

O efeito do CaCl_2 favorecendo a retenção de As é atribuído à presença do Ca no eletrólito suporte. O fato do CaCl_2 ser eficiente mesmo a pH 3 contradiz prévios resultados (2), que indicam o favorecimento na retenção de As somente em valores de pH mais elevados. De modo geral, a complexação de esfera interna do Ca^{2+} à superfície promove um potencial na superfície do solo que favorece a complexação de esfera interna do As (5).

5. CONCLUSÕES

A retenção de As diminui com o aumento do pH, refletindo a adsorção competitiva do arsenato e dos grupos OH.

Soluções contendo Ca tendem a favorecer a adsorção de As em ampla faixa de pH.

BIBLIOGRAFIA

1. ROBINS, R.G., TOZAWA, K. Arsenic removal from gold processing waste waters: the potential ineffectiveness of lime. *CIM Bull.*, 75, p171. 1982.
2. MELAMED, R., NEUMANN, R., CARAGEORGOS T. *Estudo de caracterização mineralógica, estabilidade e retenção de arsênio contido em rejeitos industriais na Rio Paracatu Mineração*. RJ: CETEM/CNPq, 1996. (RT 029/96).
3. MELAMED, R. JURINAK, J.J. DUDLEY, L.M. Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.59. p.1289-1294. 1995.
4. ROBINS, R.G. The solubility of metal arsenates. *Metallurgical Transactions B*. American Society for Metals and the Metallurgical Society of AIME. v.12B, p.103-109. 1981.
5. BOLAN, N.S., BARROW, N.J. Modelling the effect of adsorption of phosphate and other anions on the surface charge of variable charge oxides. *J. Soil Sci.* v.35, p.273-281. 1984.

Aplicação de Rochas Fosfáticas em Solos de Disposição de Rejeitos para a Imobilização de Metais Pesados

Flávia Elias Trigueiro

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Ricardo Melamed

Orientador, Químico de Solos, Ph.D.

RESUMO

O efeito da utilização de fosfato de rocha aplicado a Latossolo para a retenção de Zn e Cu foi estudado. Os resultados mostram que o fosfato aumenta a retenção dos metais no solo, a valores de pH na faixa ácida, constituindo-se em um método eficaz de retenção de metais em solos de disposição de rejeitos. O efeito do meio eletrolítico também foi abordado.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o crescimento do uso de metais pesados nas indústrias, principalmente na minero-metalúrgica, resultou no aumento do fluxo de metais no ecossistema.

Esses metais, em sua maioria, podem formar complexos biomoleculares e, assim, são passíveis de serem acumulados pela cadeia alimentar, contaminando o ecossistema. O efeito tóxico desses metais em plantas e animais é relativo, porém os metais que formam complexos estáveis com ligantes, orgânicos ou inorgânicos, tendem a ser os mais tóxicos (1).

Os solos e sedimentos possuem a capacidade de reter os metais na sua superfície mineral ativa e pela presença de substâncias húmicas em sua composição, que funcionam como complexantes naturais (1). No entanto, os metais podem migrar pelo solo e, finalmente, alcançar as águas subterrâneas. A possibilidade de contaminação das águas subterrâneas, causada pela deposição de rejeitos em aterros sanitários, é uma grande preocupação ambiental (2).

Vários métodos de retenção de metais pesados no solo têm sido amplamente pesquisados. O fosfato possui a habilidade de modificar a superfície dos solos, de forma a aumentar a retenção de metais (3).

Neste trabalho, comparou-se a mobilidade dos metais Cu e Zn em colunas de fluxo. O efeito da utilização de fosfato de rocha aplicado a Latossolo na imobilização de Zn e Cu foi conduzido em sistema de batelada, considerando-se a influência do pH e a variação dos eletrólitos empregados.

2. OBJETIVO

Estudar o efeito da aplicação de fosfatos em solos de deposição de rejeitos mínero-metalúrgicos como método de retenção de metais pesados, tais como Zn e Cu.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O solo utilizado nos experimentos foi o Latossolo Vermelho Escuro da região de Rio Preto, RJ. A difração de raios X indica que o solo é composto de quartzo, vermiculita, gibsita e goethita.

Estudos da mobilidade dos íons Cu(II) e Zn(II) através do solo foram conduzidos em colunas de fluxo contínuo, em condições saturadas. As colunas foram construídas de acrílico, com 5,0 cm de diâmetro e 8,5 cm de altura. A distribuição de solo (constando de várias faixas granulométricas) nas colunas foi feita aplicando-se a amostra de solo de forma radial, de baixo para cima na coluna, evitando-se a segregação das partículas.

Inicialmente, as colunas foram equilibradas com diferentes eletrólitos, em fluxo ascendente, até a total eliminação de ar dos poros. Soluções de K_2SO_4 e $CaSO_4$ foram empregadas como eletrólitos suporte, numa concentração de 0,0025 M. Posteriormente, alimentou-se as colunas com soluções sintéticas dos metais, dissolvidos nos eletrólitos. Utilizou-se $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, numa concentração de 3×10^{-4} M. Uma bomba peristáltica foi empregada para assegurar uma vazão constante de efluente de 0,8 mL/min na entrada da coluna. Amostras do efluente foram coletadas periodicamente, tendo sido medido o

seu pH e a concentração de Cu e Zn analisada. O volume do efluente que passou pela coluna foi monitorado. Os estudos de mobilidade iônica foram interrompidos quando a concentração do efluente (C) se igualou à concentração da alimentação (C_0). As curvas de transporte representam a variação da concentração relativa (C/C_0) com o volume de poros percolados (V/V_0), onde V é o volume percolado e V_0 é o volume total de poros da coluna.

Estudos em coluna, semelhantes aos anteriores, foram feitos misturando-se fosfato mineral ao solo. Porém, devido à impermeabilização causada pelo fosfato no solo, não houve fluxo através da coluna, impedindo o prosseguimento dos experimentos. Desta forma, foram feitos estudos em batelada para se verificar o efeito do fosfato na retenção de metais.

Estudos da adsorção de Cu e Zn no solo foram conduzidos em tubos para centrifugação, contendo 4 g de solo e soluções de 5, 10, 15, 20 e 30 mg/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$ e $CuCl_2$ dissolvidos em $CaSO_4$, K_2SO_4 e $CaCl_2$ a diferentes níveis de pH. A variação do pH foi feita adicionando-se HCl ou KOH 0,1 M. O volume total dos tubos foi de 40 mL.

O fosfato aplicado é composto de 35,87% de P_2O_5 , 47,92% de CaO, 3,29% de Fe_2O_3 , 0,74% de SiO_2 , 0,36% de Al_2O_3 , 0,18% de MgO, 3,63% de $BaSO_4$, 0,87% de TiO_2 e 2,46% de BaO. Os principais minerais detectados por difração de raios X são apatita, barita, magnetita, goethita, crandalita, quartzo, calcita e vermiculita. O tratamento do solo com fosfato é feito pela substituição das faixas granulométricas do Latossolo pela mesma faixa granulométrica do fosfato: 8,5% de material passando entre -14 + 35# e 69,0% de material passando entre -100 + 150#.

Os tubos foram agitados por um período de 4 horas, a temperatura ambiente (25 °C), centrifugados a 2200 rpm, durante 15 minutos, e, posteriormente, filtrados a vácuo em membranas com poros de 0,45 μm de diâmetro. A concentração dos metais na solução sobrenadante foi estimada.

A concentração dos metais em solução foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. O cálculo da concentração de metal adsorvida pelo solo no sistema de batelada

foi obtido pela diferença entre a concentração de metal adicionada e a concentração de metal no sobrenadante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Mobilidade Comparativa dos Metais Pesados

As curvas de transporte (Figuras 1A e 1B) mostram a mobilidade dos metais Zn e Cu através do solo, utilizando-se CaSO_4 e K_2SO_4 como eletrólitos suportes, respectivamente.

Os dados da Figura 1A indicam que o Zn apareceu no efluente após passados cerca de 10 volumes porosos de solução. Em $V/V_0 = 25$, a concentração de Zn no efluente se igualou ao valor da concentração na alimentação. Por outro lado, o Cu apareceu no efluente somente quando, aproximadamente, 20 volumes porosos de solução foram passados, indicando que o Cu move-se mais lentamente que o Zn através do solo.

O Zn move-se mais rapidamente que o Cu no sistema de K_2SO_4 (Figura 1B). No entanto, a mobilidade de cada metal é menor quando comparada com do sistema em CaSO_4 . Comparando-se as curvas obtidas para os metais em CaSO_4 e K_2SO_4 , nota-se que as curvas são similares, com a única diferença de que, no sistema de K_2SO_4 , estas estão deslocadas para a direita em, aproximadamente, 5 volumes porosos, o que indica uma menor mobilidade dos metais nesse eletrólito.

As curvas de variação do pH dos dois sistemas (CaSO_4 e K_2SO_4) durante o transporte de Cu e Zn (Figura 1) é decrescente, mostrando que o pH diminui com o aumento da sorção dos metais pelo solo, devido à liberação de prótons pelo solo com a adsorção dos metais, indicando a complexação desses metais com a superfície do Latossolo.

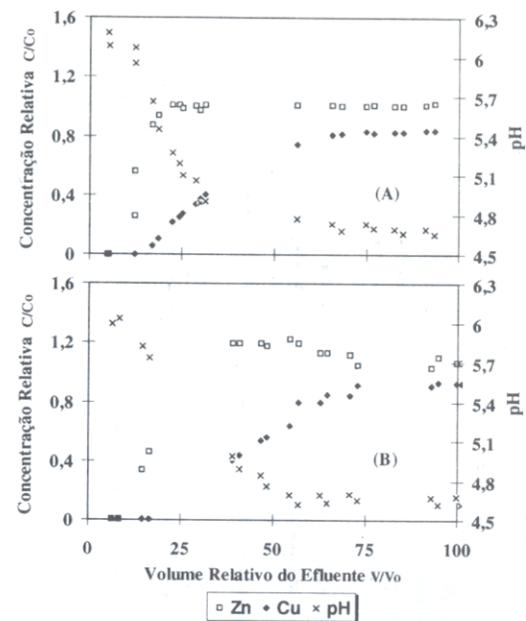
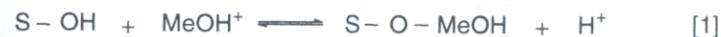


Figura 1 - Mobilidade dos metais Zn e Cu no Latossolo: (A) em CaSO_4 ; (B) em K_2SO_4

Este tipo de interação acontece, basicamente, com os cátions hidrolisáveis. O mecanismo de adsorção envolve a formação de um complexo de esfera interna entre o metal hidrolisado e os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Al, Mn e Fe (2):



onde Me é o metal e S é a superfície do solo.

4.2 Efeito da Aplicação de Fosfato na Retenção de Metais

O efeito da aplicação de fosfato mineral na retenção de Cu e Zn pelo solo, nos eletrólitos CaSO_4 , K_2SO_4 e CaCl_2 , em diferentes níveis de pH, é mostrado nas Figuras 2 e 3.

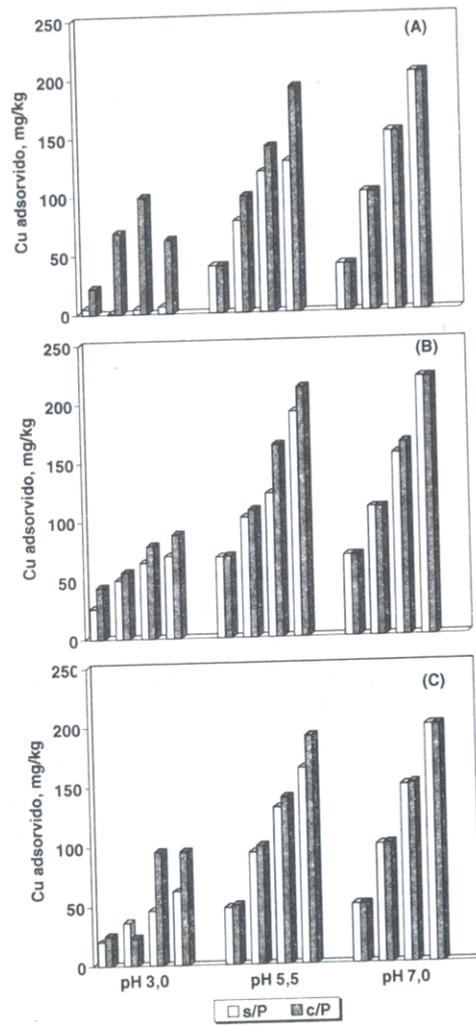


Figura 2 - Efeito da aplicação de fosfato e do pH na retenção de Cu pelo Latossolo: (A) em CaCl₂, (B) em CaSO₄ e (C) em K₂SO₄

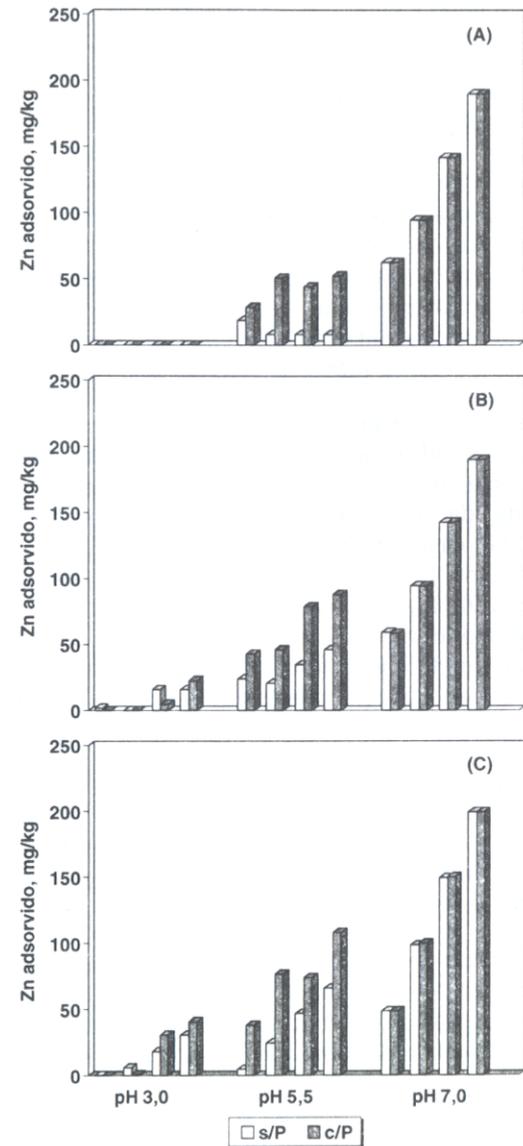


Figura 3 - Efeito da aplicação de fosfato e do pH na retenção de Zn pelo Latossolo: (A) em CaCl₂, (B) em CaSO₄ e (C) em K₂SO₄

Observa-se pelas Figuras 2 e 3 a influência do pH na retenção dos metais pelo solo. Em meio ácido, a retenção dos metais é relativamente mais baixa, devido à alta concentração de íons H⁺, que competem com os metais por sítios de adsorção no solo. Com o aumento do pH, a retenção aumenta.

Em relação ao efeito dos eletrólitos na retenção dos metais, verifica-se que a adsorção foi maior em meio de K₂SO₄ e CaSO₄, quando comparado ao CaCl₂. O cálcio, presente no CaCl₂, pode competir com os metais pesados por sítios de retenção, ou o sulfato pode proporcionar um aumento na carga superficial negativa do solo, aumentando a retenção dos metais no solo. A adsorção em CaSO₄ e K₂SO₄ foi semelhante.

Confirmando os resultados obtidos nas curvas de transporte (Figura 1), a adsorção do Cu foi maior do que a do Zn, independentemente do pH e do eletrólito empregado. A capacidade de adsorção dos metais pelo solo depende do tamanho do cátion hidratado (3). Como o raio iônico do Zn hidratado (Zn(OH)(H₂O)₆⁺) é maior do que o do Cu hidratado (Cu(OH)(H₂O)₄⁺), a adsorção de Cu no solo é maior do que a do Zn. Outro fator que pode proporcionar uma maior retenção de Cu pelo solo é a forte interação deste metal com os grupos quelantes das substâncias húmicas presentes no solo. A interação do Cu com substâncias húmicas é maior do que a do Zn (4).

O efeito do fosfato na adsorção foi mais eficiente para o Zn do que para o Cu. Em pH 5.5, a retenção de Zn no solo tratado com fosfato foi, aproximadamente, o dobro da retenção no solo sem tratamento, enquanto que o aumento da retenção do Cu devido ao tratamento com fosfato foi menor.

O aumento na retenção de cátions proporcionado pela aplicação de fosfato advém da alteração da estrutura e do potencial superficial do Latossolo. As reações abaixo mostram o efeito da aplicação de fosfato na superfície oxidada do Latossolo:



Analisando-se os três mecanismos propostos, nota-se que, na reação [2], o fosfato neutraliza a carga positiva da superfície do solo, em [3], a adição de fosfato mantém a carga superficial do solo neutra, tornando o meio básico com a liberação de OH⁻ e, em [4], o fosfato, na forma divalente, torna a superfície negativa. Como o grupo OH₂⁺ é mais instável em comparação ao OH⁻, o início da adsorção deve seguir, preferencialmente, o mecanismo da reação [2] e, posteriormente, os das reações [3] e [4], dependendo da carga superficial do solo e das espécies de fosfato presentes no meio reacional, que são dependentes do pH (5). Em valores de pH abaixo do PCZ (ponto de carga zero, pH=4,8) do solo, o fosfato é adsorvido pelos sítios positivos, liberando H₂O, e, pelos sítios neutros, liberando OH⁻.

No caso do fosfato mineral, composto essencialmente de apatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH,F,Cl)₂), para que seja possível uma interação com o solo, inicialmente há a dissolução do fosfato:



onde X = OH, F e Cl.

A possibilidade de uma precipitação de uma nova fase mineral contendo os metais não deve ser descartada. Estudos de imobilização de Pb em hidroxiapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), na presença de F⁻, sugerem a dissolução da fluoroapatita (Ca₁₀(PO₄)₆(F)₂) e posterior precipitação de fluoropiromorfita como mecanismos de retenção (3).

5. CONCLUSÃO

A retenção dos metais Zn e Cu no solo foi maior nos sistemas em K_2SO_4 e $CaSO_4$, quando comparados ao $CaCl_2$. O cálcio, presente no $CaCl_2$, pode competir com os metais por sítios de retenção e/ou o sulfato pode causar um aumento na carga negativa do solo, aumentando a retenção. A retenção torna-se maior à medida que o pH aumenta nos três sistemas eletrolíticos estudados.

O Cu move-se mais lentamente do que o Zn pelo solo, independentemente do pH e do meio eletrolítico.

O tratamento do solo com fosfato aumentou a retenção dos metais pesados, devido à alteração da estrutura e do potencial de superfície do solo, constituindo-se, assim, em um método potencial de retenção de metais pesados em solos de disposição de rejeitos.

BIBLIOGRAFIA

1. FERGUSSON, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press, p.329-375, 1990.
2. EVANS, L.J. Chemistry of metal retention by soils. Environ. Sci. Technol., v.23, n.9, p.1046-1056, 1989.
3. MA, Q.Y., LOGAN, T.J., TRAINA, S.J. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. Environ. Sci. Technol., v.29, n.4, p.1118-1126, 1995.
4. SCHNITZER, M., KHAN, S.A.. Soil Organic Matter, , Amsterdam: Elsevier, 1978.
5. MELAMED, R., JURINAK, J.J., DUDLEY, L.M. Site disposal simulation for arsenopyrite processing waste: arsenic mobility and retention mechanisms. In: International Conference Heavy Metals in the Environment, Hamburg, v.2, p.236-239, 1995.

Estudo Preliminar de Eletrolixiviação de Resíduos da Atividade Garimpeira por Percolação

Marcelo Moreira de Souza
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ
Ronaldo Luiz Correa dos Santos
Orientador, Engenheiro Químico, M.Sc.

RESUMO

Uma técnica eletrolítica, usando uma célula multicompartimento, é proposta para descontaminar resíduos, provenientes da atividade garimpeira, contendo mercúrio (concentração da ordem de 10000 ppb), empregando uma solução de baixa concentração de salmoura (15 g.dm^{-3}) como eletrólito. Variáveis como a densidade de corrente anódica e o controle de pH foram investigadas, sendo que os resultados obtidos permitiram obter resíduos com concentração da ordem de 1000 ppb, compatíveis com valores de *background*.

1. INTRODUÇÃO

O mercúrio tem sido tradicionalmente removido de resíduos industriais por destilação e condensação, com vistas a sua obtenção como mercúrio elementar. O processo é eficiente do ponto de vista de sua remoção do material; entretanto, perdas de vapor e mesmo de partículas de mercúrio são mais favorecidas em sistemas dessa natureza (1).

Vários pesquisadores apontaram para o uso de processos hidrometalúrgicos como sendo passíveis de oxidar mercúrio em minérios, concentrados e resíduos, utilizando hipoclorito como um agente lixiviante efetivo (2, 3, 4). Butler (5) sugeriu o uso do sulfeto básico de sódio como agente de precipitação de mercúrio, a partir de soluções de hipoclorito para recuperação de mercúrio dessas soluções.

Mais recentemente, interessantes resultados usando hipoclorito no processo de lixiviação de mercúrio foram reportados por Carvalho