

Eficiência de Minerais Industriais na Imobilização de Metais Pesados

Heloisa Helena Bringuenti Pedro

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Ricardo Melamed

Orientador, Químico de Solos, PhD

RESUMO

As técnicas de imobilização "in situ" de metais pesados tem como vantagem o melhor custo-benefício, quando comparadas com outros tipos de remediação. O objetivo desse estudo foi de estudar o potencial de imobilização de minerais industriais na imobilização de arsênio e de cobre. Os materiais estudados incluíram, vermiculitas, atapulgitas, bentonitas, zeólitas, magnetitas, argila e caulim. Foram estudadas as interações com pH e com um meio eletrolítico característico de drenagem ácida. Os

resultados mostram a eficiência dos minerais industriais estudados na imobilização de metais pesados e inferem a respeito dos mecanismos envolvidos. Ficou evidente a importância do pH na especiação química dos metais em solução e consequentemente na sua interação com as superfícies minerais. Nesse estudo, a presença de sulfato diminuiu a eficiência de argilas na imobilização de As, refletindo uma maior mobilidade do As na presença de drenagem ácida

1. INTRODUÇÃO

A indústria mineiro-metalúrgica vem nas últimas décadas se confrontado com a questão ambiental, que é intrínseca ao tipo e à magnitude das operações que desenvolve. Um dos grandes desafios é a contaminação dos compartimentos ambientais por metais pesados, tais como, As, Hg, Cu, Pb, Zn, Cd e Cr.

O arsênio, por exemplo, é um elemento tóxico encontrado em vários minérios e concentrados processados na indústria mineral, especialmente na indústria do ouro. Os rejeitos contendo As, resultantes do processamento mineral, são

geralmente tratados, para formação de um precipitado metálico, com o intuito de se praticar um descarte seguro. No entanto, alterações de ordem físico-química no sítio de disposição pode desestabilizar o As contido nos rejeitos, permitindo seu transporte para os diferentes compartimentos ambientais, o que se constitui num risco potencial a saúde humana (Figura 1). Portanto, uma combinação de métodos de estabilização química dos rejeitos arsenicais e métodos preventivos de transporte de As são desejáveis. Nesse âmbito, tecnologias de imobilização “in situ” possuem um custo-benefício mais atraente.

Existem diferenças fundamentais de transporte de elementos tóxicos no meio ambiente, que depende do tipo de metal e das características físico-químicas que este insere. Dessa forma, é da maior importância que cada tecnologia de imobilização tenha um caráter específico, para cada caso em particular. As diferenças em mecanismo de interação no meio ambiente do As e do Cu são enfatizadas nesse estudo.

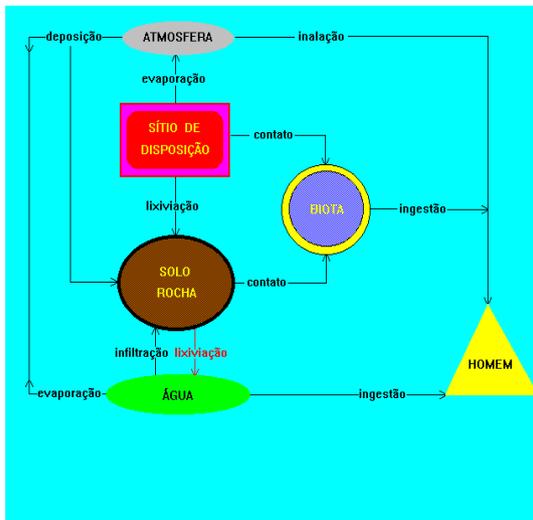


Figura 1 - Vias de Transporte e Contaminação de As

2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi de estudar a eficiência de minerais industriais, para sua possível utilização como barreira geo-química de metais pesados. O comportamento desses minerais foi estudado com relação à imobilização de Cu e de As.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Uma série de materiais industriais foram utilizados para verificação quanto ao seu potencial de retenção de As e Cu. Os materiais estudados e o valor de pH de suas polpas no mesmo meio eletrolítico (0,01 M NaCl) são mostrados na Tabela 1.

Estudos de adsorção de As e Cu

Estudos da adsorção de As foram conduzidos em tubos centrífugos contendo 4g do material, aos quais foram adicionadas alíquotas de 5 mL ou 8 mL de 0,033 M $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou de 0,033 M CuCl_2 , dissolvidos em 0,01 M NaCl. O volume total em cada um dos tubos foi de 40 mL, utilizando-se 0,01 M NaCl como eletrólito suporte. Portanto, a razão sólido:líquido foi de 1:10.

Os tubos foram agitados durante um período de 48 horas numa velocidade de 200 ciclos/min e centrifugados a 2000 rpm, durante 25 minutos, para separação de fases. Posteriormente, a fase líquida nos tubos foi filtrada a vácuo através de membranas com poros de 0,45 μm de diâmetro e a concentração dos metais pesados determinada.

Efeito do meio eletrolítico na imobilização de As

A adsorção de As também foi estudada, variando-se o eletrólito suporte utilizado. O intuito desses ensaios foi de verificar a retenção de As na presença de Drenagem Ácida, que se caracteriza pela alta concentração de sulfato dissolvido e acidez. O procedimento foi basicamente o mesmo descrito acima, sendo que adicionalmente foram utilizadas soluções de 0,03 e 0,05 M NaCl e 0,03 e 0,05 M Na_2SO_4 .

Tabela 1. Minerais Industriais testados e respectivos valores de pH da polpa

MATERIAL	pH
1. Bentonita da Paraíba ativada Na ₂ CO ₃	10,0
2. Bentonita da Paraíba ativada NaCl	4,1
3. Bentonita da Paraíba natural	4,9
4. Bentonita da Paraíba natural<200 malhas	6,9
5. Bentonita da Bahia ativada Na ₂ CO ₃	9,0
6. Bentonita da Bahia ativada NaCl	4,3
7. Bentonita da Bahia natural	4,4
8. Bentonita da Bahia natural<200 malhas	4,1
9. Atapulgita São Pedro Piauí ativada	10,0
10. Atapulgita São Pedro Piauí natural	6,9
11. Atapulgita São Pedro Piauí<200 malhas	7,6
12. Zeólita Bacia do Parnaíba, Maranhão natural	6,2
13. Zeólita Bacia do Parnaíba, Maranhão<200malhas	7,3
14. Caulim Cadam, Pará natural	4,3
15. Caulim Cadam Pará < 200 malhas	4,2
16. Vermiculita Santa Luzia, Paraíba expandida	8,8
17. Vermiculita Santa Luzia, Paraíba expandida<200malhas	8,8
18. Vermiculita Santa Luzia, Paraíba natural	3,9
19. Vermiculita Santa Luzia, Paraíba natural<200malhas	7,3
20. Magnetita Catalão, Goiás natural	8,2
21. Magnetita Catalão, Goiás<200malhas	8,1
22. Latossolo, Paracatu	4,4
23. Diatomita natural	3,7
24. Diatomita<200 malhas	3,7

Estudo de desorção de As e Cu

Os estudos de desorção de As e Cu foram conduzidos somente para alguns materiais selecionados. Esses estudos consistiram em uma lixiviação, com 0,01 M NaCl, do material utilizado na adsorção. Após a separação das fases no estudo de adsorção, à fase sólida, contida nos tubos centrifugados, foram adicionados 10 mL de solução contendo o eletrólito suporte. Os tubos foram agitados durante 1 hora a uma velocidade de 200 ciclos/min, centrifugados durante 25 minutos e a fase líquida filtrada a vácuo. Esse procedimento foi

repetido 5 vezes, sendo que a fase líquida "total" foi completada a 50 mL em balão volumétrico, e as concentrações de As ou Cu nos balões volumétricos foram determinadas.

Precipitação química de Cu

Os ensaios de precipitação química de Cu tiveram por objetivo a compreensão dos mecanismos de imobilização. Primeiramente, foi realizada a lixiviação de alguns materiais selecionados. Essa lixiviação foi conduzida adicionando-se 40 mL do eletrólito suporte a 4g desses materiais acondicionados em tubos centrífugos que foram levados à agitação a 200 ciclos/min durante 3 horas e centrifugados (2000 rpm por 15 minutos). O material sólido foi descartado. A fase líquida foi filtrada e acondicionada em outros tubos centrífugos previamente pesados. Desses tubos foram retiradas alíquotas de 8 mL da lixívia, e adicionados 8 mL de uma solução de 0,03 M CuCl_2 . Os tubos foram então agitados por 1/2 hora, filtrados. O filtrado foi então analisado quanto ao teor de Cu.

Efeito do pH na Imobilização de Cu

A eficiência de materiais industriais selecionados na imobilização de Cu foi testada em meio ácido. Para esses ensaios foi utilizado o mesmo procedimento geral utilizado nos ensaios de adsorção, e a adição de diferentes alíquotas de 0,1 M HCl para ajuste do pH, tendo sido mantidos o eletrólito e a razão sólido:líquido. As alíquotas de ácido variaram dependendo do poder tamponante do material.

Química Analítica

As análises de As e Cu foram realizadas por espectrofotometria por absorção atômica e o pH foi estimado utilizando-se um eletrodo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adsorção de arsenato nos materiais testados indica (Figura 2) que a Bentonita da Bahia (materiais 7 e 8) foi o material que mostrou o melhor potencial para imobilização. Observa-se, como esperado, que a fração mais fina tem um potencial de retenção maior (1660 mg/kg) do que o material natural (1380 mg/kg), devido a sua maior superfície específica (52 m²/g vs.

49 m²/g). Ainda assim, a Bentonita com fração mais grosseira mostrou-se viável para ser utilizada como barreira geoquímica, dispensando gastos com o fracionamento do material. É importante notar que o valor do pH da polpa desse material é de 4,1(ou 4,4), que corresponde a um valor aproximadamente intermediário aos pK₁ e pK₂ do ácido arsênico, ocorrendo nessa faixa a espécie H₂AsO₄⁻, principal espécie adsorvida à superfície mineral.

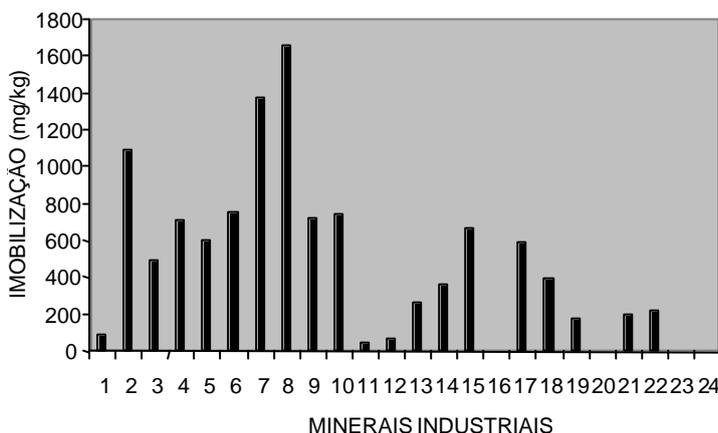


Figura 2. Retenção de As nos materiais industriais

Com relação à imobilização de Cu, vários materiais tiveram eficiências similares da ordem de 2125 mg/kg, correspondendo a todo o Cu adicionado à solução (Figura 3). Esses materiais foram: 1. Bentonita da Paraíba ativada Na₂CO₃; 5. Bentonita da Bahia ativada Na₂CO₃; 9. Atapulgita São Pedro Piauí ativada 11. Atapulgita São Pedro Piauí <200malhas; 13. Zeólita Bacial do Parnaíba, Maranhão <200malhas; 17. Vermiculita Santa Luzia, Paraíba expandida <200malhas 19. Vermiculita Santa Luzia, Paraíba natural <200malhas; 20. Magnetita Catalão, Goiás natural 21. Magnetita Catalão, Goiás <200malhas.

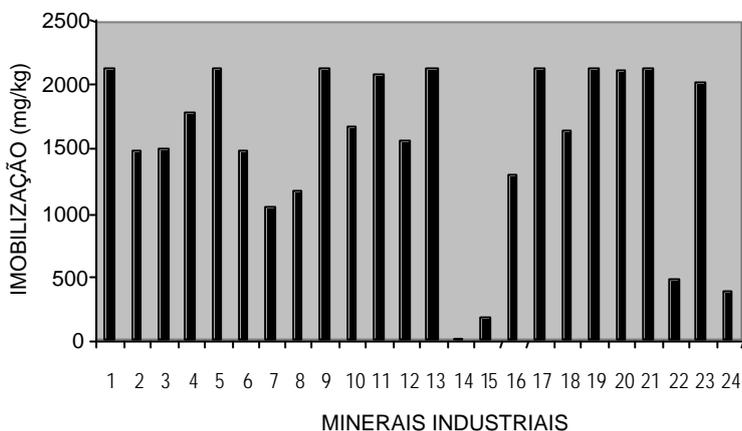


FIGURA 3. Retenção de Cu nos minerais industriais

Mais uma vez é notória a importância do pH como variável físico-química na retenção de metais pesados. No caso do Cu, a retenção ocorre acima do pK da espécie hidrolizada (pH 7,3), o que está de acordo com os valores de pH mostrados na Tabela 1. O decréscimo do pH de equilíbrio do sistema diminuiu a retenção de Cu de todos os minerais industriais estudados (dados não mostrados).

Os ensaios de desorção, tanto de As como de Cu, revelam diferenças fundamentais entre o As, que forma espécies de arsenato aniônicas, e o Cu, que forma espécies catiônicas, e indicam que todos os materiais que se mostraram mais eficientes na retenção não foram susceptíveis à lixiviação dos metais pesados, confirmando o potencial para utilização de imobilização "in situ".

As Figuras 4 e 5 mostram a retenção de As em argila (Latossolo vermelho-escuro) em dois sistemas eletrolíticos e forças iônicas distintas. Os resultados indicam que a presença de sulfato diminuiu a retenção de As na argila. Essa diminuição é atribuída a uma adsorção competitiva do sulfato com o arsenato na superfície mineral. Portanto, pode-se concluir desses

ensaios que a presença de sulfato, característica do fenômeno de drenagem ácida, pode contribuir para um maior transporte e mobilidade de As.

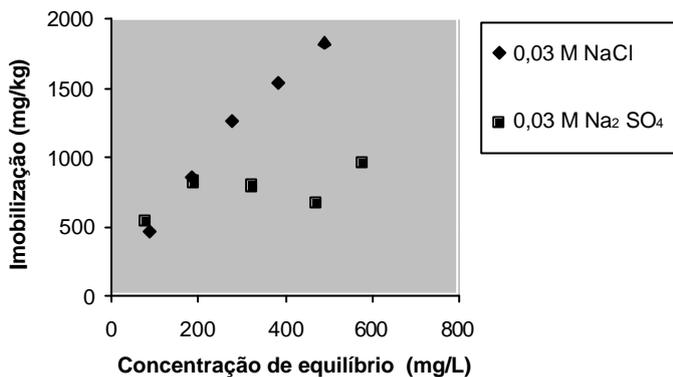


Figura 4. Retenção de As em Latossolo em dois sistemas eletrolíticos ($I=0,03$)

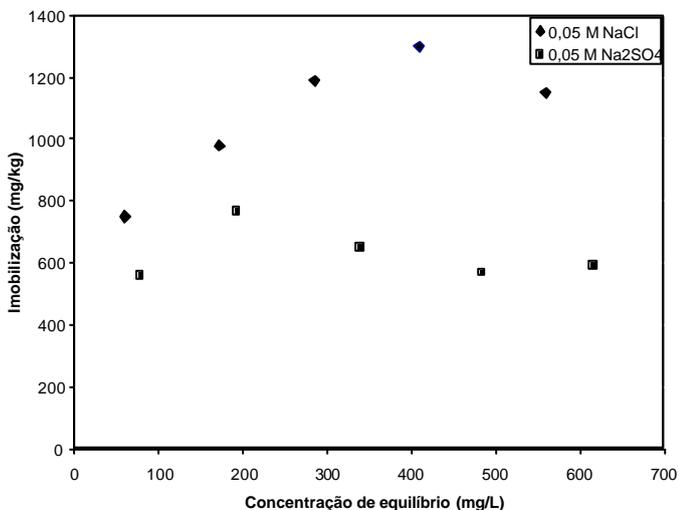


Figura 5. Retenção de As em Latossolo em dois sistemas eletrolíticos ($I=0,05$)

5. CONCLUSÕES

A eficiência de minerais industriais na imobilização de Cu e As reflete fundamentalmente a importância das características físico-químicas intrínsecas desses minerais, especialmente em relação com o pH de equilíbrio destes.

A presença de sulfato no meio eletrolítico, pode comprometer a eficiência de minerais na retenção de arsenato, via mecanismo de adsorção competitiva.

BIBLIOGRAFIA

- 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)
- 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.
- ROBINS, R.G. THE SOLUBILITY OF METALS ARSENATES. METALLURGICAL TRANSACTIONS B. AMERICAN SOCIETY FOR METALS AND THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME. v.12B, p. 103-109. 1981.
- BOLAN, N.S., BARROW, N.J. MODELLING THE EFFECT OF ADSORPTION OF PHOSPHATE AND OTHER ANIONS ON SURFACE CHARGE OF VARIABLE CHARGE OXIDES. J. SOIL SCI. v.35, p.273-281. 1984
- FERGUSON, J.E. "The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects", Pergamon Press, p.329-375, 1990.
- EVANS, L.J. "Chemistry of metal retention by soils". Environ. Sci. Technol., v.23, n.9, p.1046-1056, 1989.
- Dos Santos, A.J.A., Melamed, R. "Imobilização de Metais Pesados em Sítios de Disposição de Rejeitos Minerio-Metalúrgicos." Jornada de Iniciação Científica - Cetem. 1998.
- 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.
- Trigueiro, F., Melamed, R. "Aplicação de Rochas Fosfáticas em Solos de Disposição de Rejeitos." Jornada de Iniciação Científica-Cetem.1997.

Eighmy, T.T., Crannel, B.S., Butler, L.G., Cartledge, F.K., Emery, E.F., Oblas, D., Kzarnowski, J.E., Eusden, J.D., Shaw, E.L., Francis, C.A. "Heavy Metal Stabilization in Municipal Solid Waste Combustion Dry Scrubber Residue Using Soluble Phosphate." V.31, n.11, p.3330-3338, 1997.