

Uma reextração seletiva entre Au e Cu não foi totalmente alcançada em nenhuma das condições de reextração utilizadas. O melhor resultado para reextração do ouro foi alcançado com uma solução 1M de NaCl a 80°C em um único estágio, recuperando apenas cerca de 15% do ouro contido no orgânico carregado.

PESQUISA FUTURA

Verificar a eficiência do extratante LIX 79^s desenvolvido recentemente pela Henkel, que é específico para o ouro.

Estudar a possibilidade de aplicar a flotação iônica para recuperação do ouro da solução amoniacal de tiosulfato.

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pelo apoio material, e ao PIBIC/CNPq pelo suporte financeiro.

BIBLIOGRAFIA

1. GUPTA C.K. E MUKHERJEE, T.K., Hydrometallurgy in Extraction Processes, II, CRC Press, 1990.
2. LI, J., ET AL., The Ammoniacal Tiosulfate System for Precious Metal Recovery, Proceedings of the XIX International Mineral Processing Congress, Precious Metals Processing and Mineral Waste and the Environment, 4, SME, Colorado, 1995, pp. 37-42.
3. MARSDEN, J. E HOUSE, I., The Chemistry of Gold Extraction, Ellis Horwood Ltd, 1992.
4. RIVEIROS, P.A., Studies on the Solvent Extraction of Gold from Cyanide Media, *Hydrometallurgy*, 24, 1990, pp.135-156.
5. KORDOSKY, G.A., et al., New Solid and Liquid Ion Exchange Extractants for Gold, XVIII Internacional Mineral Processing Congress, Sydney, 1993, pp.1195-1203.

Imobilização de Metais Pesados pela Adição de Rochas Fosfáticas em Sítios de Disposição de Rejeitos Mínero-Metalúrgicos

Aleksandre J. Abdalla dos Santos

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Ricardo Melamed

Orientador, Químico de Solos, Ph.D.

RESUMO

Os efeitos da adição de concentrados fosfáticos naturais a latossolo como tratamento para imobilização de Cu, Cd e Pb foram estudados. Os resultados mostram que a aplicação de rochas fosfáticas aumenta o pH do sistema, constituindo-se numa tecnologia potencial para neutralização da água intersticial no caso de drenagem ácida de minas. O aumento do pH do sistema, por sua vez, induz o aumento na sorção de Cu, Cd e Pb, retardando o transporte desses metais pesados. No caso do Pb, o efeito da rocha fosfática na estabilização ocorre numa ampla faixa de pH, sendo que, na faixa ácida, a precipitação química do fosfato de chumbo é o principal mecanismo de imobilização.

1. INTRODUÇÃO

Uma vez depositados, complexos de metais pesados podem se dissolver e migrar através dos solos e atingir os lençóis freáticos, contaminando a água subterrânea. Esta é uma ameaça ao meio ambiente que há muito vem preocupando a comunidade científica (1). Portanto, ênfase vem sendo dada a tecnologias que promovam a imobilização ou estabilização de metais pesados em sítios de disposição de rejeitos mínero-metalúrgicos.

Uma dessas tecnologias consiste na aplicação de rochas fosfáticas em solos de disposição de rejeitos com o intuito de aumentar a capacidade natural dos solos quanto à retenção dos metais em sua superfície mineral ativa. (2)

Neste trabalho foram estudados os efeitos do tratamento de latossolo com os concentrados fosfáticos de rochas naturais de Tapira e da Arafétil, na cinética de imobilização de Cu, Cd e Pb.

2. OBJETIVO

Estudar os efeitos da aplicação de concentrados fosfáticos a latossolo na imobilização de Cu, Cd e Pb, sob diferentes níveis de pH, bem como os mecanismos de imobilização de cada metal.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Estudos de Adsorção

Foram realizados ensaios de sorção, em batelada, nos concentrados fosfáticos isolados (não misturados) de Tapira e da Arafétil, assim como nos Latossolos de Rio Preto-RJ e Paracatu-MG. Utilizou-se como eletrólito uma solução 0,01 M de $KClO_4$, mantendo-se uma razão sólido/líquido de 1:10. A adição dos metais foi feita a partir de soluções 3,019 mM de Cu, Cd e Pb. Diferentes níveis de concentração de metais pesados foram utilizados tomando-se volumes variados das soluções. As variações de pH foram alcançadas mediante a utilização de volumes variados de soluções 1 M e/ou 0,1 M de HCl e 0,1 M de KOH.

3.2 Estudo cinético de retenção de Cd e Cu

Os estudos de cinética foram realizados em regime de batelada, em tubos de ensaio, mantendo-se uma razão entre fases sólida e líquida de 1:4.

O Latossolo Paracatu foi utilizado para a simulação do solo de disposição, sendo que para a adição de fosfatos utilizou-se dois concentrados fosfáticos de rochas naturais: Tapira e FCA-Arafétil.

Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução 0,01 M de K_2SO_4 (27,4 mL) e para a adição do metal pesado foram utilizadas soluções de $CdSO_4$ ou $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (5,6 mL), ambas na concentração 6,038 mM. HCl na concentração de 0,1 N foi utilizado para a acidulação do meio (7,0 mL).

Numa primeira fase, realizou-se a pesquisa no solo sem a adição do fosfato (10,0 g de latossolo) assim como no fosfato isoladamente (10,0 g de concentrado fosfático). Numa segunda etapa, promoveu-se a pesquisa em solo tratado com as rochas fosfáticas (6,0 g de latossolo + 4,0 g de concentrado fosfático).

Uma vez preparadas como descritas acima, as lixívias foram submetidas ao agitador mecânico em séries, consistindo de diferentes tempos de agitação, ilustrados nas tabelas abaixo:

Material Isolado

Série	Tempo de Agitação
1	5 minutos
2	15 minutos
3	30 minutos
4	1 hora
5	24 horas

Solo + rocha fosfática

Série	Tempo de Agitação
1	15 minutos
2	30 minutos
3	1 hora
4	6 horas
5	14 horas
6	24 horas
7	48 horas

OBS.: velocidade de agitação de 220 ciclos/min.

Imediatamente após cada tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas durante 10 minutos a 2000 rpm, e em seguida filtradas. As fases líquidas foram analisadas quanto à concentração dos metais pesados em questão, assim como de Ca e P, tendo-se porém, primeiramente determinado o pH de cada uma das amostras.

Todos os ensaios realizados foram acompanhados de um "ensaio em branco" que recebeu os mesmos tratamentos dados às amostras, diferindo apenas por não receber a solução de metal pesado.

3.3 Estudo de imobilização de Pb

Os ensaios de imobilização de Pb foram realizados em batelada utilizando-se como eletrólito uma solução de KCl 0,01 M (35,0 mL) e uma solução de $PbNO_3$ (5,0 mL) para adição de metal ao meio reacional. A fase sólida constituiu-se dos concentrados fosfáticos e do Latossolo Paracatu (4,0 g), aqui pesquisados em separado.

Em uma segunda série de ensaios promoveu-se a acidulação do meio com HCl 0,1 M (5,0 mL), tendo-se adicionado a mesma quantidade de Pb e avolumado-se com o eletrólito (30,0 mL de KCl 0,01 M).

Os testes realizados foram sempre acompanhados por "ensaios em branco", onde a única diferença era a não adição de Pb ao sistema reacional.

Todos os tubos foram levados à agitação a 220 ciclos/s durante 24 horas em agitador mecânico. Em seguida foram centrifugados (2000 rpm por 10

minutos) e levados a filtração. Determinou-se o pH das fases sobrenadantes e nas mesmas procedeu-se a determinação dos teores de Pb, Ca e P.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram que a sorção de Cu e Pb nos latossolos é favorecida na medida em que o pH se eleva.

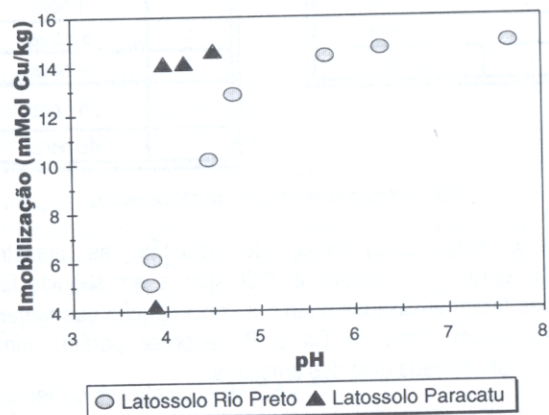


Figura 1 - Imobilização de Cu em função do pH nos Latossolos

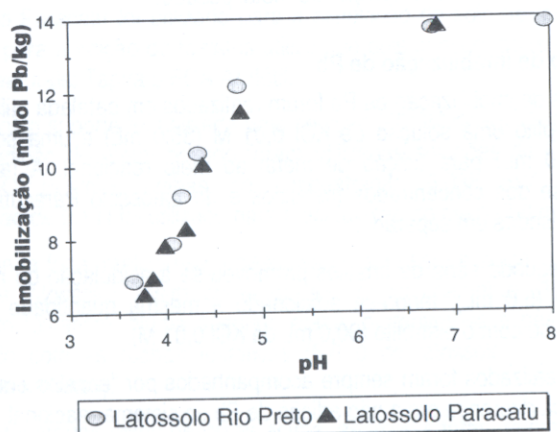


Figura 2 - Imobilização de Pb em função do pH nos Latossolos

Primeiramente, observa-se que os dois solos estudados, assim como o Cu e o Pb, apresentam potenciais de adsorção semelhantes.

O comportamento mostrado nas Figuras 1 e 2 pode ser visto como o reflexo da adsorção competitiva à superfície dos minerais do latossolo, entre prótons e a espécie catiônica hidrolizada do metal.

Observa-se, também, que a região onde a imobilização atinge seu ápice é na faixa de pH de 5,5 a 6,5. Este fenômeno é atribuído à menor solubilidade dos minerais formados pelos metais, uma vez que tenham reagido com o solo, o que é confirmado pelas pesquisas de Sauv e et al. (5) com rela ao ao Pb.

4.1 Estudos cinéticos de adsor o de Cu e Cd

Nestes ensaios pôde-se observar que a capacidade dos concentrados fosfáticos em promover altera oes na superfície do solo ocasionaram um aumento significativo nos níveis de imobiliza o dos metais quando estes foram misturados ao latossolo (Figuras 3, 4, e 5). Deve-se, no entanto, mencionar que a capacidade que estes mesmos concentrados fosfáticos possuem de neutralizar parcialmente a acidez do meio   fator determinante no nível da imobiliza o. Quanto maior for a capacidade de neutraliza o do concentrado fosfático, tanto maior será a imobiliza o do metal. Isto vem, mais uma vez, convergir para o fato de que um pH mais básico favorece a imobiliza o de metais pesados no solo, como já evidenciado anteriormente neste estudo.

O  nico caso onde se observou comportamento adverso frente a adi o de fosfato foi no estudo da imobiliza o do cádmio com o concentrado fosfático FCA-Arafétil (Figura 6). Neste caso em particular, pode-se notar que, apesar do concentrado fosfático FCA-Arafétil apresentar melhor imobiliza o do Cd que o latossolo, quando da realiza o da mistura, o nível da imobiliza o deste metal foi menor do que no latossolo puro em contraste aos resultados observados para o Cu. (Figura 4)

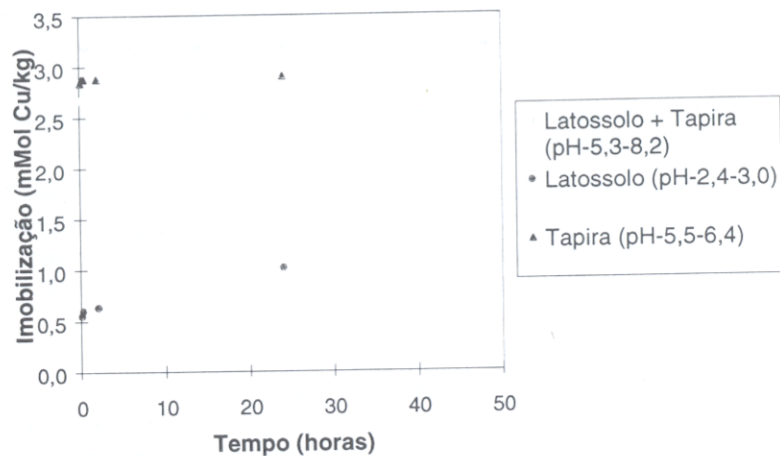


Figura 3 - Cinética de Imobilização de Cu em Latossolo, Concentrado Fosfático Tapira e na mistura Latossolo-Tapira

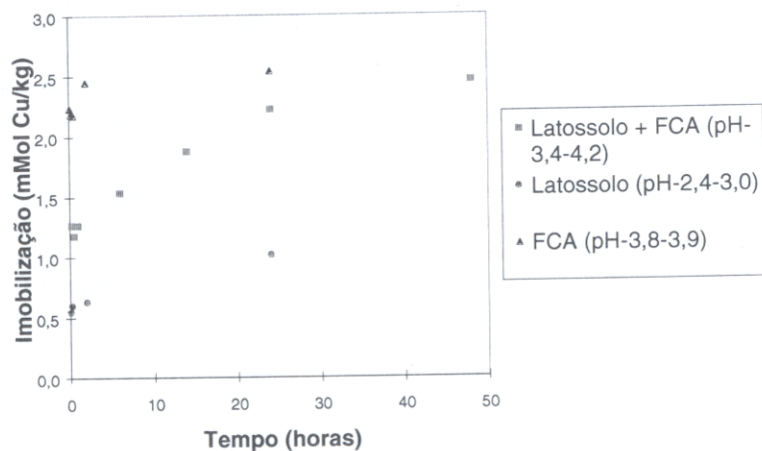


Figura 4 - Cinética de Imobilização de Cu em Latossolo, no Concentrado Fosfático FCA-Arafértil e na mistura Latossolo-FCA-Arafértil

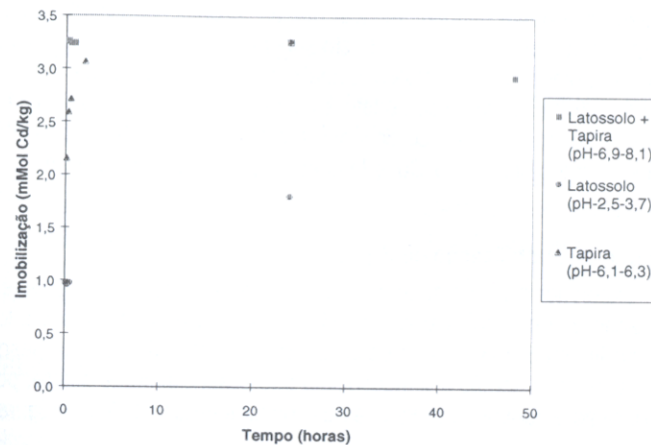


Figura 5 - Cinética de Imobilização de Cd no Latossolo, no Concentrado Fosfático Tapira e na mistura Latossolo-Tapira

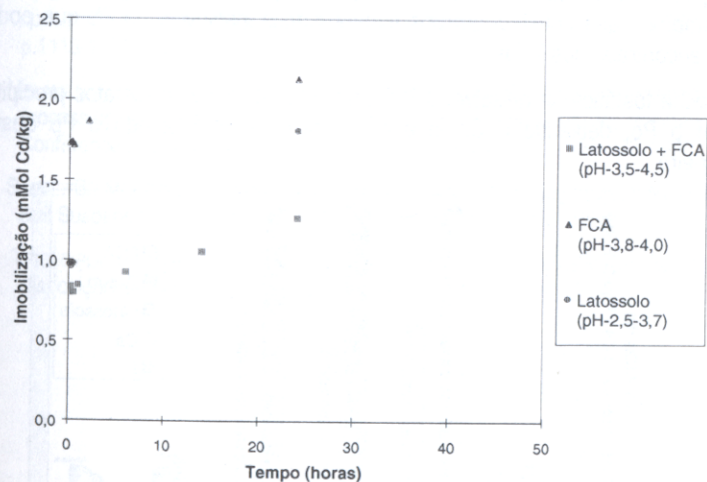


Figura 6 - Cinética de Imobilização de Cd no Latossolo, no Concentrado Fosfático FCA-Arafértil e na mistura Latossolo-FCA-Arafértil

Deste estudo pôde-se também verificar que as reações envolvendo o Cu são mais rápidas do que no caso do Cd. Isto sugere que o Cd seja mais móvel do que o Cu e, fazendo-se um raciocínio análogo ao apresentado por Trigueiro e Melamed (1997) (6), atribui-se tal fato à diferença entre o raio destes cátions hidratados. Sendo o raio iônico do Cd^{2+} hidratado maior que o raio do Cu^{2+} hidratado, a imobilização do Cu é favorecida pelo mecanismo de adsorção. (3, 6)

4.2 Estudo de imobilização de Pb

Esses experimentos constataram que o mecanismo predominante na imobilização do Pb na faixa ácida de pH é a precipitação química sob a forma de piromorfita mediante prévia dissolução da rocha fosfática (3). Na pesquisa com o latossolo, a sorção é o mecanismo que essencialmente ocorre, porém a imobilização é bem mais baixa que nos concentrados fosfáticos. (Figura 7)

Pode ser notado que onde a imobilização do Pb é alta, a concentração final de Ca em solução também é elevada e a concentração final de P é bastante baixa, chegando mesmo a ser nula. Isto converge com o mecanismo proposto de imobilização do Pb através da precipitação sob a forma de piromorfita, que constitui um dos minerais mais insolúveis de Pb que pode ser encontrado nos solos.

A rocha fosfática se dissolve, o P liberado sob a forma de fosfatos precipita com o Pb, deixando o Ca livre em solução e imobilizando o Pb desta maneira.

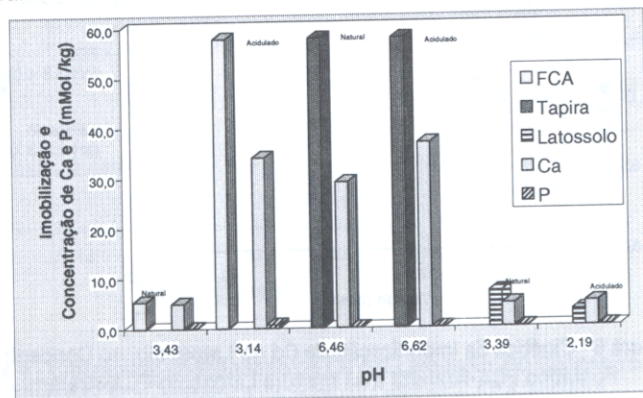


Figura 7 - Imobilização do Pb em função do pH no diversos materiais

5. CONCLUSÕES

A aplicação de rochas fosfáticas propicia:

- aumento do pH do sistema, constituindo-se numa tecnologia potencial para neutralização da drenagem ácida de minas.
- induz o aumento na sorção de Cu, Cd e Pb, retardando o transporte desses metais pesados. No caso do Pb, o efeito da rocha fosfática na estabilização ocorre numa ampla faixa de pH, sendo que, na faixa ácida, a precipitação química do fosfato de chumbo é o principal mecanismo de imobilização.

6. BIBLIOGRAFIA

- 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.
- 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., 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.
- SAUVÉ, S., MCBRIDE, M., HENDERSHOT, W. Lead Phosphate Solubility in Water and Soil Suspensions. Environ. Sci. Technol. V.32, n.3, p.388-393, 1998.
- TRIGUEIRO, F., MELAMED, R. Aplicação de Rochas Fosfáticas em Solos de Disposição de Rejeitos. Jornada de Iniciação Científica-Cetem.1997.