

# APLICAÇÃO DE ROCHAS FOSFÁTICAS NA IMOBILIZAÇÃO DE METAIS PESADOS DE REJEITO METALÚRGICO: LIXIVIAÇÃO EM COLUNAS SATURADAS

**Aleksandre J. Abdalla dos Santos**  
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

**Ricardo Melamed**  
Orientador, Químico de Solos, PhD.

## RESUMO

*O efeito da aplicação de rochas fosfáticas em sítios de disposição de rejeitos minero-metalúrgicos visando a imobilização de metais pesados foi estudada através de ensaios em batelada com o Cu e o Cd. Simulando-se o regime de lixiviação natural através de resíduo de uma indústria metalúrgica contendo Cr, Ni, Cu, Fe e Zn, foi*

*avaliada a eficiência, sob condições saturadas, desta tecnologia. Monitorando-se outros parâmetros em paralelo aos teores dos metais pesados nas soluções resultantes das lixívias, tais como o pH e os teores de Ca e P, procurou-se elucidar os mecanismos de imobilização.*

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, tempos em que se busca o desenvolvimento sustentável, os sistemas de gestão ambiental ganham gradativamente posição de destaque. Os diversos ramos e setores industriais vêm concentrando esforços no sentido de otimizar processos e desenvolver tecnologias capazes de minimizar ou mesmo eliminar os impactos causados ao meio ambiente por suas atividades.

Os metais pesados, tais como Cu, Cd, Cr, Zn, Fe, Ni, uma vez depositados ao solo, podem migrar através destes, atingindo reservas hídricas subterrâneas, contaminando-as. Esta ameaça, que há muito preocupa a comunidade científica, desperta hoje a atenção de toda a sociedade, devido às previsões sobre o esgotamento mundial dos mananciais de água potável, provocado pelas diversas formas de poluição (1).

Sendo assim, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias capazes de imobilizar metais pesados em sítios de disposição de rejeitos minero-metalúrgicos tornou-se foco de destacada importância no que diz respeito à preparação adequada destes sítios de disposição, uma vez que objetiva a preservação de lençóis freáticos (2).

A aplicação de concentrados fosfáticos de rochas naturais aos solos, visando o aumento da capacidade natural destes quanto à retenção de metais pesados em sua superfície mineral ativa é uma alternativa. Tendo-se em vista os resultados positivos alcançados em estudos realizados com o Cu e o Pb (3, 4, 5), procurou-se investigar a aplicabilidade deste método de tratamento para casos de altos níveis de contaminação com Cu e Cd através de estudos em batelada. Estes mesmos resultados positivos também forneceram incentivo à pesquisa da eficiência desta tecnologia na lixiviação de rejeitos, contendo Cr, Ni, Cu, Fe e Zn em ensaios de colunas saturadas.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência na retenção de metais pesados (Cu, Fe, Cd, Cr, Ni e Zn) em sítios de disposição de rejeitos minero-metalúrgicos, utilizando-se Latossolo tratado com rochas fosfáticas naturais. Procurou-se também investigar a influência dos métodos de aplicação destas rochas fosfáticas e elucidar os mecanismos que regem as imobilizações.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Ensaios de Sorção em Batelada—Cu e Cd

Tubos de ensaio foram utilizados nos ensaios de sorção no latossolo de Paracatu-MG (5,0 g) e numa mistura de 3 g de latossolo + 2 g de concentrado fosfático FCA-Arafértil (-325#). O eletrólito suporte utilizado foi uma solução 0,1M de  $K_2SO_4$ , mantendo-se a razão sólido-líquido igual a 1:4. A fim de se obter cinco diferentes níveis do metal em solução ( $Cu^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$ ), utilizou-se volumes de 0,5; 2,0; 4,0; 10,0 e 20,0 mL de uma solução 0,1102M de  $CuSO_4$  ou  $CdSO_4$ . Não foi realizado ajuste de pH, tendo-se conduzido os ensaios no pH natural do sistema.

Os tubos de ensaio contendo as lixívias foram agitados a 220 ciclos/min, durante 24 horas. Imediatamente após cessada a agitação, os tubos foram centrifugados por 10 minutos a 2000 rpm, as lixívias foram filtradas e o pH de cada uma das amostras determinado. Os níveis de Ca e P e os teores de  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$  remanescentes em solução foram determinados por ICP-AES e por espectrometria de absorção atômica, respectivamente.

### 3.2. Ensaio de Lixiviação em Colunas Saturadas –Cr, Ni, Cu, Fe e Zn

Utilizando-se colunas acrílicas preparou-se três sistemas de lixiviação sob condições saturadas.

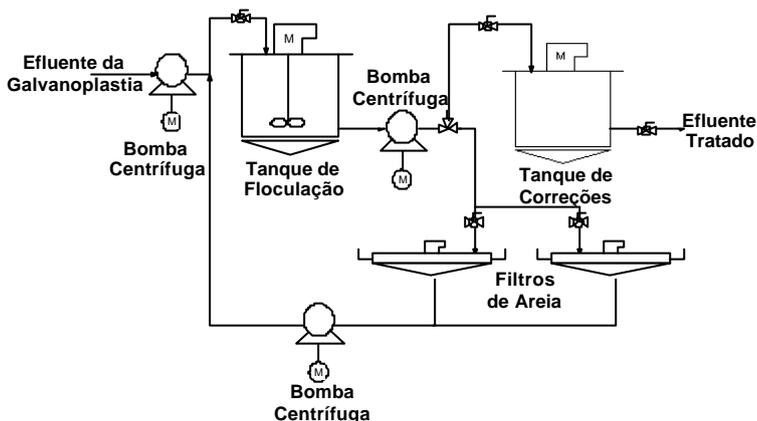
O rejeito proveniente do sistema de tratamento de efluentes do processo de galvanoplastia da Metalúrgica Moldenox foi utilizado como substrato. Uma solução 0,005M de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  foi usada como lixiviante.

A primeira coluna foi preparada, preenchendo-a apenas com 200 g do rejeito. A segunda recebeu 100 g do concentrado de rocha fosfática FCA da Arafertil, sobre a qual foram depositados as 200 g do rejeito. A terceira coluna foi preenchida com uma mistura, devidamente homogeneizada, composta por 100 g do concentrado fosfático FCA da Arafertil (-325#) e as 200 g do rejeito da Metalúrgica Moldenox.

A lixiviação foi então conduzida monitorando-se os volumes percolados através das colunas e os tempos necessários a passagem de tais volumes. Vale ressaltar que não foi feito ajuste de pH, sendo que a lixiviação foi conduzida sob o pH natural do sistema. Periodicamente foram amostradas alíquotas de 20 mL e encaminhados para determinação dos teores de Ca, P, Cd, Cu, Cr, Ni e Zn, e o pH da solução.

### 3.3. Rejeito

O rejeito utilizado nos ensaios em colunas foi coletado junto à Metalúrgica Moldenox, que gentilmente forneceu uma amostra do lodo resultante do sistema de tratamento dos efluentes oriundos da galvanoplastia. Este sistema de tratamento pode sucintamente ser representado e descrito como se segue:



**Figura 1 - Sistema de Tratamento do Efluente da Galvanoplastia da Metalúrgica Moldenox**

- 1) O efluente a ser tratado provém dos “banhos metálicos” e dos “banhos ácidos” do processo de galvanoplastia, sendo seus principais contaminantes Cr, Ni, Cu e Zn.
- 2) No tanque de floculação, primeiramente, leva-se o pH a faixa de 1 a 2, com Ácido Sulfúrico, para que o Cr, então hexavalente, seja reduzido à forma trivalente. A seguir adiciona-se um agente floculante e eleva-se o pH do meio com Soda Cáustica, a fim de que todos os metais sejam precipitados sob a forma de hidróxidos.
- 3) Após aguardar tempo suficiente para que a floculação se dê por completa e os flocos formados decantem, o sobrenadante é então

levado a um tanque para que sejam efetuadas correções finais (pH por exemplo) e posteriormente é descartado.

- 4) O lodo formado na etapa de floculação é transferido para dois outros tanques, munidos com sistema de filtração com areia, ambos com a função de retirar o líquido ainda retido nos flocos.
- 5) A fase líquida assim retirada é recirculada ao tanque de floculação.
- 6) A massa sólida depositada sobre a areia, por sua vez, é coletada e destinada a uma olaria, onde irá servir de carga. Esta massa constitui-se no rejeito utilizado durante as pesquisas deste projeto.

A composição do rejeito (-14#) caracteriza-se de acordo com a seguinte tabela:

**Tabela 1 - Composição do Rejeito do Sistema de Tratamento de Efluentes do Processo de Galvanoplastia da Metalúrgica Moldenox (Isento de Umidade)**

	Fe (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cr (%)	Ni (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
CAF Química	200	<LD	8100	1150	4,4	2,167	79

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Ensaio de Sorção em Batelada - Cu e Cd

A eficiência da rocha fosfática na imobilização do Cu pode ser constatada pela Figura 2. Observa-se que o pH de equilíbrio, quando utilizada a rocha fosfática, é relativamente mais alto, evidenciando que, o aumento do potencial de retenção de Cu pode ser atribuído ao efeito da rocha fosfática em aumentar o pH do sistema.

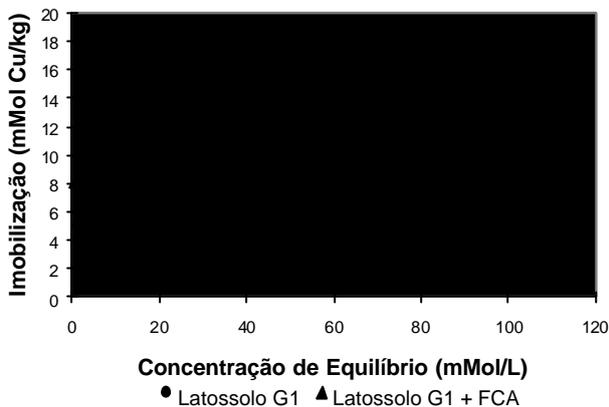


Figura 2 - Ensaio de Sorção com Cu em Batelada. Os rótulos junto aos pontos correspondem ao pH do sistema

A diminuição do pH do sistema, a medida que a retenção do Cu aumenta, é atribuída à troca dos íons Cu com os íons hidrônio da superfície ativa dos minerais (2). Pode-se, portanto, dizer que a retenção do Cu nestas superfícies minerais se dá via troca catiônica.

No caso do Cd, para um mesmo nível inicial, a rocha fosfática também foi bastante eficiente no aumento da retenção (Tabela 2).

Essa eficiência pode ser atribuída ao aumento do pH do sistema provocado pela adição da rocha fosfática (Tabela 2).

Tabela 2 - Efeito da rocha fosfática na retenção de Cd

	SORÇÃO (mmol/kg)	pH
Latossolo + FCA	2,3	6,5
Latossolo	0,3	4,8

#### 4.2. Ensaio de Imobilização em Colunas Saturadas – Cr, Ni, Cu, Fe e Zn

Observa-se (Figura 3) a grande eficiência da rocha fosfática na contenção do fluxo em coluna, o que se constitui numa barreira física, além de química, para a migração de metais pesados. O método de aplicação da rocha fosfática na coluna foi muito importante como barreira física, sendo que a utilização do fosfato na base do rejeito foi mais eficiente na contenção do fluxo. Observa-se, também no sistema de colunas, o aumento do pH devido à aplicação da rocha fosfática. Os resultados das análises de metais ( a seguir) mostram que o tratamento com fosfato na base do rejeito foi o mais eficiente na retenção.

#### **Figura 3 - Efeito da Rocha Fosfática no Volume Percolado em Colunas Saturadas**

O fato da coluna com fosfato à base do rejeito apresentar melhor performance como barreira física é facilmente compreendido quando observa-se que o volume de saturação desta coluna é o mais elevado em relação às outras duas, sendo o menor aquele pertencente à mistura do rejeito com o concentrado fosfático (Tabela 3).

Tabela 3 - Volumes de Saturação das Colunas

Lixiviação	Volume de Saturação (mL)
Controle	65,22
Fosfato Misturado	56,00
Fosfato na Base	89,71

Através das figuras 4 e 5 observa-se a eficiência da utilização de concentrado de rocha fosfática natural na imobilização de Ni e Cr de rejeito metalúrgico, e ainda a influência da forma de aplicação do concentrado fosfático nesta imobilização.

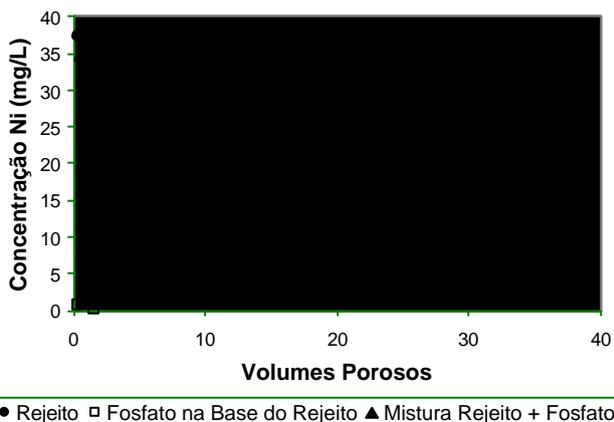
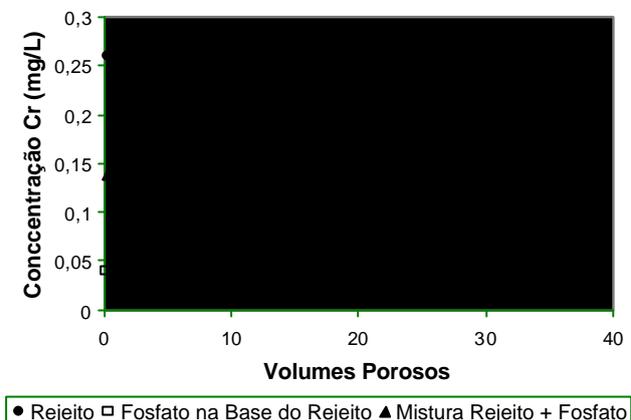


Figura 4 - Efeito da Aplicação da Rocha Fosfática na Lixiviação em Coluna Saturada de Rejeito Metalúrgico Contaminado com Ni



**Figura 5 - Efeito da Aplicação da Rocha Fosfática na Lixiviação em Coluna Saturada de Rejeito Metalúrgico Contaminado com Cr**

No início da lixiviação, tanto na coluna preenchida somente com rejeito como na coluna preenchida com a mistura de rejeito e concentrado fosfático, as concentrações de Ni e Cr determinadas no efluente são elevadas e, à medida que a lixiviação se processa, essas concentrações decrescem. Observa-se porém que, na coluna onde o concentrado fosfático fora disposto à base do rejeito, a concentração de metal no início da lixiviação é bastante reduzida e, eleva-se lentamente, tendendo a igualar-se às concentrações observadas nas outras duas colunas.

Embora menos evidentes, os teores de Zn e de Fe, dada a maior dispersão dos resultados, seguem as mesmas tendências (Figuras 6 e 7).

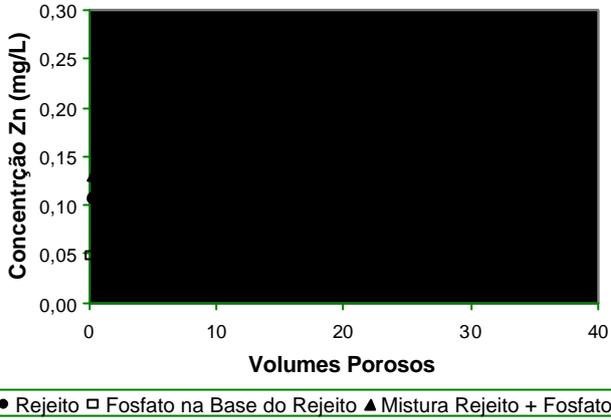


Figura 6 - Efeito da Aplicação da Rocha Fosfática na Lixiviação em Coluna Saturada de Rejeito Metalúrgico Contaminado com Zn

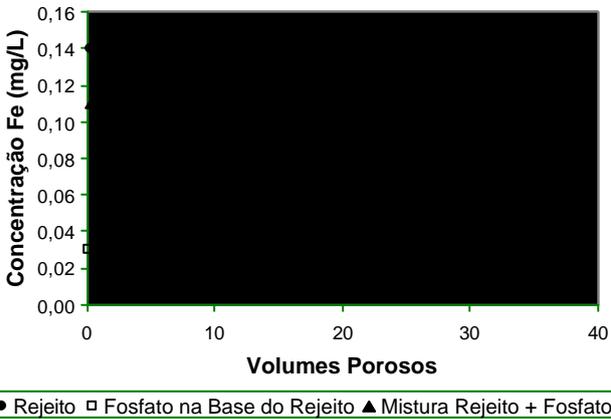


Figura 7 - Efeito da Aplicação da Rocha Fosfática na Lixiviação em Coluna Saturada de Rejeito Metalúrgico Contaminado com Fe

A Tabela 4 é uma compilação dos resultados obtidos nas colunas de lixiviação. Ressalta-se que esses resultados referem-se a uma lixiviação total com 600 mL de eletrólito.

**Tabela 4. Efeito do tratamento com rocha fosfática na MASSA TOTAL de metais pesados lixiviados das colunas de rejeito após 600 mL de volume percolado.**

		CONCENTRAÇÃO					
		mg					
Coluna de rejeito (200 g)	Ni	Cr	Cu	Zn	Fe		
	4340	8800	1620	240	40		
Lixiviação						Tempo	
						horas	
Controle	20,3	0,1	<DL	0,06	0,04	40,5	
Fosfato Misturado	20,8	0,07	<DL	0,08	0,04	16,3	
Fosfato na Base	6,9	0,03	<DL	0,08	0,04	75,0	

A Tabela 4 indica a alta eficiência da rocha fosfática na imobilização de Ni, uma certa eficiência na imobilização de Cr. A baixa mobilidade geral do Cu. Nos casos do Zn e do Fe, o concentrado fosfático não apresenta eficiência com relação a massa total de metal lixiviado do rejeito.

## 5. CONCLUSÕES

A tecnologia proposta apresenta-se como uma alternativa no tratamento passivo de rejeitos minero-metalúrgicos para retenção de metais pesados específicos, para a prevenção da contaminação de lençóis freáticos.

Um importante mecanismo de imobilização é o efeito da rocha fosfática no pH do sistema.

Ressalta-se ainda a eficiência da aplicação de rocha fosfática na hidráulica dos sistema, com contenção do fluxo descendente.

O método de aplicação da rocha fosfática é importante na eficiência de retenção.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) FERGUSON, 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) Dos Santos, A.J.A., Melamed, R. "Imobilização de Metais Pesados em Sítios de Disposição de Rejeitos Minero-Metalúrgicos." Jornada de Iniciação Científica - Cetem. 1998.
- 4) 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.
- 5) Trigueiro, F., Melamed, R. "Aplicação de Rochas Fosfáticas em Solos de Disposição de Rejeitos." Jornada de Iniciação Científica-Cetem.1997.
- 6) 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.