

# PROGRAMA: Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental



## Subprograma: Tecnologia Ambiental

## Efeito do pH e do Meio Eletrolítico na Retenção do Arsenato em Latossolo

Clarice Lima Amaral  
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Ricardo Melamed  
Orientador, Químico de Solos, Ph.D.

### RESUMO

Os mecanismos de retenção do As sugerem que não só o pH é fundamental no processo, mas também o caráter dos metais e ligantes que compõe a base eletrolítica do meio. Esse trabalho visou estudar as interações do pH e dos íons que compõe o eletrólito suporte na retenção de As em Latossolo. A retenção de As diminui com o aumento do pH, refletindo a adsorção competitiva do arsenato e grupos OH. Soluções contendo Ca tendem a favorecer a adsorção de As em ampla faixa de pH.

### 1. INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um elemento tóxico importante na indústria mineral, especialmente na exploração do ouro, devido à associação do ouro a minérios contendo arsênio. Nos minérios onde o ouro ocorre livre, os rejeitos se constituem dos próprios minerais naturais de arsênio, que, ao serem descartados para o meio ambiente, podem se decompor liberando arsênio para os solos e cursos d'água. Nos minérios refratários, o processamento do ouro resulta na produção de efluentes com elevada concentração de arsênio, que devem ser estabilizados antes de reciclados para o processo ou liberados para o meio ambiente. No entanto, após dispostos, a estabilidade dos rejeitos arseniosos pode ser alterada devido a variações nos parâmetros físico-químicos no sítio de disposição, tornando o arsênio solúvel (1).

O uso de revestimento de argilas com alta capacidade de retenção de arsênio é uma técnica interessante, que pode ser utilizada na imobilização do arsênio solubilizado (2). A retenção de arsênio pelas argilas ocorre devido à complexação de

superfície envolvendo troca de ligantes e nucleação (3). Os mecanismos de retenção sugerem que não só o pH é fundamental no processo, mas também o caráter dos metais e ligantes que compõe a base eletrolítica do meio (2, 3).

## 2. OBJETIVO

Este trabalho visa estudar as interações do pH e dos íons que compõe o eletrólito suporte na retenção de As em Latossolo.

## 3. METODOLOGIA

O solo utilizado foi o Latossolo Vermelho-Escuro da região de Paracatu, MG. A difração de raios X indicou que o solo é constituído de quartzo, gipsita, vermiculita e goethita.

Primeiramente o solo foi peneirado abaixo de 1,68 mm, sendo em seguida homogeneizado e quarteado, por meio de uma série de pilhas.

Os experimentos de retenção de As no solo foram conduzidos por sistema em batelada, utilizando-se tubos centrífugos com 4g de solo. As soluções contendo arsênio nas concentrações 1,2; 2,8; 4,2; 5,6 e 7,2 mmol/L foram preparadas a partir de reagentes Merck. O volume total de solução em cada unidade experimental foi de 40 mL, com eletrólito suporte e força iônica definidos, resultando numa razão sólido:líquido igual a 1:10.

Os experimentos foram conduzidos em três níveis diferentes de pH (pH 3, 5 e 8). O controle do pH foi feito pela adição de HCl ou KOH. Os eletrólitos utilizados foram KCl e CaCl<sub>2</sub>. As soluções dos eletrólitos foram preparadas mantendo-se a mesma força iônica (0,01 M).

Para a estimativa da retenção de As no solo, os tubos centrífugos foram agitados durante 6 horas e centrifugados durante 15 minutos a 2500 rpm. O líquido sobrenadante foi separado e filtrado, através de papel milipore de 0,45 µm, e posteriormente analisado quimicamente via espectrofotometria de absorção atômica. A retenção de As foi calculada da diferença entre a concentração inicial e a final.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o efeito do pH na retenção de arsênio, quando o CaCl<sub>2</sub> foi utilizado como meio eletrolítico. Observa-se que, com exceção do nível mais alto, a adsorção de As diminui com o aumento do pH, refletindo o caráter competitivo entre os grupos OH<sup>-</sup> e o arsenato.

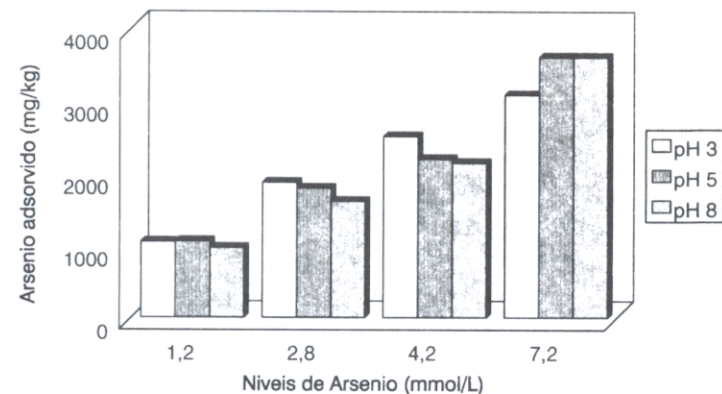


Figura 1 - Variação da adsorção de arsênio em função do pH, no sistema CaCl<sub>2</sub>

A equação 1 representa o mecanismo de troca de ligantes entre o grupo OH<sup>-</sup> com o arsenato:



onde Me representa o metal componente da superfície do solo.

No entanto, no nível mais alto de As, a retenção aumenta com o pH. Os campos de estabilidade (Figura 2) (4) mostram que o arsenato de cálcio é estável numa faixa de pH relativamente ampla (pH 5 a 14, aproximadamente) quando a razão As/Ca é igual à unidade. À medida que a razão As/Ca diminui, o arsenato de cálcio só se forma a valores de pH mais elevados.

Portanto, esse desaparecimento do As (Figura 1) com o aumento do pH, no nível mais alto de As, é atribuído à precipitação química do arsenato de cálcio ( $K_s = 10^{-18,2}$ ), resultando numa menor quantidade de As em solução.

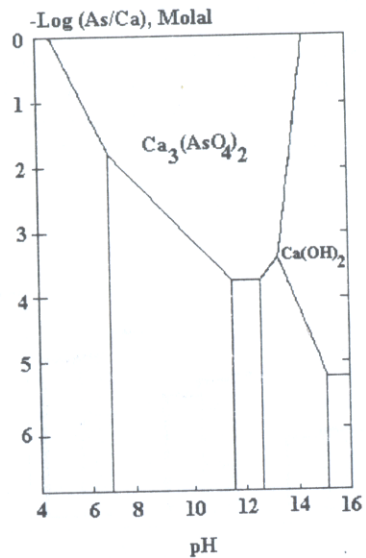


Figura 2 - Campos de estabilidade de As no sistema cálcio-arsenato-água

As isotermas de adsorção (Figuras 3 e 4) indicam que a retenção de As foi mais alta quando o meio eletrolítico utilizado foi o  $\text{CaCl}_2$ , do que quando o meio eletrolítico utilizado foi  $\text{KCl}$ . Esse efeito pode ser observado tanto a pH 3 (Figura 3) quanto em pH 5 (Figura 4).

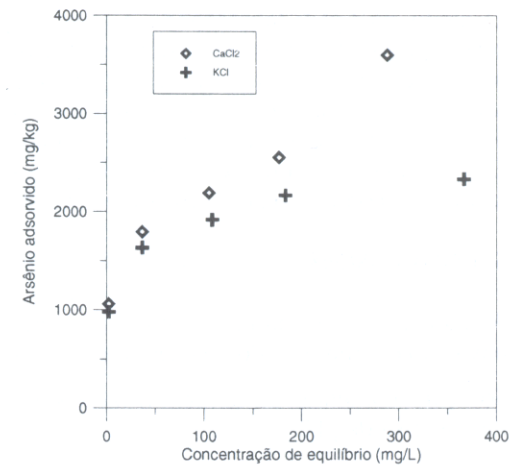


Figura 3 - Isotermas de adsorção de arsênio a pH 3, em dois sistemas eletrolíticos.

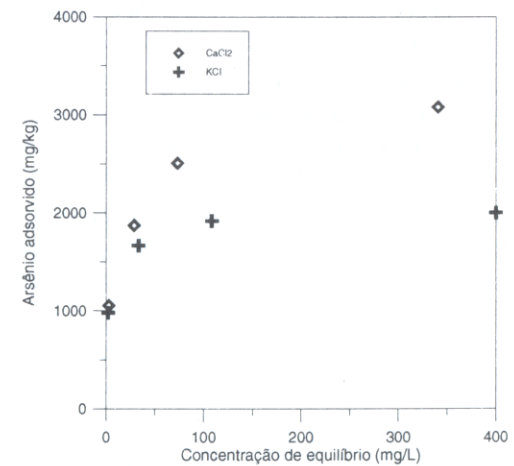


Figura 4 - Isotermas de adsorção de arsênio a pH 5, em dois sistemas eletrolíticos

O efeito do  $\text{CaCl}_2$  favorecendo a retenção de As é atribuído à presença do Ca no eletrólito suporte. O fato do  $\text{CaCl}_2$  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  $\text{Ca}^{2+}$  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).