificuldade em se tornar disponível.

No entanto, os resíduos 1, 2 e 3 apresentaram relativa disponibilidade, por meio da seguinte ordem decrescente: resíduo 2 > resíduo 1 > resíduo 3, sendo diretamente proporcional aos teores de níquel originais em tais resíduos (Resíduo 2 – 57 g kg⁻¹; Resíduo 1 – 40 g kg⁻¹; Resíduo 3 – 10 g kg⁻¹). Para fins de comparação, os resíduos 4 e 6 apresentam teores baixos de níquel, sendo iguais a 0,065 g kg⁻¹ e 1,8 g kg⁻¹, respectivamente.

Ao analisar os resultados obtidos para a condição controle (sem adição de resíduo), também houve significativo aumento dos teores de níquel disponíveis após a inserção dos resíduos galvânicos 2, 1 e 3, indicando possibilidades favoráveis de serem utilizados para este fim agrônomo.

Os resultados mostraram alta confiabilidade pelos índices de recuperação, que permaneceram próximos a 100% e foram úteis para estabelecer as prioridades de adsorção destes elementos aos solos, apresentando resultados satisfatórios para utilizar os resíduos galvânicos do setor de bijuterias como materiais secundários (fontes de micronutrientes) aos solos, principalmente de cobre e níquel, desde que estes se encontrem em elevada quantidade.

6. SOLUBILIDADE DE COBRE E NÍQUEL NA PRESENÇA DE PLANTA

6.1. Considerações sobre a solubilidade de Cu e Ni na presença de planta

A maior parte dos macro e micronutrientes é absorvida pelas raízes em forma catiônica (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Outros o são como ânions (NO_3^- , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , Cl^- , $HMoO_4^-$, SiO_4^-). A soma dos cátions absorvidos excede a dos ânions na raiz. Assim, H^+ sai para compensar a entrada de cátions e para equilibrar as cargas durante a entrada de ânions, ocorre a saída de OH^- .²⁸

Dentre os micronutrientes necessários às plantas, o cobre é conhecido por desempenhar papel importante na formação de clorofila e sendo precursor de diversas enzimas. Na fertilidade dos solos, uma concentração entre 0,0 - 0,2 $mg L^{-1}$ é considerada baixa, entre 0,3 - 0,8 $mg L^{-1}$ é considerada média e entre 0,81 - 1,50 $mg L^{-1}$ é considerada alta²⁷. Seus teores nas plantas são encontrados geralmente na faixa de 7 - 30 $mg kg^{-1}$.²⁸

Sua deficiência nas plantas pode comprometer a produção de diversas culturas e seu excesso pode afetar a mineralização de resíduos vegetais e a fixação de nitrogênio em legumes⁵⁰. Dentre os micronutrientes, é o menos móvel devido à sua forte adsorção nos coloides orgânicos e inorgânicos do solo. Pode formar complexos orgânicos estáveis, exercendo papel importante na sua mobilidade e na disponibilidade para as plantas. Na fração inorgânica, todos os minerais podem adsorver íons de cobre da solução do solo e precipitações como sulfeto, sulfato, carbonato, hidróxido e outros também podem ocorrer, se mantendo imóvel no solo⁵⁰.

Níquel era considerado tóxico e recentemente passou a ser considerado micronutriente⁵¹. Na fertilidade dos solos, uma concentração entre 0,0 - 0,1 $mg L^{-1}$ é considerada baixa, entre 0,1 - 1,4 $mg L^{-1}$ é considerada média e acima de 1,4 $mg L^{-1}$ é considerada alta²⁹. As plantas cultivadas em solos não contaminados têm uma concentração de Ni que pode variar de 0,05 a 5 $mg kg^{-1}$ (massa seca). A amplitude da variação é devido à disponibilidade no solo e às espécies analisadas⁵¹, e níveis tóxicos são geralmente da ordem de 25 a 50 $mg kg^{-1}$ (⁵²).

Sua deficiência pode reduzir o crescimento, induzir a senescência, provocar a clorose de folhas e meristemas, alterar o metabolismo do N e diminuir a absorção de Fe. Seu excesso pode retardar o crescimento aéreo e das raízes, afetar o

desenvolvimento da ramificação, deformar partes da planta e diminuir a produção de biomassa⁵².

Todo o processo de absorção destes micronutrientes ocorre na rizosfera, que compreende a zona de 1 a 2 mm de distância entre a raiz e o solo que estiver ao redor. Ela recebe elevadas quantidades de matéria orgânica do sistema radicular, que são os exsudados, mucilagem, células soltas e produtos do vazamento das mesmas. Tais compostos orgânicos podem afetar diretamente a disponibilidade de nutrientes ou causar intensa atividade microbiana que permite a mobilização inclusive de “metais pesados” adsorvidos ao solo, seja por acidificação ou alcalinização, mudanças nas condições de oxirredução ou pela formação de complexos e quelados²⁸.

É difícil obter as condições reais de disponibilidade por meio de um extrator químico. As maiores críticas aos extratores químicos é que justamente não simulam adequadamente as reações que ocorrem próximo às raízes. A solubilização de metais da fase sólida por exsudados na rizosfera é essencial e difícil de ser simulada. Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular excretados pelas raízes, sendo o acético, o cítrico, o oxálico, o fumárico e o succínico os mais eficientes, desempenham papel importante, pois provocam a acidificação do meio podendo tornar os metais disponíveis por sua transformação em íons ou pelas reações de complexação. A utilização de extratores, como Mehlich 1, Mehlich 3, DTPA e outros aproximam os teores de alguns micronutrientes aos valores absorvidos pelas plantas, simulando as condições de fitodisponibilidade, porém, apresentam erros às vezes significativos por não levarem em conta algumas reações que ocorrem na interface solo-planta²⁹.

6.2. Materiais e métodos

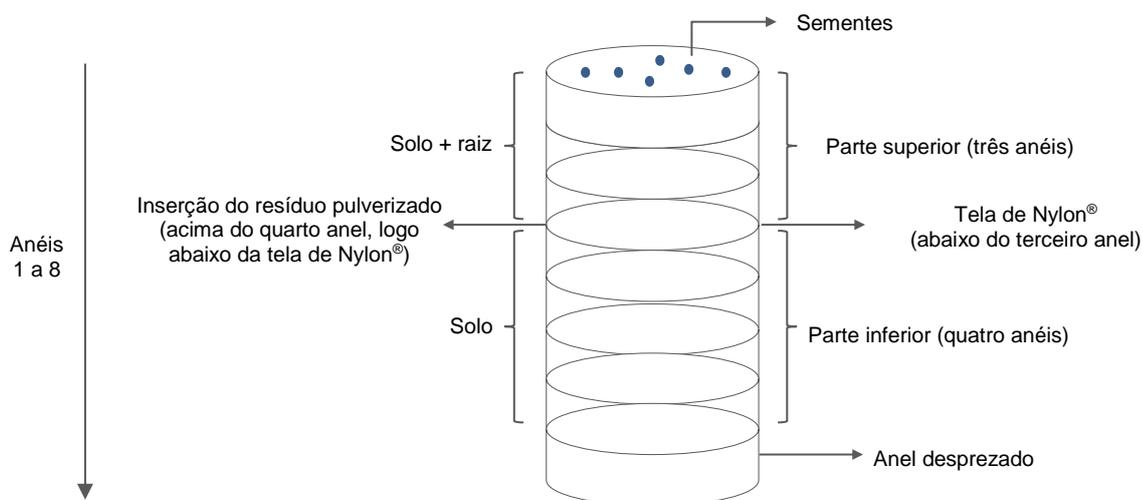
6.2.1. Ensaio de solubilidade de Cu e Ni na presença de planta

A solubilidade de cobre e níquel na presença de plantas foi avaliada de modo similar ao ensaio de adsorção, pela utilização de colunas de PVC preenchidas com solo, adicionando o resíduo pulverizado próximo à rizosfera, aproximadamente ao meio da coluna, e com a adição de sementes na superfície. O experimento foi baseado na metodologia descrita por Chen et al. (2002)⁵³ e Schoningher et al. (2012)⁵⁴.

Colunas de PVC foram montadas pela união de 8 anéis de 1 cm de espessura cada. Desta forma, cada coluna possuía 8 cm de altura, com 9,3 cm de diâmetro interno. A espessura da parede da coluna de PVC possuía 4 mm. No fundo da coluna foi fixado um papel de 1,5 mm de espessura (gramatura de 650 g m⁻²), com a função de suportar o solo, sem barrar a passagem de água, que ocorreu por capilaridade por meio da porosidade do papel.

Cada coluna foi dividida em parte superior (três anéis) e parte inferior (cinco anéis, sendo o último desprezado para análise). No fundo da parte superior foi fixada uma tela de Nylon[®] com malha de 150 Mesh, que restringia a passagem das raízes, mas não dos exsudados, que poderiam auxiliar na solubilização dos metais (Figura 19).

Figura 19. Experimento de avaliação da solubilidade de cobre e níquel na presença de plantas



O Latossolo Vermelho amarelo distrófico típico - LVAd, menos argiloso (82% de areia e 15% de argila), foi utilizado para o experimento. Testes prévios realizados com o Nitossolo Vermelho eutroférico típico - NVef, mais argiloso (51% de argila e 31% de areia) evidenciaram elevada compactação após molhamento, prejudicando o crescimento das plantas.

O experimento foi realizado em três etapas, primeiramente utilizando os resíduos 2 e 4, em seguida utilizando o resíduo 3 e, por fim, utilizando os resíduos 1 e 6. Para a inserção dos resíduos no solo, os mesmos já anteriormente moídos em

moinho de facas (Marconi, MA340) e peneirados com auxílio de um agitador mecânico de peneiras (frações menores que 508 μm), foram separados para a aplicação.

Como as culturas variam consideravelmente em sua resposta a micronutrientes e com a finalidade de verificar os aspectos de solubilidade, adsorção e disponibilidade de cobre e níquel para as plantas, o cultivo foi realizado utilizando uma espécie de fácil desenvolvimento. Portanto, o meio de cultura selecionado nos experimentos foi o feijão - *Phaseolus vulgaris* L., que não apresenta maiores dificuldades de crescimento, mesmo em condições adversas.

O experimento foi realizado em casa de vegetação, em quintuplicata para cada condição, conforme segue:

- 1) somente solo+planta;
- 2) somente solo+resíduo;
- 3) solo+resíduo+planta.

O modo operacional foi executado da seguinte forma:

- os substratos (LVAd) foram adicionados nas partes inferiores dos tubos, para permitir a inserção dos resíduos;
- 100 mg de cada resíduo foi espalhado na superfície do solo, logo acima da parte inferior do tubo;
- as partes superiores dos tubos, com a presença da tela de Nylon® no fundo, também foram preenchidas com solo e, sem seguida, ligadas às partes inferiores com fita adesiva;
- seis sementes de feijão foram distribuídas na superfície do solo, logo acima da parte superior de cada coluna preparada, criando uma pequena cavidade superficial para a fixação das mesmas;
- os tubos foram acomodados em recipientes plásticos (bandejas);
- todas as segundas, quartas e sextas-feiras, foram adicionados 60 mL de água destilada pela parte superior, adotando o fluxo descendente;
- o experimento teve duração de 24 dias (estádio fenológico V4) e, no 15º dia, realizou-se o desbaste de três das seis sementes plantadas em cada tubo.

Ao final do experimento, as partes superiores e inferiores das colunas foram novamente separadas e os segmentos a serem analisados foram divididos em:

- parte aérea: composto pelas plantas cortadas rente à superfície do solo;
- raízes: composto pelas raízes presentes na parte superior da coluna, que foram separadas manualmente do solo ao seu redor;
- solo-parte superior: composto pelo solo que envolveu as raízes na parte superior da coluna;
- solo-parte inferior: composto pelo solo presente na parte inferior da coluna que, por sua vez, foi subdividido em quatro segmentos, de acordo com cada anel de PVC, retirado com o auxílio de um fio de aço inoxidável de 0,5 mm de diâmetro. Estes foram nomeados da seguinte forma: solo-quarto anel (onde o resíduo foi adicionado); solo-quinto anel; solo-sexto anel; solo-sétimo anel.

Para o experimento realizado somente com solo+resíduo, os mesmos segmentos foram ordenados, excetuando-se as plantas e raízes.

Para as análises químicas, as amostras de solos foram preparadas de modo diferente das amostras de raízes e plantas.

Para os solos, todos os segmentos foram secos em estufa a 60°C, totalizando 325 amostras (5 para cada tubo, de um total de 65 tubos). Posteriormente, realizou-se a homogeneização quanto ao tamanho de partícula, utilizando um pistilo.

A extração de micronutrientes foi realizada com solução Mehlich 1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), baseando-se no procedimento do Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes da Embrapa (SILVA, 2009)⁴⁷. Massas de 4,0 g de amostras foram colocadas em tubo Falcon® de 50 mL, onde foram adicionados 40 mL de solução extratora. Os tubos foram fechados e agitados em mesa agitadora orbital (Biotech, BT 645/T), de modo horizontal, por 15 min a 200 rpm. Posteriormente, realizou-se processo de filtração, coletando a fase líquida para a análise.

As análises químicas para a determinação dos teores de Cu e Ni extraídos foram realizadas por FAAS, preparando-se os padrões de calibração com solução de Mehlich 1.

Para as raízes, as mesmas foram rapidamente lavadas com água destilada para eliminar o excesso de solo impregnado. Tanto as raízes como as partes aéreas das plantas foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa à 60°C. Em seguida, foram moídas em moinho criogênico.

Para a determinação dos teores de Cu e Ni presentes nas plantas foi utilizada digestão ácida em frascos fechados, assistida por radiação micro-ondas, utilizando 0,5 g de amostra, 3 mL de ácido nítrico concentrado, 2 mL de peróxido de hidrogênio e 3 mL de água ultrapura. O programa de aquecimento consistiu em uma rampa com duração de 20 minutos até o patamar de 200°C, mantendo-se tal temperatura por 20 minutos. O produto solubilizado foi filtrado e os elementos foram determinados por FAAS.

Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA, $\alpha = 0,05$) para verificação da similaridade estatística entre os tratamentos. Em complementação, foi utilizado o teste *post hoc* de Tukey para comparações múltiplas e informando por meio de letras quais tratamentos não diferem entre si. As análises foram conduzidas utilizando o software Microsoft Excel.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Avaliação da solubilidade de Cu e Ni na presença de planta

O experimento com plantas foi realizado para avaliar os aspectos de solubilidade, mobilidade e disponibilidade de cobre e níquel provenientes das fontes de resíduos galvânicos acrescentados ao solo de forma sistêmica.

Os estudos foram realizados por etapas (primeiramente para os resíduos 2 e 4; em seguida para o resíduo 3 e depois para os resíduos 1 e 6) e os resultados das análises dos segmentos dos solos também estão apresentados da mesma forma, conforme as Tabelas de 24 a 29.

Como o extrator utilizado foi Mehlich 1, os teores de cobre e níquel encontrados equivalem à fração solúvel e trocável.

Para se ter dimensão da quantidade de micronutriente inserida ao solo, na Tabela 23 encontra-se a massa proporcional de cobre e níquel nos 100 mg adicionados para o experimento (em cima do quarto anel).

Tabela 23. Massa proporcional de cobre e níquel em 100 mg de resíduo

Resíduo	Teor de Cu no resíduo (g kg ⁻¹)	Massa de Cu (mg) em 100 mg de resíduo	Teor de Ni no resíduo (g kg ⁻¹)	Massa de Ni (mg) em 100 mg de resíduo
1	157,6	15,76	40,4	4,24
2	272,8	27,28	57,4	8,73
3	21,9	2,19	10,4	1,07
4	348,2	34,82	0,065	0,0084
6	31,5	3,15	1,80	0,91

Tabela 24. Teor de cobre extraído por Mehlich 1 em segmentos do solo após experimento de adição dos resíduos 2 e 4 em crescimento de feijão

Segmento do solo	Teor de cobre (mg kg ⁻¹)									
	Solo+planta		Solo+resíduo 2		Solo+resíduo 4		Solo+resíduo 2+planta		Solo+resíduo 4+planta	
	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT
Parte-superior	4,14 ± 0,13	ABa	4,50 ± 1,66	Ab	4,79 ± 0,74	Ab	6,12 ± 1,23	Ab	2,54 ± 1,04	Bb
Quarto anel	4,78 ± 0,82	Ca	228,77 ± 161,49	BCa	655,17 ± 84,61	Aa	475,72 ± 194,19	Ba	425,75 ± 271,48	ABa
Quinto anel	3,21 ± 1,73	ABa	4,42 ± 0,40	Ab	2,72 ± 0,56	Bb	4,18 ± 0,73	ABb	3,70 ± 1,47	ABb
Sexto anel	3,33 ± 1,82	ABa	3,64 ± 0,66	ABb	2,73 ± 0,51	Bb	3,63 ± 0,61	ABb	3,97 ± 0,60	Ab
Sétimo anel	3,34 ± 1,84	ABa	3,35 ± 0,77	ABb	2,70 ± 0,41	Bb	3,84 ± 0,38	ABb	4,07 ± 1,27	Ab

TT = Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$):

Letras maiúsculas iguais na linha não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Letras minúsculas iguais na coluna não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Tabela 25. Teor de níquel extraído por Mehlich 1 em segmentos do solo após experimento de adição dos resíduos 2 e 4 em crescimento de feijão

Segmento do solo	Teor de níquel (mg kg ⁻¹)									
	Solo+planta		Solo+resíduo 2		Solo+resíduo 4		Solo+resíduo 2+planta		Solo+resíduo 4+planta	
	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT
Parte-superior	0,50 ± 0,04	Ca	3,32 ± 1,74	Ab	0,42 ± 0,05	Cb	2,54 ± 0,90	Bb	0,45 ± 0,07	Cb
Quarto anel	0,54 ± 0,30	Ba	26,39 ± 18,47	Aa	0,64 ± 0,09	Ba	48,73 ± 13,58	Aa	0,62 ± 0,19	Ba
Quinto anel	0,47 ± 0,21	Ba	2,25 ± 2,86	Abc	0,45 ± 0,09	Bb	1,24 ± 0,98	ABb	0,41 ± 0,21	Bb
Sexto anel	0,41 ± 0,21	Aa	0,49 ± 0,09	Ac	0,48 ± 0,08	Ab	0,49 ± 0,16	Ab	0,43 ± 0,15	Ab
Sétimo anel	0,48 ± 0,18	Aa	0,46 ± 0,10	Ac	0,46 ± 0,10	Ab	0,54 ± 0,13	Ab	0,45 ± 0,17	Aab

TT = Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$):

Letras maiúsculas iguais na linha não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Letras minúsculas iguais na coluna não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Tabela 26. Teor de cobre extraído por Mehlich 1 em segmentos do solo após experimento de adição do resíduo 3 em crescimento de feijão

Segmento do solo	Teor de cobre (mg kg ⁻¹)					
	Solo+planta		Solo+resíduo 3		Solo+resíduo 3+planta	
	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT
Parte-superior	1,13 ± 0,21	Ba	3,28 ± 0,66	Ab	3,19 ± 0,40	Ab
Quarto anel	1,00 ± 0,17	Ba	11,95 ± 7,25	Aa	9,13 ± 3,19	Aa
Quinto anel	1,01 ± 0,19	Aa	0,84 ± 0,33	Ab	0,84 ± 0,18	Ac
Sexto anel	1,01 ± 0,14	Aa	0,81 ± 0,35	Ab	0,88 ± 0,19	Ac
Sétimo anel	0,97 ± 0,20	Aa	0,84 ± 0,36	Ab	0,81 ± 0,16	Ac

TT = Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$):

Letras maiúsculas iguais na linha não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Letras minúsculas iguais na coluna não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Tabela 27. Teor de níquel extraído por Mehlich 1 em segmentos do solo após experimento de adição do resíduo 3 em crescimento de feijão

Segmento do solo	Teor de níquel (mg kg ⁻¹)					
	Solo+planta		Solo+resíduo 3		Solo+resíduo 3+planta	
	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT
Parte-superior	0,56 ± 0,17	Ba	0,61 ± 0,14	ABb	0,79 ± 0,29	Ab
Quarto anel	0,61 ± 0,13	Ba	11,65 ± 6,64	Aa	8,99 ± 2,69	Aa
Quinto anel	0,60 ± 0,15	Aa	0,42 ± 0,18	Bb	0,47 ± 0,24	ABb
Sexto anel	0,61 ± 0,16	Aa	0,40 ± 0,19	Bb	0,44 ± 0,25	ABb
Sétimo anel	0,57 ± 0,16	Aa	0,40 ± 0,19	Ab	0,38 ± 0,29	Ab

TT = Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$):

Letras maiúsculas iguais na linha não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Letras minúsculas iguais na coluna não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Tabela 28. Teor de cobre extraído por Mehlich 1 em segmentos do solo após experimento de adição dos resíduos 1 e 6 em crescimento de feijão

Segmento do solo	Teor de cobre (mg kg ⁻¹)									
	Solo+planta		Solo+resíduo 1		Solo+resíduo 6		Solo+resíduo 1+planta		Solo+resíduo 6+planta	
	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT
Parte-superior	1,72 ± 0,11	Bb	2,26 ± 0,20	Ab	2,05 ± 0,31	ABb	2,19 ± 0,40	ABb	2,11 ± 0,68	ABb
Quarto anel	2,05 ± 0,27	Ba	100,95 ± 52,21	Aa	6,13 ± 2,05	Ba	61,48 ± 52,50	ABa	11,45 ± 15,78	Ba
Quinto anel	1,75 ± 0,21	ABb	1,61 ± 0,25	Bb	2,04 ± 0,46	Ab	2,14 ± 0,53	Ab	1,92 ± 0,25	Ab
Sexto anel	1,77 ± 0,09	Ab	1,58 ± 0,23	Ab	2,13 ± 0,99	Ab	1,89 ± 0,52	Ab	1,79 ± 0,11	Ab
Sétimo anel	1,83 ± 0,10	Ab	1,63 ± 0,29	Ab	1,83 ± 0,32	Ab	1,77 ± 0,25	Ab	1,74 ± 0,10	Ab

TT = Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$):

Letras maiúsculas iguais na linha não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Letras minúsculas iguais na coluna não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Tabela 29. Teor de níquel extraído por Mehlich 1 em segmentos do solo após experimento de adição dos resíduos 1 e 6 em crescimento de feijão

Segmento do solo	Teor de níquel (mg kg ⁻¹)									
	Solo+planta		Solo+resíduo 1		Solo+resíduo 6		Solo+resíduo 1+planta		Solo+resíduo 6+planta	
	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT	Resultado	TT
Parte-superior	0,23 ± 0,05	Ca	0,42 ± 0,08	ABb	0,46 ± 0,19	ABb	0,38 ± 0,12	BCb	0,54 ± 0,20	Aab
Quarto anel	0,38 ± 0,23	Ca	27,47 ± 34,35	Aa	0,89 ± 0,71	BCa	18,22 ± 16,73	ABa	1,03 ± 1,05	BCa
Quinto anel	0,40 ± 0,38	Aa	0,54 ± 0,23	Ab	0,52 ± 0,31	Aab	0,48 ± 0,33	Ab	0,45 ± 0,17	Ab
Sexto anel	0,44 ± 0,13	Aa	0,51 ± 0,17	Ab	0,54 ± 0,39	Aab	0,35 ± 0,11	Ab	0,46 ± 0,51	Ab
Sétimo anel	0,34 ± 0,12	Aa	0,71 ± 0,66	Ab	0,46 ± 0,20	Ab	0,52 ± 0,27	Ab	0,49 ± 0,32	Aab

TT = Teste de Tukey ($\alpha = 0,05$):

Letras maiúsculas iguais na linha não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Letras minúsculas iguais na coluna não diferenciam no teste de Tukey (intervalo de confiança de 95%)

Em observação aos resultados obtidos, verificou-se que em todos os experimentos houve maior concentração dos teores de cobre e níquel no quarto anel do tubo de PVC, onde justamente foi inserido o resíduo galvânico. Isto evidencia a baixa mobilidade destes elementos químicos no solo. A pequena mobilidade existente ocorreu para a parte-superior do solo, pois, no geral, houve pequeno aumento do teor de cobre e níquel nesta região em relação à condição controle (solo+planta). Teoricamente, este pequeno aumento já poderia servir como fonte de nutriente para a planta, no entanto, somente com estes resultados, não é possível identificar se estariam realmente disponíveis.

Comparando-se os resultados obtidos para a condição controle (solo+planta) com a condição após a inserção de resíduo (solo+resíduo), verifica-se o aumento significativo dos teores de cobre e níquel somente no quarto anel. As exceções estão nos teores de níquel para os resíduos 4 e 6, que possuem baixa quantidade deste elemento nos resíduos originais, quando em comparação com os demais (Tabela 23).

Avaliando somente o quarto anel para a terceira condição (solo+resíduo+planta), os resultados mostraram em relação à segunda condição:

- Para cobre:
 - no resíduo 2: aumento do teor;
 - no resíduo 4: diminuição do teor;
 - no resíduo 3: diminuição do teor;
 - no resíduo 1: diminuição do teor;

- no resíduo 6: aumento do teor.
- Para níquel:
 - no resíduo 2: aumento do teor;
 - no resíduo 4: sem alteração;
 - no resíduo 3: diminuição do teor;
 - no resíduo 1: diminuição do teor;
 - no resíduo 6: pequeno aumento.

Uma diminuição dos teores de cobre e níquel no quarto anel até poderiam evidenciar um possível aproveitamento destes metais pelas raízes, pois estas atingiram a tela de Nylon[®] logo acima do quarto anel, mas como a disponibilidade às plantas depende de diversos fatores, tais como: atividade do íon na solução do solo (atividade e não concentração); reações de oxirredução; reações de complexação; acidificação pelos ácidos orgânicos exsudados das raízes; cinética das reações e adsorção aos sítios do solo, somente estes resultados não são suficientes para comprovar.

Os resultados apresentados a seguir mostram a presença de cobre e níquel nas raízes (Figura 20) e na parte aérea das plantas (Figura 21) após o experimento.

Figura 20. Porcentagem relativa ao controle de cobre e níquel em plantas de feijão expostas a diferentes resíduos - raiz

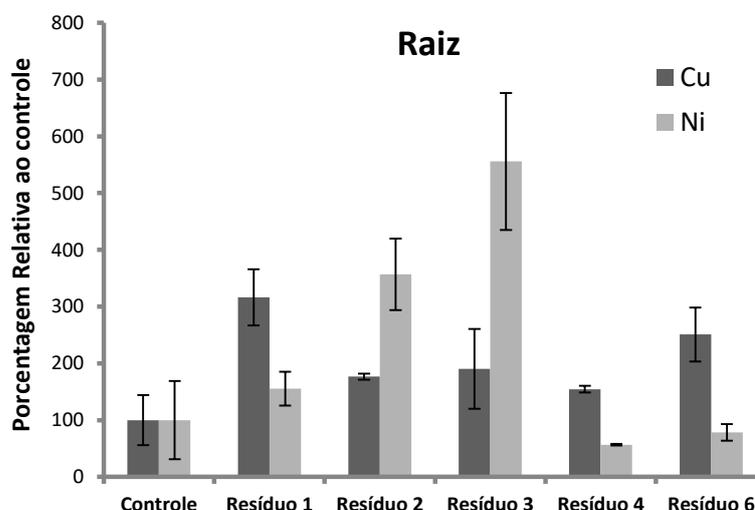
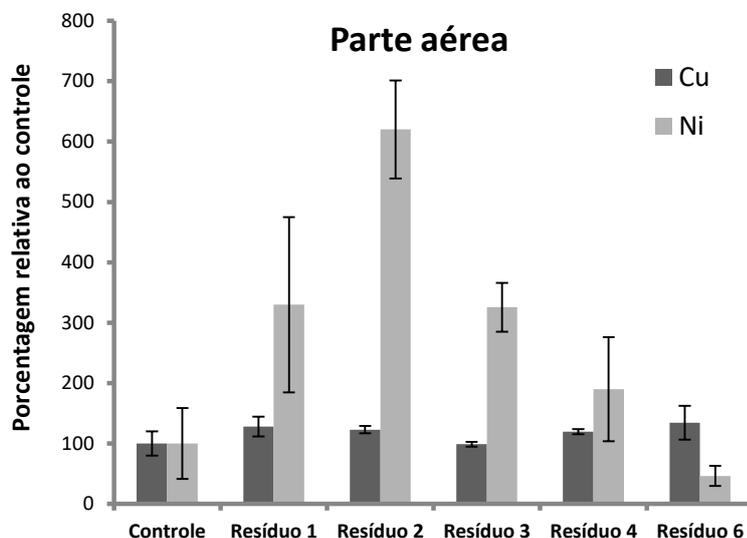


Figura 21. Porcentagem relativa ao controle de Cu e Ni em plantas de feijão expostas a diferentes resíduos - parte aérea



Avaliando primeiramente o elemento cobre, nas raízes observa-se aumento de seu teor em todos os casos em relação à condição controle (solo+planta), sendo mais intenso com a utilização dos resíduos 1 e 6. Com a utilização dos resíduos 2 e 4 houve menor porcentagem de aumento em comparação aos dois anteriores, porém, as replicatas apresentaram menor variabilidade, contribuindo para um menor desvio padrão, indicando maior precisão nos valores obtidos.

Já pela avaliação da Figura 21, aparentemente o cobre não atingiu a parte aérea em quantidade significativa. As condições de transporte podem não ter sido favorecidas ou por suficiência nutricional, a planta não necessitou de maior quantidade de cobre. Segundo a literatura²⁹, os cereais são as culturas mais suscetíveis à deficiência de cobre e pode ser que o feijão, enquadrado na família das leguminosas, não tenha apresentado deficiência que justificasse a necessidade de absorção.

Além disto, cobre interage com potássio, zinco, nitrogênio e fósforo. Haldar e Mandal (1981)⁵⁵, mencionaram que a menor concentração de cobre na parte aérea e nas raízes de plantas de arroz foi causada por mudanças na disponibilidade de cobre no solo pela aplicação de fósforo²⁹. Os resíduos galvânicos utilizados possuem certa quantidade de zinco, porém, sua competitividade com o cobre não foi avaliada nestes experimentos.

A solubilidade de cobre, assim como de níquel, é dependente do pH, tendendo a diminuir com sua elevação. Portanto, a adição de calcário pelo processo de calagem diminui sua disponibilidade. Osawa e Tazuke (1990)⁵⁶, verificaram maior acúmulo de cobre nas raízes de feijão a pH 4,0 do que a pH 6,0. Por outro lado, cobre forma complexos insolúveis com a matéria orgânica, principalmente por sua ligação com os ácidos húmicos e fúlvicos²⁹. Já ácidos exsudados das raízes podem formar complexos solúveis e isto pode ter favorecido sua maior concentração nas raízes.

Os valores de pH em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ foram medidos para cada condição do experimento e os valores estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Medidas de pH em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ para cada condição do experimento

Condição	Experimento	Amostra de solo	pH do solo (CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹)				
			Parte superior	Parte inferior			
				Quarto anel	Quinto anel	Sexto anel	Sétimo anel
Solo+planta	Resíduos 2 e 4	Sem resíduo	5,1	5,1	5,0	5,0	5,0
	Resíduo 3		5,0	6,7	6,6	6,6	6,6
	Resíduos 1 e 6		4,6	4,9	4,7	4,7	4,7
Solo+resíduo	Resíduos 2 e 4	Resíduo 2	5,0	5,0	4,9	4,9	5,0
		Resíduo 4	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Resíduo 3	Resíduo 3	4,9	6,7	6,3	6,7	6,7
	Resíduos 1 e 6	Resíduo 1	4,7	4,8	4,7	4,7	4,7
		Resíduo 6	4,6	4,7	4,7	4,7	4,7
Solo+resíduo+planta	Resíduos 2 e 4	Resíduo 2	4,8	5,3	4,9	4,9	4,8
		Resíduo 4	4,9	5,0	4,8	4,8	4,7
	Resíduo 3	Resíduo 3	6,4	6,7	6,6	6,6	6,6
	Resíduos 1 e 6	Resíduo 1	4,6	4,7	4,7	4,7	4,7
		Resíduo 6	4,8	4,7	4,6	4,7	4,8

Nota-se que para o resíduo 3, nas duas primeiras condições (solo+planta e solo+resíduo) os valores de pH foram menores para a parte superior do solo em relação à parte inferior. No local onde houve o crescimento das raízes, o abaixamento do pH pode ter ocorrido justamente pela presença dos ácidos orgânicos exsudados, porém, na condição sem planta, as reações na interface solo-solução do solo podem ter favorecido o aumento da atividade de H⁺, causando o abaixamento do pH. Entretanto, os valores gerais de pH medidos (pH médio = 5,2)

não favorecem a solubilização de Cu^{2+} , que começa a melhorar abaixo deste valor. Para níquel, pHs abaixo de 7 já começam a propiciar melhor solubilização de Ni^{2+} (vide Figura 22, pág. 104, e Figura 23, pág. 105).

Avaliando, agora, o comportamento de níquel proveniente dos resíduos galvânicos no crescimento das plantas, observa-se aumento de seu teor nas raízes em relação à condição controle (solo+planta), com a utilização dos resíduos 1, 2 e 3, sendo mais intenso para os resíduos 2 e 3, os quais justamente mostraram ser mais solúveis em água, conforme experimentos de solubilidade em fase aquosa. E como já era de se esperar, houve coerência científica nos resultados obtidos para os resíduos 4 e 6 ao apresentar baixos teores nas raízes em virtude de suas baixas concentrações em relação aos demais resíduos (Tabela 23).

Na parte aérea, também houve significativo aumento do teor de níquel com a utilização dos resíduos 1, 2 e 3, sendo mais intenso para o resíduo 2, indicando absorção deste elemento por meio dos resíduos acrescentados. No resíduo 4 houve ligeiro aumento, apesar do elevado desvio padrão, indicando a possível subida da pequena quantidade presente nas raízes. Para o resíduo 6, aparentemente não houve alteração, sendo este resultado influenciado pela baixa quantidade deste metal fornecida especificamente pelo resíduo.

Este experimento realizado de forma sistemática foi construído para verificar o comportamento dos resíduos galvânicos, até agora pouco usados como insumos agrícolas, numa situação prática real, sendo inseridos como fornecedores de micronutrientes ao solo e estudando sua influência no crescimento de uma cultura. Para esta finalidade, cumpriu sua função, levando em consideração que apresentou dificuldades semelhantes a outras fontes secundárias em tornar o elemento disponível para a planta.

O estudo da remobilização dos micronutrientes entre os tecidos da planta não fazia parte do escopo deste trabalho, no entanto, sabe-se que a remobilização de cobre é geralmente baixa e depende do estágio de crescimento da planta e das condições ambientais dominantes²⁹. Stephan e Scholz (1993)⁵⁷, propuseram que cobre e outros metais podem ser retranslocados em plantas por formação de complexos com nicotinamida. Os complexos de nicotinamida são estáveis nas condições de pH que comumente ocorrem no floema²⁹.

A remobilização de níquel é considerada intermediária e também pode ocorrer pela formação de complexos, porém, ainda é pouco conhecida. A remobilização de micronutrientes é essencial para a sobrevivência da planta e elementos mais móveis como o níquel podem se mover de um local mais concentrado para locais de crescimento, suprimindo a necessidade específica de determinada região²⁹.

Existem formas tradicionais de avaliação da remobilização, como a determinação do teor do micronutriente em diversos segmentos da planta com o tempo ou os mais atuais, pela utilização de isótopos radioativos estáveis para monitorar o caminho percorrido pelo elemento²⁹.

Neste trabalho, as análises foram realizadas somente nas raízes e na parte aérea como um todo, não compartimentando a planta e dando-se ênfase à presença ou não de cobre e níquel após a aplicação dos resíduos galvânicos e, para este objetivo, os resíduos galvânicos aparentemente contribuem para a nutrição da planta.

É possível que haja ainda maior eficiência no aproveitamento destes metais pelas plantas se os resíduos forem transformados em concentrados de cobre e níquel e se forem aplicados mais próximo às raízes para propiciar maior solubilização pela ação dos ácidos orgânicos.

7. REAÇÕES ENVOLVIDAS E ESPÉCIES PREDOMINANTES

Os resíduos galvânicos tratados nesta tese apresentam cobre e níquel como os elementos majoritários em sua composição, o que os torna interessantes para a utilização como fertilizantes.

Os resultados de solubilidade nos resíduos galvânicos mostraram que os teores de cobre e níquel são mais solúveis em pHs baixos, porém, dois resíduos (resíduos 2 e 3) apresentaram elevada solubilidade de níquel em água.

Os ensaios de adsorção, incluindo as isotermas e a extração sequencial, foram úteis para evidenciar que a inserção dos resíduos galvânicos influenciou na quantidade e disponibilidade de cobre e níquel, modificando as condições normais dos solos, provocando as possíveis reações de adsorção/dessorção (específica ou não específica), de precipitação/dissolução, de complexação e/ou de oxirredução, na interface solo-solução.

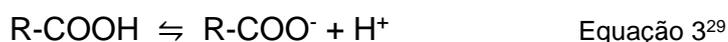
Os ensaios com plantas, associados aos demais, mostraram que houve influência dos resíduos galvânicos nos teores de cobre e níquel presentes nas raízes e partes aéreas, em comparação às condições sem inserção dos mesmos. Pela baixa mobilidade de ambos os micronutrientes (sendo um pouco maior para o níquel), e pela maior solubilidade em água apresentada pelo níquel em dois resíduos, foi verificado que o níquel atingiu tanto a raiz quanto a parte aérea das plantas e o cobre atingiu somente a raiz. Talvez, devido à baixa mobilidade, o cobre deveria ter contato mais próximo à raiz, para ser melhor aproveitado, forçando as reações de solubilização. Mas também é provável que a planta não necessitou deste nutriente, pois se chegou à raiz, foi teoricamente absorvido pela planta e poderia ter subido à parte aérea.

As principais reações envolvidas no processo de solubilização de cobre e níquel se enquadram nos fenômenos de precipitação, complexação e oxirredução, além da adsorção, podendo ocorrer isoladamente ou ao mesmo tempo no sistema solo-solução-plantas, e seu entendimento envolve os conceitos de equilíbrio químico.

Quando um sistema está em equilíbrio químico, a velocidade da reação direta é igual à velocidade da reação inversa, e as atividades de todos os participantes permanecem constantes.²⁹

Nos solos de carga variável, dependente do pH, características estas encontradas nos solos brasileiros, sendo em sua maior parte latossolos com presença de caulinita ou óxidos devido ao intemperismo, o pH exerce influência direta nas condições de equilíbrio e conseqüentemente na dissociação das substâncias.²⁹

Considerando-se, por exemplo, o principal grupo funcional da matéria orgânica, que é o grupo carboxílico (R-COOH), sendo o maior responsável pela geração de cargas negativas (aumento da CTC), sua reação de ionização pode ser equacionada da seguinte forma:



A expressão para a constante de equilíbrio desta reação pode ser assim representada, onde a significa a atividade da espécie:

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{R-COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{R-COOH}}} \quad \text{Equação 4}^{29}$$

Os símbolos para as constantes de equilíbrio podem variar conforme o tipo de reação química, podendo ser, por exemplo, K_a para representar a ionização de um ácido, K_b para representar a dissociação de uma base, K_{ps} para representar o produto de solubilidade e K_{est} para representar a constante de estabilidade de um complexo.

As perturbações do meio reacional (deslocamentos de equilíbrio) podem favorecer o lado esquerdo ou direito da reação (princípio de Le Chatelier) e, da expressão anterior, outra pode ser deduzida pela aplicação do artifício matemático simbolizado por p , que representa $-\log$ na base 10:

$$pH - pK_a = \log \frac{a_{\text{R-COO}^-}}{a_{\text{R-COOH}}}, \quad \text{Equação 5}^{29}$$

estabelecendo, assim, três condições importantes:

- para $pH = pK_a$, $a_{\text{R-COO}^-} = a_{\text{R-COOH}}$;
- para $pH > pK_a$, $a_{\text{R-COO}^-} > a_{\text{R-COOH}}$, favorecendo o lado ionizado (geração de carga negativa no solo);
- para $pH < pK_a$, $a_{\text{R-COO}^-} < a_{\text{R-COOH}}$, favorecendo o lado não ionizado.²⁹

Após o estabelecimento destas condições, é possível entender como a calagem (aumento de pH) promove aumento da carga superficial negativa do solo, por exemplo, podendo favorecer a retenção de cátions, como Cu^{2+} e Ni^{2+} , no

processo de adsorção. Nestes solos intemperizados, a matéria orgânica é a principal responsável para a geração de cargas negativas.²⁹

Os fenômenos de precipitação ou dissolução são regidos pelo produto de solubilidade da substância, definido como o limite máximo em que há solubilidade do composto antes de precipitar (saturação).²⁹

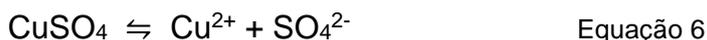
Para os compostos envolvendo a presença de cobre e níquel, como já visto, as substâncias solúveis em água, considerando a temperatura ambiente (25°C) e as espécies mais usuais (Cu^{2+} e Ni^{2+}), seriam:

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, CuCl_2 , CuBr_2 , CuI_2 , CuF_2 , CuSO_4 ;
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{H}_3\text{CCOO})_2$, NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 , NiF_2 , NiSO_4 .

Já os compostos insolúveis em água (na verdade, pouco solúveis), também considerando as ligações iônicas com os íons mais comuns (Cu^{2+} e Ni^{2+}), seriam:

- CuS ; CuCO_3 , $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, CuCrO_4 , CuC_2O_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO ;
- NiS ; NiCO_3 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, NiCrO_4 , NiC_2O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO .

As reações em meio aquoso liberariam íons em solução, numa quantidade maior ou menor, dependendo da solubilidade da substância. Para as solúveis, a dissociação seria muito maior e haveria grande quantidade de íons em solução, como pode ser exemplificado a seguir para CuSO_4 e NiSO_4 :



Para as pouco solúveis, a dissociação seria muito menor e haveria pequena quantidade de íons em solução, como pode ser exemplificado a seguir para CuS e NiS :



As constantes de equilíbrio destas reações, simbolizadas neste caso como K_{ps} , podem ser representadas pelas seguintes expressões, considerando as atividades da água e da substância sólida iguais a 1, por suas concentrações praticamente não variarem, ou seja, se manterem constantes durante a reação:

$$K_{ps} = a_{Cu^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \quad \text{Equação 10}$$

$$K_{ps} = a_{Ni^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} \quad \text{Equação 11}$$

$$K_{ps} = a_{Cu^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} \quad \text{Equação 12}$$

$$K_{ps} = a_{Ni^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} \quad \text{Equação 13}^{29}$$

Em termos numéricos, o K_{ps} seria extremamente alto nos dois primeiros casos (Equações 10 e 11), sendo algo em torno de 2 e 20, respectivamente, pela elevada dissociação, e seria extremamente baixo nos dois últimos casos (Equações 12 e 13), sendo $8 \cdot 10^{-37}$ e $1,3 \cdot 10^{-25}$, respectivamente, pela baixa dissociação. Geralmente as condições de equilíbrio são estudadas para as situações menos favorecidas, no caso, para os compostos pouco solúveis, pois não faz sentido estudar as soluções altamente solúveis, uma vez que já se sabe que praticamente tudo se dissociará.

Já para os compostos pouco solúveis, pode-se estimar o quociente da reação (Q), que nada mais é que o próprio cálculo, porém, realizado em qualquer condição. Estabelece-se o símbolo Q e não K_{ps} , pois a condição trabalhada pode não estar em equilíbrio:

$$Q = a_{Cu^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} \quad \text{Equação 14}$$

$$Q = a_{Ni^{2+}} \cdot a_{S^{2-}} \quad \text{Equação 15}^{29}$$

Esta expressão permite definir se uma reação gerará precipitado ou não. Se:

- $Q = K_{ps}$, há equilíbrio termodinâmico e não ocorre precipitação;
- $Q > K_{ps}$, não há equilíbrio termodinâmico e ocorre precipitação;
- $Q < K_{ps}$, não há equilíbrio termodinâmico e não ocorre precipitação.²⁹

As dificuldades em realizar tais cálculos residem no fato de que as condições reais não seguem as condições estabelecidas para o equilíbrio químico, cujos valores são conhecidos. No entanto, são úteis para saber se determinada substância será solúvel, a fim de fornecer os íons como nutrientes para as plantas.²⁹

A solubilidade de um composto iônico pode ser influenciada principalmente por cinco fatores: a) íon comum; b) pH; c) íon não comum; d) complexação e e) temperatura.

Pelo princípio de Le Chatelier, quando um sistema em equilíbrio é perturbado, há uma tendência em minimizar os efeitos sofridos para estabelecer um

novo equilíbrio. A Tabela 31 mostra os deslocamentos causados no equilíbrio pela influência de dois fatores principais: concentração e temperatura.

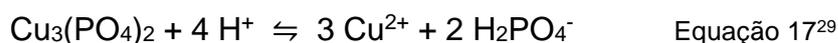
Tabela 31. Sentido de deslocamento da reação química devido a perturbações do equilíbrio

Perturbação externa	Desloca no sentido de
Aumento da concentração de reagente ou produto	Consumo desse participante
Diminuição da concentração de reagente ou produto	Formação desse participante
Aumento da temperatura	Absorção de calor (endotérmico)
Diminuição da temperatura	Liberação de calor (exotérmico)

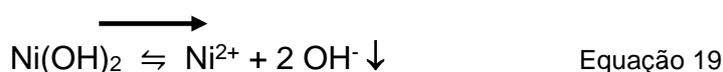
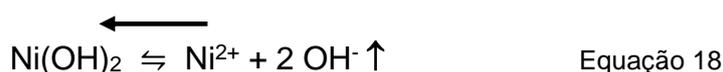
A influência do íon comum, pelo aumento da concentração de um dos participantes da reação, é o efeito que mais influencia a solubilidade. A reação de dissociação de carbonato de cobre a seguir pode ser perturbada pelo aumento da concentração Cu^{2+} no sistema (representado pela seta para cima) e isto causa um deslocamento do equilíbrio para a esquerda (representado pela seta para a esquerda), causando diminuição da solubilidade.



Diversos íons como fosfato e carbonato podem interferir na solubilidade dos elementos metálicos, formando muitas vezes precipitados pouco solúveis e diminuindo a concentração de íons na solução. Essa situação só se alteraria em meio ácido, como a reação equacionada abaixo:



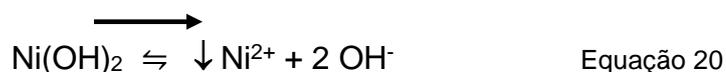
A influência do pH interfere no meio como o efeito do íon comum, pois ao adicionar H^+ ou OH^- na solução, desloca-se o equilíbrio, conforme as reações a seguir:



Ao se adicionar uma base ao meio reacional, aumenta-se a concentração de OH^- (seta para cima na Equação 18), com conseqüente aumento do pH, e a reação se desloca para a esquerda (seta para a esquerda na Equação 18), causando diminuição da solubilidade. Já na adição de um ácido, ocorre o consumo

de OH^- (seta para baixo na Equação 19) pela presença do H^+ adicionado, deslocando a reação para a direita (seta para a direita na Equação 19), ou seja, causando aumento da solubilidade.

Levando em consideração a mesma reação acima, ao adicionar um íon não comum como, por exemplo, Na^+ e NO_3^- provenientes do sal nitrato de sódio, aumenta-se a força iônica da solução, intensificando a solvatação e diminuindo a atividade de Ni^{2+} (seta para baixo na Equação 20), deslocando o equilíbrio para a direita (seta para a direita na Equação 20) e causando aumento da solubilidade.²⁹



Já a adição de um agente complexante faz com que se forme um complexo (ML) entre o metal (M), no caso o Ni^{2+} , e o ligante (L) (Equação 21), provocando a diminuição de sua atividade (seta para baixo na Equação 22), deslocando o equilíbrio para a direita (seta para a direita na Equação 22) e causando aumento da solubilidade.²⁹



A reação de sorção entre um metal e um ligante, como por exemplo, entre cobre ou níquel adsorvido ou presente na solução do solo, com ácidos orgânicos exsudados das raízes (tartárico, málico, oxálico etc), ou com ácidos orgânicos da matéria orgânica do solo (fúlvicos e húmicos), pode provocar aumento ou diminuição da solubilidade, dependendo da constante de estabilidade. É uma competição de força de ligação. A liberação iônica da superfície do solo à solução é tão importante como a adsorção. O metal Cu^{2+} , que é mais fortemente ligado à matéria orgânica que o Ni^{2+} , tende a ser adsorvido mais rapidamente. A dessorção se torna mais lenta, pois é necessário vencer a elevada energia de ativação para quebrar a ligação metal-ligante e todo este mecanismo relaciona-se com a disponibilidade do metal para as plantas.²⁹

Os óxidos de ferro e manganês, juntamente com a matéria orgânica, desempenham papel fundamental na retenção iônica. A adsorção do íon pode ser inibida devido à complexação com moléculas orgânicas ou pode haver competição pelos mesmos sítios de adsorção. Mas a retenção do metal pode ser aumentada se

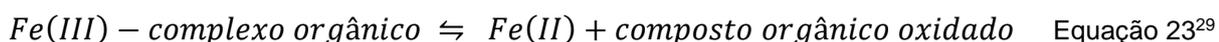
ele forma um complexo estável com a substância orgânica na superfície adsorvente^{29;58}.

Gomes et al. (1997)⁵⁹, fizeram extração fracionada de cádmio, chumbo, cromo, níquel e zinco em Latossolo Vermelho-Amarelo, concluindo que o cobre foi o metal que apresentou a maior afinidade pelos óxidos de ferro; chumbo apresentou afinidade pela matéria orgânica, mas os complexos Cu-matéria orgânica mostraram-se mais estáveis. A menor afinidade pela matéria orgânica foi apresentada pelo níquel²⁹, concordando com os resultados obtidos nesta tese (Figuras 17 e 18, pág. 80).

Em relação à temperatura, é sabido que seu aumento acelera as reações químicas e geralmente os processos de solubilização são favorecidos, porém, nas condições de equilíbrio químico de determinadas reações, seu aumento pode favorecer a precipitação. Ao perturbar um sistema em equilíbrio pelo aumento da temperatura, desloca-se a reação para o sentido endotérmico, ou seja, de absorção de calor, e em alguns casos, favorece o aumento da formação do composto pouco solúvel.

Ainda como último fenômeno importante que afeta a solubilidade dos metais, está o processo de oxirredução. As reações de redução (ganho de elétrons) podem aumentar ou diminuir a concentração dos elementos em solução. Por exemplo, a redução de Mn^{4+} a Mn^{2+} provoca aumento da solubilidade, pois Mn^{2+} é mais solúvel. De Fe^{3+} para Fe^{2+} ocorre o mesmo fenômeno. Já a redução de Cu^{2+} e Ni^{2+} para Cu e Ni, respectivamente, provoca diminuição da solubilidade.²⁹

Outro aspecto importante é a capacidade dos óxidos de manganês (mais que os de ferro) oxidarem o metal, formando óxidos ou hidróxidos insolúveis. Em adição, moléculas orgânicas podem complexar os metais e pode haver dissolução da espécie mais solúvel por reação de oxirredução, como ocorre para o ferro:



Esta reação, assim como a de solubilização de cobre e níquel, é catalisada a pH baixo. Os fenômenos de oxirredução, vinculados aos de precipitação, complexação e adsorção, permeando os conceitos de equilíbrio químico, dão base para entender as reações envolvidas a fim de predizer as melhores condições para a disponibilidade de cobre e níquel para a planta. No entanto, como é perceptível, são muitas as variações possíveis e somente podem ser feitas previsões definitivas

quando uma única condição é obedecida em todos os casos, como ocorre para o pH. Foi observado nos experimentos realizados que a disponibilidade de cobre e níquel aumenta com a diminuição do pH.

Para estimar que faixas de pH promovem as melhores taxas de solubilidade de Cu^{2+} e Ni^{2+} em diversas substâncias, as quais estes elementos comumente se combinam, o *software* Visual Minteq foi utilizado, simulando as condições de solubilidade por meio dos dados das constantes de equilíbrio. Os resultados obtidos estão apresentados para cobre, na Figura 22, e para níquel, na Figura 23.

Pode-se notar que para cobre, a maior parte solúvel, em termos de Cu^{2+} , se encontra na faixa de pH abaixo de 5, podendo se estender até 6 para algumas substâncias. Alguns hidróxidos também se encontram solúveis somente em elevados valores de pH, sendo condições não existentes nos solos. Para níquel, a maior parte solúvel, em termos de Ni^{2+} , se encontra numa faixa mais extensa, até pH 7, podendo se estender a 8 para algumas substâncias. Alguns hidróxidos também se encontram solúveis somente em elevados valores de pH.

Com a utilização de DTPA, as faixas de Cu^{2+} e Ni^{2+} só se encontram altamente solúveis abaixo de pH 1,0 (Figuras 22f e 23f), mas o complexo com DTPA apresenta boa solubilidade em uma ampla faixa de pH. Para cobre, a Figura 9b anteriormente apresentada (pág. 57), mostra a solubilidade do complexo entre brochantita e DTPA numa faixa de pH entre 1 e 10. Para níquel, o complexo entre Ni-DTPA³⁻ apresenta elevada solubilidade acima de pH 8 e o complexo NiH-DTPA²⁻ apresenta elevada solubilidade entre os pHs 2 e 6 (Figura 23f).

Todas as espécies altamente solúveis serviriam de nutriente para as plantas em suas condições específicas, mas as outras apresentadas nos gráficos e mesmo não tratadas aqui podem exercer sua parcela de contribuição tanto nos fenômenos de solubilidade quanto nos de adsorção.

Figura 22. Gráfico de distribuição de espécies em função do pH da solubilização de: a) cloreto de cobre; b) sulfato de cobre; c) carbonato de cobre; d) fosfato de cobre; e) hidróxido de cobre e f) fosfato de cobre e DTPA

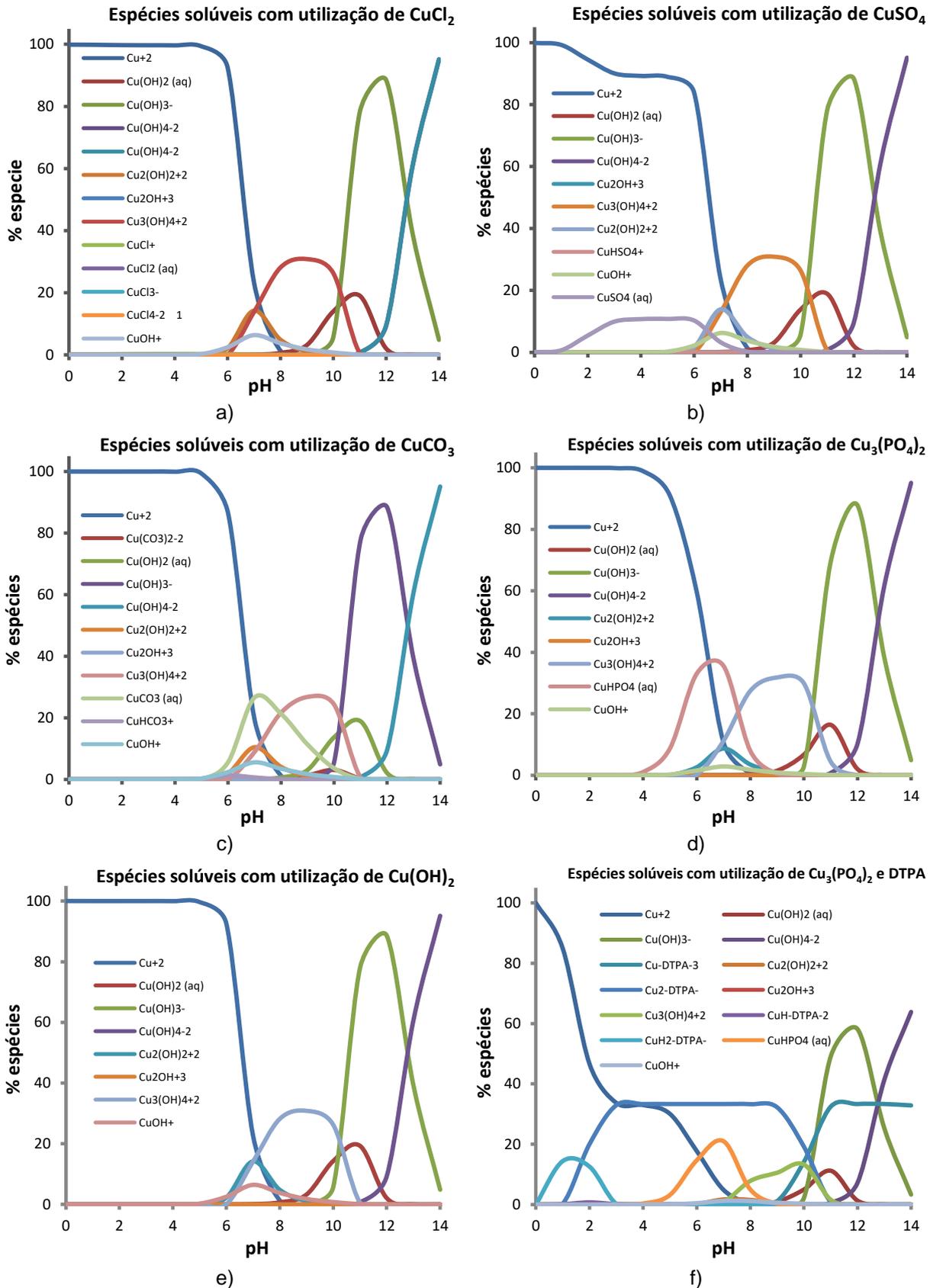
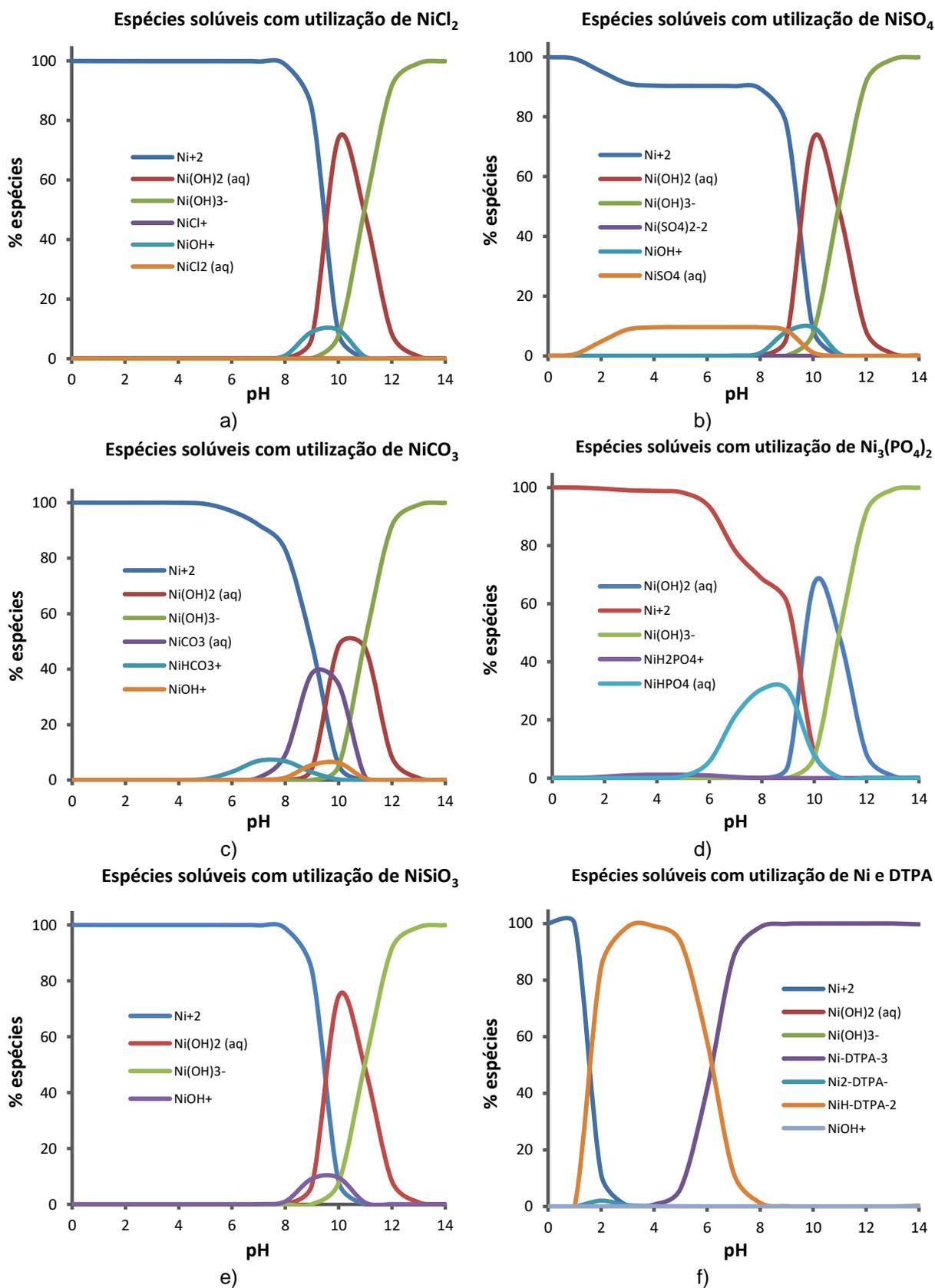


Figura 23. Gráfico de distribuição de espécies em função do pH da solubilização de: a) cloreto de níquel; b) sulfato de níquel; c) carbonato de níquel; d) fosfato de níquel; e) silicato de níquel e f) níquel e DTPA



8. TOXICIDADE DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação aos atuais micronutrientes (boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, selênio e zinco), quando estes se encontram em concentrações elevadas na solução do solo, podem ser prejudiciais às plantas por atingirem níveis tóxicos. No entanto, existem elementos que mesmo em baixa proporção já apresentam elevada toxicidade às plantas e animais superiores. São eles: arsênio, cádmio, cromo, mercúrio e chumbo. Os elementos cobre, níquel e cobalto são particularmente críticos às plantas em determinadas quantidades e, por isso, são chamados de fitotóxicos. E juntam-se a estes, os elementos anteriormente chamados de “metais pesados” (hoje, potencialmente tóxicos), cuja característica é a de apresentar densidade atômica superior a 6 g cm^3 (pela tabela periódica, praticamente todos os metais de transição a partir do cromo).²⁹

Nos resíduos galvânicos tratados nesta tese há grande quantidade de cobre e níquel, porém, estes só são considerados fitotóxicos se absorvidos em excesso pela planta. Há também pequenas quantidades de cádmio, cromo e chumbo que, apesar de baixas em comparação às de cobre e níquel, representam elevado risco de contaminação e não podem ser ignorados.

Se o resíduo fosse aplicado ao solo como tal, nas covas ou sulcos, sem nenhum tratamento prévio, considerando uma ordem de reposição de 2 kg ha^{-1} , baseada nas doses de cobre aplicadas para solos minerais⁶⁰, e considerando que os teores médios de Cu, Cd, Cr e Pb nos resíduos galvânicos apresentados nesta tese são, respectivamente, 168 g kg^{-1} , $0,34 \text{ g kg}^{-1}$, $0,19 \text{ g kg}^{-1}$ e $1,13 \text{ g kg}^{-1}$, deveriam ser adicionados 12 kg de resíduos para atingir a quantidade de 2 kg de Cu e, desta forma, seriam adicionados, conseqüentemente, 4,1 g de Cd, 2,3 g de Cr e 13,6 g de Pb, por hectare de solo.

Considerando 1 ha de solo com 20 cm de profundidade, que equivale ao volume de 2.000.000 L, e que a densidade do LVAd utilizado nesta tese é de $1,3 \text{ g cm}^{-3}$, neste volume de solo o LVAd teria massa de 2.600.000 kg. As massas de Cd, Cr e Pb adicionadas nesta massa de solo por meio da adubação de cobre, corresponderiam, respectivamente, a $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg kg}^{-1}$, $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1}$ e $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg kg}^{-1}$.

Conforme as práticas de manejo geralmente adotadas, se esta adubação com resíduos galvânicos para a reposição de cobre for realizada por ano e considerando que os teores médios de Cd, Cr e Pb no solo sejam, respectivamente, 0,5, 50 e 25 mg kg⁻¹,²⁸ e que os limites de tolerância para estes elementos no solo sejam, respectivamente, 2, 100 e 100 mg kg⁻¹,²⁹ é possível estimar a quantidade de anos necessária para que se atinja o limite máximo destes contaminantes no solo. Na Tabela 32, estes valores foram calculados baseando-se no uso do LVAd utilizado nesta tese, como solo de referência.

Tabela 32. Estimativa do tempo necessário para atingir limites de tolerância de Cd, Cr e Pb no solo, por meio da aplicação de resíduos galvânicos como fertilizante para a reposição de cobre

Elemento tóxico	Adubação via resíduos galvânicos (g ha ⁻¹ ano ⁻¹)	Teor máximo no solo (kg ha ⁻¹)	Teor médio no solo (kg ha ⁻¹)	Contribuição da adubação (g ha ⁻¹ ano ⁻¹)	Tempo para atingir limite máximo no solo (anos)
Cd	4,1	5,2	1,3	3,9	950
Cr	2,3	260	130	130	56.500
Pb	13,6	260	65	195	14.300

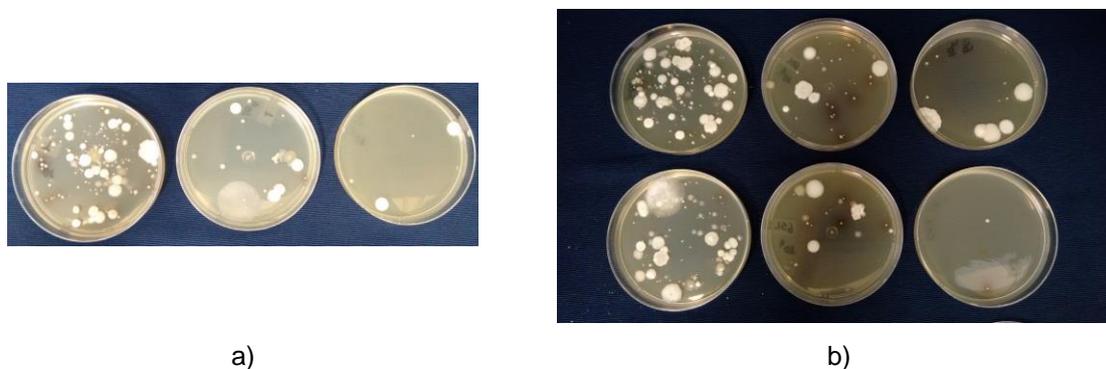
Estes valores levam em consideração somente os teores no solo, sem analisar as reações de absorção pela planta, mas, apesar disto, demonstra que os resíduos galvânicos se comportam de modo similar a outros fertilizantes, como, por exemplo, os fosfatados²⁹, que demorariam quantidades de tempo análogas para atingir o limite de tolerância dos solos a tais contaminantes.

Os atuais valores orientadores da CETESB⁶¹ estipulam como intervenção agrícola os seguintes valores para Cd, Cr e Pb: 3,6, 150 e 150 mg kg⁻¹, respectivamente. Comparando com os valores inseridos no solo por meio da adubação de cobre, mencionados anteriormente, que seriam de: 1,6 . 10⁻³, 8,8 . 10⁻⁴ e 5,2 . 10⁻³ mg kg⁻¹, respectivamente, confirma-se o baixo grau de toxicidade gerado por estes resíduos nos solos.

Para verificar na prática se os resíduos galvânicos aqui estudados apresentavam elevada toxicidade a culturas de micro-organismos, ensaio microbiológico foi realizado, estabelecendo uma condição controle e aplicando doses crescentes dos seis resíduos galvânicos (4 kg ha⁻¹ e 20 kg ha⁻¹) em três diluições (10⁻³, 10⁻⁴ e 10⁻⁵), em placa de petre, pelo método de plaqueamento em meio nutritivo.

Os resultados obtidos mostraram que o aumento da dose de resíduo, em todos os casos, aumentou a população microbiológica, entretanto, não a diversidade. A Figura 24 apresenta os resultados para o resíduo 1, que foram similares aos demais. Por meio deste ensaio, pode-se concluir que os resíduos empregados, mesmo nas maiores doses (20 kg ha^{-1}), não apresentam toxicidade à microbiota do solo, fortalecendo a viabilidade de serem utilizados como fertilizantes.

Figura 24. Crescimento de micro-organismos nas diluições de 10^{-3} , 10^{-4} e 10^{-5} da esquerda para a direita, pelo método de plaqueamento em meio nutritivo: a) controle; b) adição do resíduo galvânico 1 (dose de 4 kg ha^{-1} em cima e 20 kg ha^{-1} embaixo)



Apesar destes resíduos serem reconhecidamente considerados como perigosos, por sua elevada quantidade de metais potencialmente tóxicos, os resultados apresentados nesta tese demonstram viabilidade em ser utilizado como fonte de micronutrientes para solos, principalmente de cobre e níquel.

Conclui-se, portanto, que seja muito mais vantajoso promover sua reciclagem desta forma, aproveitando seu potencial para um fim definido e útil para a população, do que tomar todos os cuidados necessários para descartá-los em aterros de resíduos industriais perigosos de forma adequada.

Outra consideração importante é que as baixas mobilidades verificadas para Cu e Ni, nas quais são favorecidas as reações de adsorção nos coloides do solo em relação à sua disponibilidade na solução do solo, são vantajosas para não provocar lixiviação, diminuindo o risco ambiental.

Estudos mostram que a granulometria do fertilizante interfere na fitodisponibilidade dos elementos de interesse e que na forma em pó apresenta maior efetividade. Numa aplicação de cobre, foi concluído não parecer existir

vantagem na utilização de compostos solúveis, como sulfatos ou quelatos, em detrimento de fontes insolúveis e mais baratas, como óxido ou cobre metálico finamente moído.²²

Pelos resultados de solubilidade em fase aquosa apresentados nesta tese, a melhor disponibilidade de cobre e níquel (principalmente de cobre) ocorre somente em pHs muito baixos, porém, estas condições não são comumente encontradas nos solos brasileiros. Maior acidificação pode ser atingida somente pela exsudação de ácidos orgânicos na rizosfera, mas, para isso, os resíduos precisariam ter contato mais próximo às raízes, devido à baixa mobilidade de cobre e níquel.

Dadas estas informações, nada impede de alterar as propriedades físico-químicas dos resíduos para serem melhor aproveitados pelo mercado, a fim de cumprir o objetivo de serem utilizados como materiais secundários. Um processo de digestão ácida poderia ser realizado para tornar os elementos de interesse solúveis e o produto poderia ser comercializado como fertilizante líquido, após diluição, para diminuir os efeitos da condição ácida. De qualquer forma, atenderia os objetivos de não serem descartados, evitando, assim, a contaminação do ambiente e ao mesmo tempo aproveitando a potencialidade oferecida por estes metais, atendendo os critérios tão almejados de reciclagem, que visam a volta destes materiais ao setor produtivo.

Tratamentos específicos nos resíduos galvânicos também poderiam ser adotados, para formar concentrados de cobre e níquel (no estado líquido ou sólido), a fim de serem utilizados como fertilizantes de forma mais pura, sem todos os elementos detectados na caracterização química.

Apesar deste trabalho não visar a escolha do melhor resíduo a ser utilizado como insumo agrícola e, sim, indicar esta classe de resíduos como materiais secundários com potencial para fornecer micronutrientes, pelos resultados obtidos, o resíduo 2 agrega as melhores condições para este fim, pois:

- apresenta elevados teores de cobre e níquel;
- revelou a presença da brochantita por DRX, que torna o Cu^{2+} altamente solúvel em pHs < 3 e quando complexado com DTPA numa faixa de pH de 2 a 10;
- apresentou elevada solubilidade de níquel em meio aquoso;
- apresentou a maior quantidade de níquel solúvel por complexação com DTPA;

- apresentou maior dissolução no solo quando aplicado na forma de pastilha para os ensaios de adsorção;
- apresentou, juntamente com o resíduo 1, os maiores valores de cobre e níquel disponíveis no ensaio de extração sequencial;
- apresentou, juntamente com o resíduo 3, os maiores aumentos de níquel na raiz e na parte aérea após sua aplicação no ensaio de solubilidade com presença de planta;
- possui baixas quantidades de elementos tóxicos como cádmio, cromo e chumbo.

E este resíduo possui uma diferença em relação aos demais. O tratamento de efluentes executado na empresa galvânica que o gera é diferente dos outros, pois utiliza a técnica de destilação em grande escala, num processo pressurizado. A água presente no efluente é vaporizada e coletada em outro local, deixando uma solução altamente concentrada em metais no primeiro recipiente que, por sua vez, é posteriormente seco, gerando o lodo galvânico final. A vantagem é a não utilização de reagentes químicos para precipitar os metais, mantendo o resíduo mais puro ou fiel ao sistema produtivo, o que o torna mais eficaz.

Independente disto, os resíduos galvânicos do setor de douração/prateação parecem não oferecer toxicidade crítica, podendo ser utilizados como insumo agrícola. Sua vantagem em relação aos demais tipos de resíduos galvânicos, como do setor de cromação e zincagem, é a não presença de cromo em quantidades elevadas, tornando-o mais benéfico aos solos. Portanto, para uma possível aplicação visando esta finalidade, seria recomendado não misturá-lo aos demais, promovendo, assim, uma nova categoria de material secundário para fins agronômicos.

Uma vez aproveitados como materiais secundários para uso agrônômico, estes resíduos seriam, então, reciclados, o que atenderia as aspirações e exigências da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), no que diz respeito à não disposição final em aterros, evitando contaminação dos solos e lençóis freáticos, contribuindo, assim, para a logística reversa, que consiste no retorno do resíduo à cadeia produtiva, além de auxiliar na gestão integrada, que consiste na busca de soluções para os resíduos sólidos.

9. RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS

Os resíduos galvânicos de douração/prateação apresentam diversos elementos considerados como macro e micronutrientes para as plantas, sendo os teores de cobre e níquel majoritários e em proporção semelhante a algumas fontes de adubação específicas para a reposição destes. Apresentam baixos teores de contaminantes como Cd, Cr e Pb e quando associados aos aspectos físico-químicos de conformação na forma de aglomerados quebradiços e pouca higroscopicidade, aparentam ser favoráveis ao uso agrônômico na forma pulverizada.

A solubilização de cobre e níquel em meio aquoso se mostrou dependente do pH, sendo expressivamente maior em H_2SO_4 (pH 2), porém, os resíduos galvânicos 2 e 3 apresentaram boa solubilidade de níquel em água, indicando possibilidade de serem utilizados como fertilizantes líquidos. Todos apresentaram boa solubilidade na formação de complexo com DTPA, representando os teores mais disponíveis, enquanto a solução de H_2SO_4 em pH 2 pode extrair inclusive o que não é disponível. O crescimento de plantas em solos não proporciona condições de pH tão baixos, mas na rizosfera, a liberação de ácidos orgânicos pode provocar significativa acidificação e formação de complexos, tornando estes elementos disponíveis às plantas. Foi revelada a presença de brochantita $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$, responsável pela solubilização de Cu em pHs inferiores a 3 e as prováveis presenças de NiCl_2 , NiSO_4 ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, justificando a solubilidade de Ni em meio aquoso. Quando combinadas com DTPA, estas substâncias também apresentaram boa solubilidade numa grande faixa de pHs.

O estudo de adsorção indicou baixa mobilidade de cobre e níquel nos solos, sendo mais crítico para cobre. Porém, do ponto de vista ambiental, é vantajoso por não saírem por lixiviação. As pastilhas de resíduos galvânicos forneceram cobre e níquel ao solo e influenciaram nas reações de adsorção específica e não específica. Os ensaios indicaram maior adsorção em NVef e as isothermas mostraram melhor adsorção em LVAd, mas ambos apresentam elevada capacidade máxima de adsorção e boa afinidade aos metais de interesse. A extração sequencial mostrou que cobre está mais ligado aos óxidos de ferro e manganês e níquel às frações mais insolúveis. Porém, a inserção dos resíduos influenciou nas reações de troca, seja por substituição isomórfica, por reação com o grupo hidroxila ou com a matéria orgânica, aumentando os teores disponíveis às plantas.

O estudo da solubilidade de cobre e níquel na presença de plantas mostrou que, justamente pelas reações citadas acima, os resíduos proporcionaram condições para estes elementos chegarem à raiz. Níquel atingiu também a parte aérea das plantas e o cobre não, mas provavelmente por suficiência nutricional da planta e não por ineficiência no processo, uma vez que a planta já havia realizado a etapa mais difícil, que foi a de absorção do elemento do solo.

As reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, que ocorrem na interface solo-solução-planta, explicam os mecanismos de maior ou menor disponibilidade destes micronutrientes, pelo efeito nas condições de equilíbrio químico, e para cobre e níquel foi verificado que a eficiência de absorção pelas plantas é favorecida em pHs baixos e pela formação de complexos, condições estas que podem ser geradas pelos ácidos orgânicos exsudados na rizosfera. Já para os resíduos 2 e 3, que apresentam elevada solubilidade de níquel e meio aquoso, as reações de precipitação/dissolução são essenciais para explicar este fenômeno.

10. CONCLUSÕES

Os resíduos galvânicos de bijuteria apresentam potencial para serem fontes de micronutrientes para solos, podendo ser uma alternativa à escassez ou ao preço estipulado para fontes primárias e surgindo como nova opção em relação aos demais fertilizantes existentes. Agrega as características de grande quantidade de cobre e níquel, além da presença de outros macro e micronutrientes; apresenta baixa toxicidade, confirmada por ensaio microbiológico e pelos baixos teores de contaminantes, inclusive de cromo em relação aos outros processos galvânicos; pode ser aplicado diretamente ao solo de forma pulverizada ou líquida ou ainda por meio de tratamentos específicos, como sua transformação em óxidos por aquecimento; e atende os objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), fazendo-os voltar à cadeia produtiva pelo processo de reciclagem, contribuindo com o meio ambiente de duas formas: por não contaminar o solo ao ser disposto em aterros e por aproveitar suas potencialidades agronômicas pela presença de elementos essenciais às plantas.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL - ONUBR. **A ONU e a população mundial**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/acao/populacao-mundial>>. Acesso em: 04 jan. 2017.
- ² BRASIL. **Lei nº 12.305**, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 16 jan. 2017.
- ³ BRASIL. **Decreto nº 7.404**, de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o Comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/decreto/d7404.htm>. Acesso em: 16 jan. 2017.
- ⁴ SÃO PAULO (Estado). **Lei nº 12.300**, de 16 de março de 2006. Institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos e define princípios e diretrizes. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2006/lei-12300-16.03.2006.html>>. Acesso em: 16 jan. 2017.
- ⁵ SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 54.645**, de 05 de agosto de 2009. Regulamenta dispositivos da Lei nº 12.300 de 16 de março de 2006, que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos, e altera o inciso I do artigo 74 do Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2009/decreto-54645-05.08.2009.html>>. Acesso em: 16 jan. 2017.
- ⁶ INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Instrução Normativa nº 13**, de 18 de dezembro de 2012. Estabelece a lista brasileira de resíduos sólidos. Disponível em:

<<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/IBAMA/IN0013-181212.PDF>>.

Acesso em: 16 jan. 2017.

- ⁷ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
- ⁸ SÃO PAULO (Estado). **Lei nº 997**, de 31 de maio de 1976. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1976/lei-997-31.05.1976.html>>. Acesso em: 19 jan. 2017.
- ⁹ SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 8.468**, de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/cao_urbanismo_e_meio_ambiente/legislacao/leg_estadual/leg_est_decretos/Decreto%20n%C2%BA%2008468-76.htm>. Acesso em: 19 jan. 2017.
- ¹⁰ BRASIL. **Lei nº 9.605**, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9605.htm>. Acesso em: 17 jan. 2017.
- ¹¹ BRASIL. **Decreto nº 6.514**, de 22 de julho de 2008. Dispõe sobre as infrações e sanções administrativas ao meio ambiente, estabelece o processo administrativo federal para apuração destas infrações, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=309>>. Acesso em: 19 jan. 2017.
- ¹² BRASIL. **Lei nº 6.938**, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6938.htm>. Acesso em: 20 jan. 2017.
- ¹³ BRASIL. **Decreto nº 99.274**, de 06 de junho de 1990. Regulamenta a Lei nº 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem,

respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, e dá outras providências. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=328>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

- ¹⁴ SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.
- ¹⁵ SERVIÇO SOCIAL DA INDÚSTRIA - SESI. **Manual de segurança e saúde no trabalho**: Indústria galvânica. São Paulo, 2007. 260 p. (Coleção Manuais).
- ¹⁶ VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. São Paulo: Páginas & Letras, 1999.
- ¹⁷ MATTOS, C. S. **Geração de resíduos sólidos de galvanoplastia em regiões densamente povoadas** - avaliação, inertização e destinação. 2011. 134 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais - IPEN, São Paulo, 2011.
- ¹⁸ SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS - SINIR. **Resíduos sólidos industriais**. Brasília, DF: IPEA, 2011. (Caderno de Diagnóstico, 5). Disponível em: <http://www.cnrh.gov.br/projetos/pnrs/documentos/cadernos/05_CADDIAG_Res_Sol_Industriais.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2017.
- ¹⁹ CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 313**, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>>. Acesso em: 23 jan. 2017.
- ²⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. São Paulo, 2007. Disponível em:

-
- <http://www.abrelpe.org.br/panorama_envio.cfm?ano=2007>. Acesso em: 23 jan. 2017.
- ²¹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS - ABETRE. **Panorama das estimativas de geração de resíduos industriais**. São Paulo: ABETRE; FGV, 2003. 72 p. Disponível em: <<http://www.abetre.org.br/biblioteca/publicacoes/publicacoes-abetre/FGV%20-%20Panorama%20das%20Estimativas%20de%20Ger.%20de%20Res.%20Industriais%20-%20Rel.%20Final.pdf>>. Acesso em: 23 jan. 2017.
- ²² Souza, C. P. C. **Disponibilidade de cobre e zinco em fertilizantes minerais e materiais secundários**. 2011. 162 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2011.
- ²³ CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Proposta de Resolução (Versão Limpa)**. Processo n. 02000.002955/2004-69. Define critérios e procedimentos para uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima fornecedora de micronutrientes na produção de fertilizantes para aplicação no solo, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/10F798CF/PropResol_LIMPA_6CTAJ2.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2017.
- ²⁴ BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. **Instrução Normativa nº 05**, de 23 de fevereiro de 2007. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 24 jan. 2017.
- ²⁵ ALCARDE, J. C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 363-372, 2003.
- ²⁶ BASTOS, A. R. R.; CARVALHO, J. G.; LOPES, A. S.; ALCARDE, C. A. Métodos de extração para quantificação de cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 2, p. 229-236, 2007.

-
- ²⁷ MOURA, T. A. **Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade à plantas de arroz**. 2010. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.
- ²⁸ MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006.
- ²⁹ FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van.; ABREU, C. A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ / FAPESP / POTAFOS, 2001.
- ³⁰ ROVERS, H.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Níquel total e solúvel em DTPA em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, p. 217-220, 1983.
- ³¹ USEPA. **SW-846 - Method 3051a**: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC, 2007. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 09 mar. 2015.
- ³² ALCARDE, J. C.; MALAVOLTA, E.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A. S.; VELOSO, C. A.; FABRÍCIO, A. C.; VIEGAS, I. de J. M. Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 49, p. 137-144, 1992.
- ³³ INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA - ICDD. **Banco de dados em Powder diffraction file 2 (PDF-2)** - version 2003. Newtown Square, PA, 2017.
- ³⁴ ROBERT, C.; WEAST, Ph. D. **Handbook of chemistry and physics**. 58. ed. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1977-1978.
- ³⁵ SISTEMA INTEGRADO DE GESTÃO AMBIENTAL - SIGAM. **Consulta Monitoramento Umidade do Ar**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://sigam.ambiente.sp.gov.br/sigam2/Default.aspx?idPagina=4398>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

-
- ³⁶ RUSSEL, J. B. **Química geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981.
- ³⁷ KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R.; TREICHEL, D. A. **Química geral e reações químicas**. São Paulo: Cengage Learning, 2015. v. 1.
- ³⁸ ATKINS, P. **Princípios de química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- ³⁹ PAIVA NETTO, J. E.; KÜPPER, A.; CATANI, R. A.; MEDINA, H. P. **Estudo pedológico da Estação Experimental de Monte Alegre**. São Paulo: Secretaria da Agricultura, 1950.
- ⁴⁰ VALADARES, J. M. A. S.; GAL, M.; MINGELGZIN, U.; PAGE, A. L. Some heavy metals in soil treated with sewage sludge, their effects on yield and their uptake by plants. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, p. 49-57, 1983.
- ⁴¹ LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, p. 421-428, 1978.
- ⁴² ARAÚJO, E. A.; ANDRADE, N. J.; CARVALHO, A. F.; RAMOS, A. M.; SILVA, C. A. S.; SILVA, L. H. M. Aspectos coloidais da adesão de micro-organismos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 9, p. 1940-1948, 2010.
- ⁴³ NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation effective radio of hydrated ions. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, DC, v. 63, n. 9, p. 1381-1387, 1959.
- ⁴⁴ SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995.
- ⁴⁵ LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; NAIDU, R. Cadmium sorption and desorption in soils: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 42, p. 489-533, 2011.
- ⁴⁶ RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, P. Improvement of the BCR three

step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 1, p. 57–61, 1999.

- ⁴⁷ SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.
- ⁴⁸ USEPA. **SW-846 - Method 3052** - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, DC, 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2017
- ⁴⁹ NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; SUMNER, M. E.; HARTER, R. D.; TILLER, K. G. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 602–617, 1997.
- ⁵⁰ SANTOS, G. C. G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico**. 2005. 150 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- ⁵¹ AHMAD, M. S.; ASHRAF, M. Essential roles and hazardous effects of nickel in plants. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 214, p. 125-167, 2011.
- ⁵² MALAVOLTA, E.; MORAES, M. F. Nickel - from toxic to essential nutrient. **Better Crops**, Norcross, v. 91, n. 3, p. 26-27, 2007.
- ⁵³ CHEN, C. R.; CONDRON, L. M.; DAVIS, M. R.; SHERLOCK, R. R. Phosphorus dynamics in the rhizosphere of perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and radiate pine (*Pinus radiata* D. Don.). **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 34, p. 487-499, 2002.

-
- ⁵⁴ SCHONINGER, E. L.; GATIBONI, L. C.; ERNANI, P. R. Rhizosphere pH and phosphorus forms in an Oxisol cultivated with soybean, brachiaria grass, millet and sorghum. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 69, n. 4, p. 259-264, 2012.
- ⁵⁵ HALDAR, M.; MANDAL, L. N. Effect of P and Zn on the growth and P, Zn, Cu, Fe and Mn nutrition of rice. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 59, p. 415-420, 1981.
- ⁵⁶ OSAWA, T.; TAZUKE, A. The effect of form of nitrogen supplied and pH level the nutriente solution on copper toxicities in vegetable crops. **Journal of the Japanese Society for Horticultural Science**, Tokyo, v. 59, p. 519-525, 1990.
- ⁵⁷ STEPHAN, U. W.; SCHOLZ, D. G. Nicotianamine: mediator of transporto f iron and heavy metals in problem? **Physiologia Plantarum**, Lund, v. 88, p. 522-529, 1993.
- ⁵⁸ HUANG, C. P.; LIN, Y. T. Specific adsorption of Co(II) and [Co(III)-EDTA] complexes on hydrous oxide surfaces. In: TEWARI, P. H. (Ed.). **Adsorption from aqueous solutions**. New York: Plenum Press, 1981.
- ⁵⁹ GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; MENDONÇA, E. S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 543-551, 1997.
- ⁶⁰ POTAFOS. **Nutri-Fatos**: Informação agronômica sobre nutrientes para as culturas. Piracicaba, 1996. (Arquivo do Agrônomo, 10).
- ⁶¹ COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Valores orientadores para solos e águas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2017.