

EFICIÊNCIA DE MINERAIS INDUSTRIAIS NA SORÇÃO DE METAIS PESADOS

Ricardo Melamed, Heloisa Helena B. Pedro e Adão Benvido da Luz
CETEM/MCT – Centro de Tecnologia Mineral
Av. Ipê 900, Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, 21941-590
rmelamed@cetem.gov.br

RESUMO

O conceito de desenvolvimento sustentável para o setor minero-metalúrgico impõe que a componente ambiental integre o sistema produtivo. Dessa forma, estratégias de controle da bio-disponibilidade de elementos tóxicos contidos nos resíduos líquidos e sólidos são de extrema importância. Uma dessas estratégias envolve a remoção e recuperação de metais pesados de efluentes líquidos ou imobilização “in situ” nos resíduos sólidos. Métodos desenvolvidos para este fim, tais como: precipitação química, separação por membranas, adsorção em resinas e extração por solventes são relativamente onerosos e tem sua eficiência comprometida pela complexidade dos sistemas que requerem tratamento. Por outro lado, a sorção de metais pesados em diversos tipos de materiais alternativos, tem despertado grande interesse pelo baixo custo-eficiência dessa tecnologia.

Vários estudos tem sido realizados nesse âmbito. No entanto, esses estudos tem contemplado a sorção de metais pesados com especiação catiônica tais como Cu, Zn, Ni e Pb. Raros são os estudos que enfocam a sorção de espécies como o As e Cr que formam oxianions.

Esse estudo explorou a eficiência de vários minerais industriais na sorção de As e Cu. Os minerais estudados incluíram argila, caulim, vermiculita, atapulgita, bentonita, zeólita e magnetita. Os estudos de sorção de As em argila abordaram interações com pH e com meio eletrolítico característico de drenagem ácida, visto que esse fenômeno ocorre como consequência da exposição atmosférica de minérios sulfetados contendo As.

Os resultados inferem a respeito dos mecanismos envolvidos, ficando evidenciada a importância do pH na interação dos metais pesados com as superfícies minerais. A presença de sulfato diminuiu a eficiência da argila na sorção de As, refletindo uma maior mobilidade do As em condições de drenagem ácida.

PALAVRAS-CHAVE: sorção, drenagem ácida, transporte

1. INTRODUÇÃO

A contaminação dos compartimentos ambientais com metais pesados tem sido motivo de grande preocupação por parte de ambientalistas, da população e das autoridades governamentais, pois essa contaminação pode causar danos irreversíveis à saúde humana. Nesse âmbito, a indústria minero-metalúrgica vem nas últimas décadas se confrontando com a questão ambiental, que é intrínseca ao tipo e à magnitude das operações que desenvolve. Os efluentes e os resíduos gerados pelo setor minero-metalúrgico, contendo metais pesados, requerem o emprego de tecnologias eficientes para um descarte ou disposição seguros, que previnam a contaminação das águas superficiais e/ou subterrâneas, e conseqüentemente a bio-disponibilização desses elementos tóxicos. As tecnologias que vem sendo empregadas aplicam métodos físicos, químicos e físico-químicos, tais como precipitação, floculação, sedimentação, filtração e retenção. Essas tecnologias são bastante onerosas para o sistema produtivo. A utilização de materiais alternativos para o tratamento de efluentes ou como revestimento em sítios de disposição de rejeitos tem se tornado bastante atraente devido à alta capacidade de retenção de metais pesados e pelo relativo baixo valor agregado desses materiais.

A utilização desses materiais deve prever o tipo de interação dos mesmos com as diferentes espécies de metais presentes no sistema e outros parâmetros físico-químicos tais como pH e constituição eletrolítica. Vários estudos tem sido realizados nesse âmbito. No entanto, esses estudos tem contemplado a sorção de metais pesados que formam espécies catiônicas, tais como Cu, Zn, Ni e Pb. Raros são os estudos que enfocam a sorção de metais pesados tais como o As e o Cr que formam oxianions.

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 objetivo desse trabalho foi de estudar a eficiência de minerais industriais, para sua possível utilização no tratamento de efluentes ou como barreira geo-química de metais pesados. O comportamento desses minerais foi estudado com relação à sorção de Cu e de As, enfatizando-se as diferenças nos mecanismos envolvidos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Uma série de minerais industriais foram utilizados para verificação quanto ao seu potencial de sorção de As e Cu (Tabela 1). Os materiais estudados incluíram argila, caulim, vermiculita, atapulgita, bentonita, zeólita e magnetita. A estrutura de alguns desses minerais esta esquematizada na Figura 1.

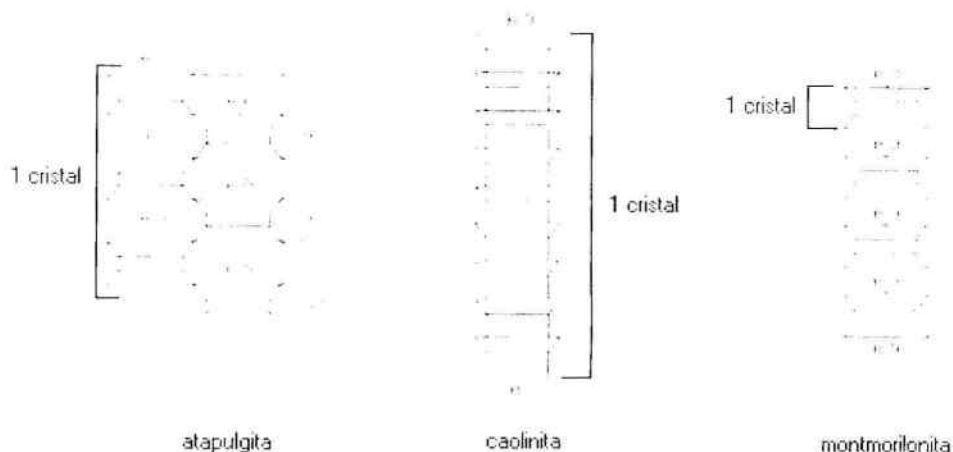


Figura 1 - Estrutura cristalina da atapulgita, caolinita e montmorilonita

2.2. Estudos de sorção de As e Cu

Estudos da sorção de As foram conduzidos em tubos centrifugos 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 2.000 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.

A capacidade de sorção do material foi calculada pela diferença entre a concentração do metal adicionada menos a concentração do metal remanescente após a reação.

2.3. Efeito do meio eletrolítico na sorção de As em argila

A sorção de As em argila (latossolo vermelho escuro da região de Paracatu, MG) também foi estudada, variando-se o eletrólito suporte utilizado. O intuito desses ensaios foi de verificar como o fenômeno de Drenagem Ácida, que se caracteriza pela alta concentração de sulfato dissolvido e acidez, pode afetar a sorção de As na argila. O procedimento foi basicamente o mesmo descrito acima, sendo que nesses ensaios foram utilizadas soluções de 0,03 e 0,05 M NaCl e 0,03 e 0,05 M Na_2SO_4 .

2.4. Estudos 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 sorção. Após a separação das fases no estudo de sorção, a 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.

2.5. Efeito do pH na sorção de Cu e As

O efeito do pH na eficiência de alguns materiais selecionados quanto à sorção de Cu e de As também foi investigado. Para esses ensaios foi utilizado o mesmo procedimento geral utilizado nos ensaios de sorção, e a adição de diferentes alíquotas de 0.1 M HCl ou de NaOH para ajuste do pH, tendo sido mantidos o eletrólito e a razão sólido:líquido. As alíquotas do ácido e da base variaram dependendo do poder tamponante do material.

2.6. Química Analítica

As análises de As e Cu foram realizadas por espectrofotometria por absorção atômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Eficiência dos Minerais Industriais

A Tabela 1 lista os materiais estudados, o pH da polpa desses materiais antes da interação com os metais pesados e a porcentagem e quantidade específica de metal pesado retida. Com relação à sorção de Cu, vários materiais tiveram eficiências da ordem de 3400 mg/kg, correspondendo a todo o Cu adicionado à solução, no nível mais alto. Esses materiais foram: Bentonita da Paraíba ativada Na_2CO_3 ; Atapulgita São Pedro do Piauí ativada com MgO; Vermiculita Santa Luzia da Paraíba expandida <200malhas; Vermiculita Santa Luzia da Paraíba natural <200malhas; Magnetita Catalão de Goiás <200malhas. Observa-se que materiais "não tratados" mostraram ótima eficiência, e que poderiam ser preferencialmente utilizados, visto que os custos com tratamento seriam eliminados.

Com relação à sorção de As, os resultados na Tabela 1 indicam que a Atapulgita São Pedro ativada com MgO e a Bentonita da Bahia <200 malhas foram os materiais que mostraram melhor potencial, da ordem de 2970 e 2900mg/kg, correspondendo a 68% e 66% de sorção, respectivamente.

Tabela 1. Minerais industriais, pH, porcentagem e quantidade específica de metal pesado retida

Materiais	pH	SORÇÃO de Cu				SORÇÃO de As			
		concentração inicial				concentração inicial			
		212ppm		340ppm		275ppm		440ppm	
	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	
1.Bentonita, PB ativada Na_2CO_3	10,0	100	2125	100	3400	3	90	18	770
2.Bentonita, PB ativada NaCl	4,1	70	1495	65	2200	40	1090	0	0
3.Bentonita, PB	4,9	71	1505	69	2350	18	490	32	1390
4.Bentonita, PB<200 malhas	6,9	84	1795	78	2660	26	710	23	1010
5.Bentonita, BA ativada Na_2CO_3	9,0	100	2125	98	3340	22	600	19	820
6.Bentonita, BA ativada NaCl	4,3	70	1485	69	2350	28	760	-	-
7.Bentonita, BA	4,4	50	1055	52	1770	50	1380	46	2010
8.Bentonita, BA<200 malhas	4,1	56	1185	52	1780	60	1660	66	2900
9.Atapulgita S.Pedro, PI ativada MgO	10,0	100	2125	100	3400	27	730	68	2970
10.Atapulgita S.Pedro, PI	6,9	79	1675	57	1930	27	750	17	740
11.Atapulgita S.Pedro, PI<200 malhas	7,6	99	2095	79	2690	2	50	17	740
12.Zeólita do Parnaíba, MA	6,2	74	1565	52	1760	3	70	0	0
13.Zeólita do Parnaíba, MA<200malhas	7,3	100	2125	76	2580	10	270	6	250
14.Caulim Cadam, PA	4,3	0	15	0	0	13	360	16	720
15.Caulim Cadam, PA<200 malhas	4,2	8	185	9	310	24	670	31	1370
16.Vermiculita, PB expandida	8,8	61	1290	51	1730	0	0	0	0
17.Vermiculita, PB expandida<200malhas	8,8	100	2125	100	3400	21	590	47	2080
18.Vermiculita, PB	3,9	77	1645	64	2170	14	390	24	1050
19.Vermiculita, PB<200malhas	7,3	100	2125	100	3400	7	180	23	1000
20.Magnetita Catalão, GO	8,2	100	2115	99	3380	0	0	0	0
21.Magnetita Catalão, GO<200malhas	8,1	100	2125	100	3400	8	210	22	980
22.Latossolo de Paracatu, MG (argila)	4,4	23	485	16	530	8	230	20	880
23.Diatomita	3,7	95	2015	84	2850	0	0	-	-
24.Diatomita<200 malhas	3,7	18	385	88	2990	-	-	-	-

3.2. Desorção de As e Cu

Os ensaios de desorção de Cu, revelaram que todos os materiais que se mostraram mais eficientes na retenção não foram susceptíveis à lixiviação, confirmando o potencial para utilização de imobilização "in situ". No caso do As, os materiais testados liberaram até 15% da concentração inicial adicionada.

3.3. Efeito do pH na sorção de metais

A Tabela II e a Figura 2 mostram o efeito do pH na sorção de metais pesados. Os dados na Tabela II indicam que a sorção do Cu decresce com a diminuição do pH, ao passo que o inverso acontece quanto a sorção de As, ou seja, a sorção de As decresce com o aumento do pH. Esses resultados refletem a importância da especiação do metal e do pH nas interações físico-químicas.

O mecanismo envolvido nos dois casos se resume na troca de ligantes (H^+ pelo Cu e OH^- para o As). No caso do Cu, a adsorção de esfera interna ocorre acima do pK da espécie hidrolizada (pH 7,3), enquanto que a valores de pH mais baixos a adsorção de esfera externa deve ser o mecanismo dominante. O decréscimo do pH de equilíbrio do sistema diminuiu a retenção de Cu de todos os minerais industriais estudados, refletindo a adsorção competitiva entre o Cu e protons pela superfície carregada. No caso do As, a valores de pH 4, que corresponde a um valor aproximadamente intermediário aos pK_1 e pK_2 do ácido arsênico, ocorre a espécie $H_2AsO_4^-$, principal espécie sorvida à superfície mineral.

Tabela II. Efeito do pH na sorção de Cu em materiais selecionados

Materiais	pH	SORÇÃO de Cu (%)	
		concentração inicial	
		212ppm	340ppm
1. Bentonita, PB ativada Na_2CO_3	10,0	100	100
	6,9	95	87
5. Bentonita, BA ativada Na_2CO_3	9,0	100	98
	5,3	94	91
12. Zeólita do Parnaíba, MA	6,2	74	52
	4,1	44	35
13. Zeólita do Parnaíba, MA <200malhas	7,3	100	76
	5,4	47	43
19. Vermiculita, PB <200malhas	7,3	100	100
	6,3	100	98
20. Magnetita Catalão, GO	8,2	100	99
	5,6	42	37

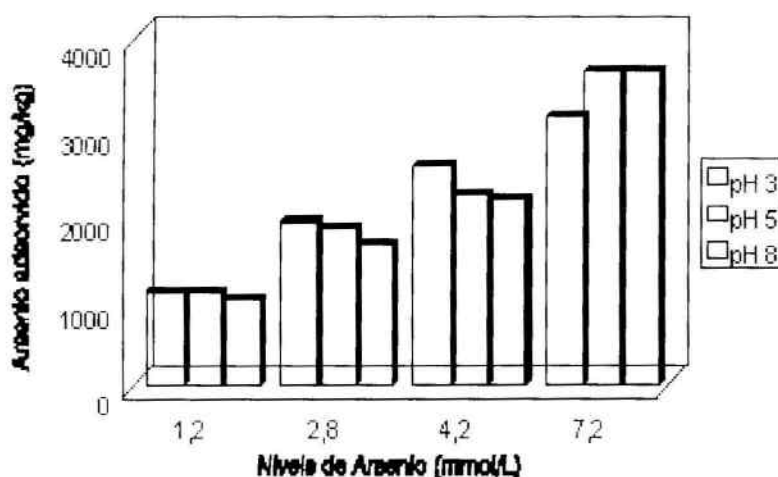


Figura 2 - Variação da adsorção de arsênio em função do pH, no sistema $CaCl_2$.

3.4. Efeito da composição eletrolítica

A Figura 3 mostra a sorção de As em argila (Latosolo vermelho-escuro) em dois sistemas eletrolíticos e forças iônicas distintas. Os resultados indicam que a presença de sulfato diminui 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.

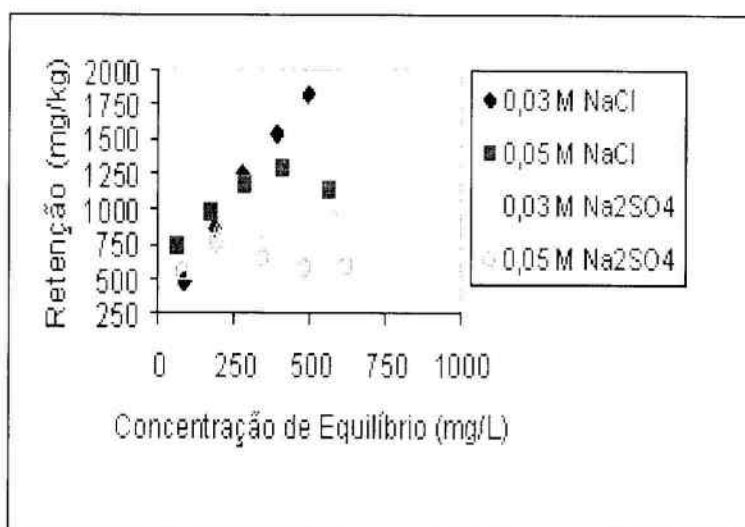


Figura 3. Retenção de As em Latossolo em diferentes sistemas eletrolíticos e forças iônicas

Os resultados na Figura 4 ilustram os mecanismos envolvidos na retenção do As na argila, em diferentes meios eletrolíticos. O potencial zeta é mais negativo na ordem $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{CaCl}_2$, refletindo o efeito do sulfato e do Ca na superfície mineral. Quando o sulfato está presente em solução, a troca de ligantes parece ocorrer a nível de sulfato e de arsenato concomitantemente, impedindo uma maior acumulo do arsenato. Na presença de Ca^{2+} , parece ocorrer a troca com protons, conferindo uma carga menos negativa à superfície da argila. Na faixa alcalina de pH, pode ocorrer a precipitação química do arsenato de cálcio, dependendo da razão molar Ca/As (Figura 2).

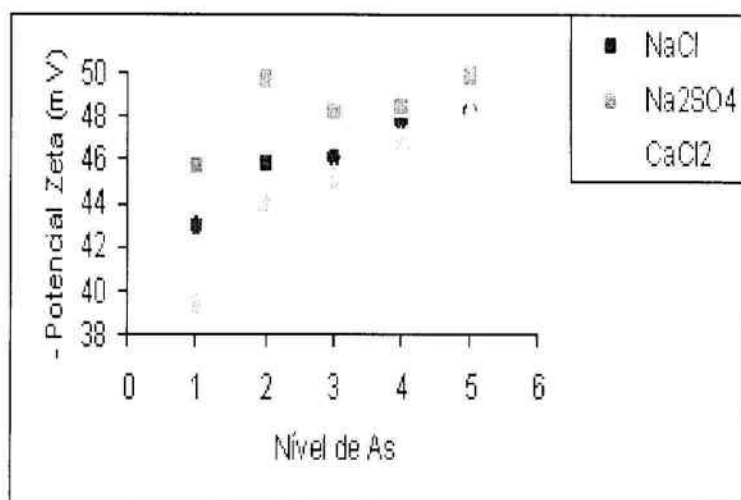


Figura 4 - Potencial zeta da argila após interação com níveis crescentes de As em diferentes meios eletrolíticos.

4. 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 ao pH de equilíbrio destes.

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

5. BIBLIOGRAFIA

- 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
- Dos Santos, A.J.A., Melamed, R. Imobilização de Metais Pesados em Sítios de Disposição de Rejeitos Mineralúrgicos. *Jornada de Iniciação Científica - Cetem.* 1998.
- 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.
- Evans, L.J. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.*, v.23, n.9, p.1046-1056, 1989.
- Fergusson, J.E. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects.* Pergamon Press, p.329-375, 1990.
- 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.
- 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.
- Trigueiro, F., Melamed, R. Aplicação de Rochas Fosfáticas em Solos de Disposição de Rejeitos. *Jornada de Iniciação Científica-Cetem.* 1997.